

УДК 66.081.6, 66.021.3, 66.066

ПЕРСПЕКТИВА ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ РЕКУПЕРАЦИИ КСЕНОНА ИЗ СБРОСНЫХ МЕДИЦИНСКИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

© 2023 г. В. В. Жмакин^а, С. Ю. Маркова^а, В. В. Тепляков^а, М. Г. Шалыгин^а, *

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mshalygin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 23.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Настоящая работа посвящена оценке коэффициентов проницаемости ксенона для широкого круга полимерных мембранных материалов, а также первичной экспериментальной проверке результатов расчета для материалов, используемых при производстве газоразделительных мембран. Акцент сделан на решении задачи разделения смеси O_2/Xe , как базы ксенон-содержащих сбросных медицинских газовых смесей, из которых возможно проводить рекуперацию ксенона для его повторного использования. Оценка коэффициентов проницаемости ксенона проведена с использованием корреляционного подхода, связывающего молекулярные свойства газа с газопроницаемостью, и доступных литературных данных по проницаемости различных газов. Полученные результаты позволяют выделить на диаграмме Робсона для пары газов O_2/Xe две основные группы мембранных полимеров: ксенон-селективные (каучуки на основе полисилоксанов и высокопроницаемые функциональные полиацетилены) и кислород-селективные (полиимиды, полимеры с внутренней микропористостью, перфторированные полимеры). Экспериментально исследованы: промышленная композиционная мембрана МДК с селективным слоем из силоксанового сополимера, лабораторные композиционные мембраны на основе ПСФ и ПВТМС. Полученные данные демонстрируют удовлетворительную сходимость экспериментальных величин с оценочными. На основании полученных результатов для рекуперации ксенона может быть рекомендована мембрана МДК как ксенон-селективная.

Ключевые слова: полимерные мембраны, мембранное разделение газов, ксенон

DOI: 10.31857/S2218117223020086, **EDN:** HZXUGL

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие потребности мирового рынка ксенона растут со значительным опережением темпов роста его получения [1], что стимулирует развитие технологий безопасного рецикла этого ценного компонента. Основным источником ксенона является фракция жидкого кислорода, получаемая при разделении воздуха криогенным методом. Активно развиваются исследования, направленные на разработку процессов разделения ксенон-криптоновых смесей с использованием различных сорбентов [2–4]. Для получения ксенона из таких источников как природный газ и попутный нефтяной газ предлагается использование различных способов сжигания ксенона (понижение температуры, повышение давления) для последующего извлечения, в том числе низкотемпературная ректификация [5], а также сочетание газогидратной кристаллизации с мембранным разделением [6]. Применяется также сочетание различных приемов и методов раз-

деления — создание термобарических условий для образования концентратов газовых гидратов углеводородов и ксенона с их дальнейшим разложением с образованием концентрата ксенона [7], каталитическое выжигание углеводородов из газовой смеси с последующей сорбционной очисткой и низкотемпературной ректификацией с получением чистого ксенона [8]. Встречаются предложения по использованию криогенных методов для выделения ксенона из сбросных медицинских смесей [9, 10].

Ксенон, помимо своей ценности для промышленного применения, представляет собой высокоэффективный препарат для анестезии: не участвует в метаболизме (выводится из организма в неизменном виде), малорастворим в живых тканях и физиологических жидкостях, нетоксичен, удобен гемодинамически, удобен с точки зрения легкости и предсказуемости пробуждения пациента, не обладает мутагенными, тератогенными, эмбриотоксическими свойствами [11], а также, в

отличие от подавляющего большинства других анестетиков, обладает стимулирующим воздействием на миокард, что особенно важно при проведении сложных и длительных операций (в том числе у детей с ДЦП) [12]. Другим развивающимся направлением медицинского применения является ксенонотерапия, существенно улучшающая ход терапии при лечении различных видов нервных расстройств и абстиненции [13]. Для анестезии используют ксенон-кислородные смеси с высоким содержанием ксенона (до 70 об. %), для ингаляций при ксенонотерапии – ксенон-воздушные с содержанием ксенона во вдыхаемом потоке в диапазоне от 15 до 30 об. %. Однако высокая стоимость существенно ограничивает медицинское использование ксенона. Несмотря на применяемые в настоящее время меры по сбору ксенон-содержащих газовых смесей после операций для дальнейшего выделения и возврата ксенона, большая часть газа теряется (из-за неудобства использования систем сбора смеси в медучреждениях, необходимости отправки емкостей на специальной предпрятии и т.д.). В связи с этим актуальной является рекуперация ксенона из выдыхаемой пациентом смеси для его последующего повторного использования непосредственно на местах. Для оптимизации этих процессов сбросные смеси целесообразно разделять на несколько потоков: 1) смесь непосредственно из контура с содержанием ксенона порядка 70%; 2) смесь “дегазации” пациента после операции с низким содержанием ксенона; 3) выдох после ксенонотерапии с содержанием ксенона приблизительно 10–20%. В литературе достаточно широко представлены адсорбционные методы для выделения ксенона из сбросных медицинских смесей [14–19]. Их отличительными чертами являются высокая эффективность очистки с одной стороны, и периодичность, а также существенные энергозатраты, связанные с регенерацией адсорбента, и потери сорбирующегося компонента, чувствительность к наличию влаги – с другой. Наиболее перспективным для выделения ксенона из сбросных медицинских смесей представляется применение метода мембранного газоразделения. Такие достоинства мембранной технологии как компактность, модульность и легкость масштабирования, простота управления, непрерывность процесса, гибкость по составу сырья, отсутствие реагентов и фазовых переходов, делают ее крайне привлекательной для применения непосредственно в пределах медицинских учреждений для рекуперации ксенона или проведения коррекции состава (переподготовки) ксенон-кислородной ингаляционной смеси во время ее применения или после проведения процедур. При этом, присутствие влаги и других примесных компонентов выдоха, таких, например, как углекислый газ, этанол, ацетон и пр. не является проблемой при

Таблица 1. Опубликованные данные по коэффициентам проницаемости кислорода и ксенона в полимерных мембранных материалах

Полимер	$P(O_2)$, Барпер	$P(Xe)$, Барпер	$\alpha(O_2/Xe)$	Ссылка
ПДМС	490	1500	0.33	[28]
ПВТМС	36	18	2.0	[28]
ПВТМС	50	12	4.2	[39]
ПВТМС	44	17	2.6	[32]
ПЭ	3	7	0.43	[40]
ПТМСП	7730	11 700	1.5	[31]
ПИМ-1	370	55	6.7	[30]
ПИМ-7	190	26	7.3	[30]

1 Барпер = 10^{-10} см³(н.у.) см см⁻² с⁻¹ (см рт. ст.)⁻¹.

использовании полимерных мембран в отличие от адсорбционной технологии, процесс можно организовать таким образом, что целевой поток будет осушаться, либо наоборот увлажняться для возврата пациенту. Кроме того, для разделения разных типов получаемых смесей могут быть использованы разные по селективности типы мембран.

Более ранние исследования газотранспортных характеристик по отношению к ксенон-содержащим медицинским смесям проводились в основном на цеолитных мембранах [20–25], а также сорбирующими мембранами [26]. Мембраны на основе цеолитных молекулярных сит и металл-органических каркасных структур обладают высокой селективностью, но низкой проницаемостью. Кроме того, при разделении ксенон-содержащих смесей микропористыми мембранами на основе углеродных молекулярных сит отмечено возникновение эффекта блокировки пор, приводящего к существенному снижению селективности выделения ксенона [27]. Вследствие присутствия в реальных выдыхаемых потоках паров воды и различных молекул летучих органических соединений вероятность возникновения негативных эффектов блокировки в микропористых каналах крайне высока. С точки зрения предсказуемости и стабильности характеристик разделения реальных многокомпонентных медицинских смесей более предпочтительным является применение полимерных мембран. Характеристики проницаемости полимерных мембран по ксенону в открытой литературе встречаются крайне редко, экспериментальные данные по проницаемости кислорода и ксенона, полученные на одних образцах, найдены только для небольшого числа полимеров (ПДМС, ПВТМС и сополимеры различного состава на их основе, ПЭ, ПТМСП, полимеры класса PIM) [28–32].

Дальнейшее продвижение исследований в области применения мембранных методов разделе-

Таблица 2. Значения параметров d_{EF} и $(\epsilon/k)_{EF}$

Газ	He	Xe	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
d_{EF} , нм	0.180 [33]	0.353 [33]	0.210 [33]	0.283 [33]	0.300 [33]	0.301 [33]	0.318 [32]
$(\epsilon/k)_{EF}$, К	9.5 [32]	232.9 [32]	62.2 [32]	112.7 [32]	83.0 [32]	213.4 [32]	154.7 [32]

ния для рекуперации ксенона требует существенного расширения набора доступных данных по его селективному переносу в полимерных мембранных материалах и мембранах на их основе. Это представляется особенно важным для обоснованного выбора перспективных мембранных материалов и расширения спектра потенциальных применений мембранных технологий не только в медицине, но и в промышленной практике. Получение массива данных о транспортных характеристиках ксенона для широкого набора полимерных мембранных материалов и мембран связано с высокой трудоемкостью экспериментальной работы, большими временными и материальными затратами. В связи с этим в рамках данного исследования для предварительной оценки транспортных характеристик ксенона предложено использовать теоретический расчет, основанный на применении предложенного ранее корреляционного подхода [32], описывающего связь “молекулярные свойства пенетранта—проницаемость”, и доступных литературных данных по переносу других газов. Настоящая работа посвящена получению расчетных характеристик переноса Хе для широкого круга полимерных мембранных материалов, анализу полученного массива данных и предварительному выбору полимеров, потенциально эффективных для решения задачи разделения смеси O₂/Хе (как основных компонентов ксенон-содержащих сбросных медицинских газовых смесей), первичной экспериментальной проверке результатов расчета для материалов, используемых при производстве газоразделительных мембран.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПРОНИЦАЕМОСТИ КСЕНОНА В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Для оценки газотранспортных свойств полимеров в отношении Хе использовали корреляционный подход, предложенный в работах [32, 34, 40] и основанный на зависимости коэффициентов проницаемости газов от физико-химических свойств их молекул, в частности, эффективного диаметра d_{EF} и эффективного значения силовой постоянной потенциала Леннарда-Джонса $(\epsilon/k)_{EF}$. В рамках корреляционного подхода эти параметры являются постоянными для каждого из газов вне зависимости от выбранного полимера, однако

для некоторых газов (например, низших углеводородов) учитывается состояние полимера: стеклообразное или высокоэластическое. Значения параметров были определены на основании статистической обработки массива экспериментальных данных [32, 33] с применением статистически обоснованных корреляционных уравнений для коэффициентов диффузии и растворимости:

$$\ln D = K_1 + K_2 d_{EF}^2, \quad (1)$$

$$\ln S = K_3 + K_4 (\epsilon/k)_{EF}, \quad (2)$$

где K_1 – K_4 – изотермически постоянные коэффициенты, индивидуальные для каждого гомополимера; d_{EF} – характеристический (эффективный в процессе диффузии) диаметр газовой молекулы, $(\epsilon/k)_{EF}$ – характеристическая величина силовой постоянной потенциала Леннарда-Джонса.

Комбинация уравнений (1) и (2) дает обобщенное выражение для расчета коэффициента проницаемости:

$$\ln P = K_0 + K_2 d_{EF}^2 + K_4 (\epsilon/k)_{EF}. \quad (3)$$

Расчет коэффициентов проницаемости Хе в рамках корреляционного подхода проводили на основе известных экспериментальных значений коэффициентов проницаемости других газов для данного полимера и значений параметров d_{EF} и $(\epsilon/k)_{EF}$, приведенных в работах [32, 33] (табл. 2), используя метод наименьших квадратов для решения системы, составленной из уравнений (3). Для нахождения коэффициентов K_N , свойственных данному полимерному материалу, необходимо не менее трех уравнений в системе, т.е. не менее трех известных значений коэффициентов проницаемости различных газов для данного полимера. В расчетах использовали известные значения коэффициентов проницаемости, в основном, следующих газов: He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄.

Корреляционный подход может быть использован также для расчета проницаемости различных компонентов в полимерных мембранах на основе известных данных по проницаемости других газов в этих мембранах.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для экспериментальной проверки результатов оценки проницаемости ксенона были выбраны 3

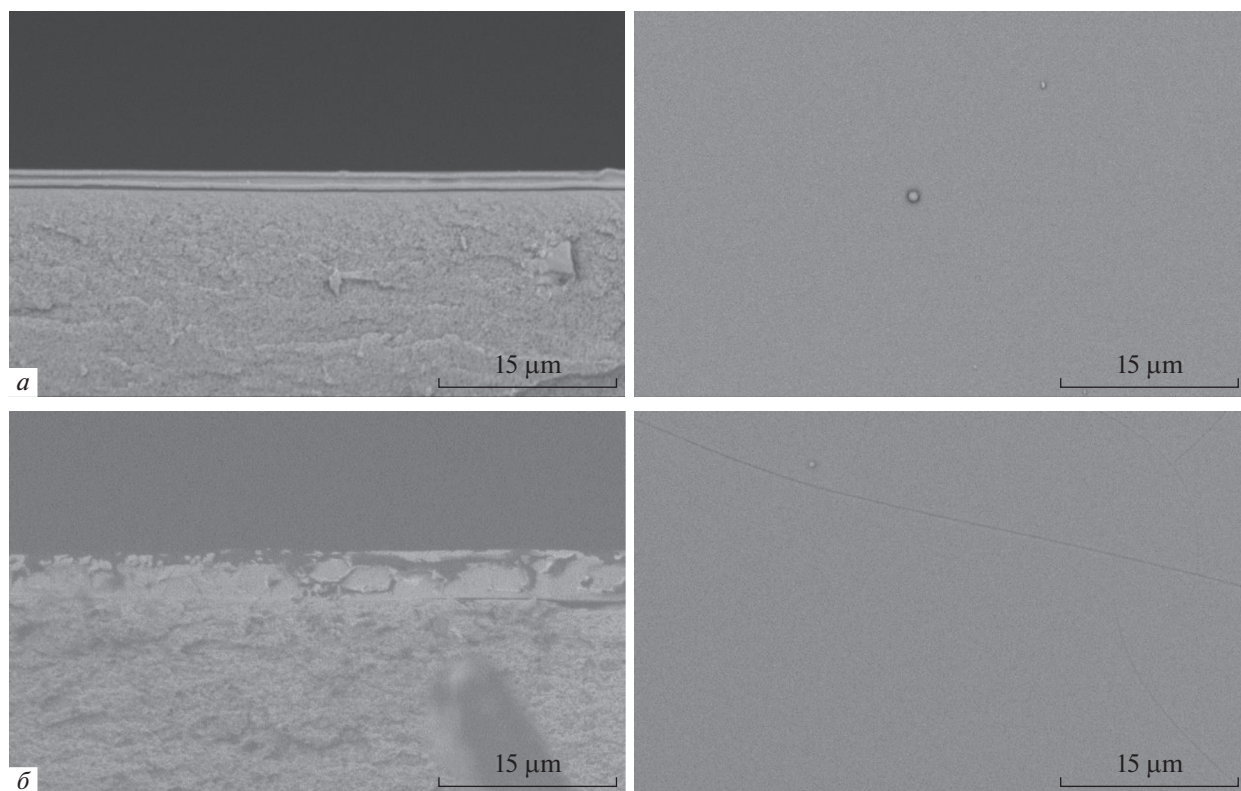


Рис. 1. Микрофотографии поперечного среза и поверхности лабораторных композиционных мембран с селективными слоями из: (а) ПСФ; (б) ПВТМС.

полимера разных классов. Выбор сделан в пользу материалов, используемых для производства газоразделительных мембран. В качестве представителя каучукоподобных полимеров с селективностью в пользу ксенона выбран сополимер полидиметилсилоксана (ПДМС), используемый в качестве селективного слоя в мембранах МДК-1 производства ЗАО НТЦ “Владипор”. Из стеклообразных полимеров выбраны полисульфон (ПСФ) и поливинилтриметилсилан (ПВТМС).

Мембраны МДК-1, использованные в экспериментах, получены от производителя. Заявленная селективность кислород/азот – 2.0, проницаемость по кислороду – 160 л(н.у.)/(м² ч атм), толщина селективного слоя составляет 4 мкм согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [35]. Для создания лабораторных композиционных мембран с селективными слоями из стеклообразных полимеров были взяты: ПСФ Basf Ultrason S 6010; ПВТМС производства Кусковского химического завода. Лабораторные композиционные мембраны были получены путем нанесения раствора полимера на микрофильтрационную подложку из полиакрилонитрила по методике, описанной в [36]. Толщина селективного слоя была определена при помощи СЭМ и составила 2 мкм для ПСФ (рис. 1а)

и 4 мкм для ПВТМС (рис. 1б). Для проверки бездефектности полученных мембран была также измерена проницаемость CO₂, рассчитана идеальная селективность CO₂/O₂ и проведено сравнение с литературными данными. Газы (ксенон, кислород) с чистотой не ниже 99.95% использовали из баллонов без дополнительной подготовки.

Определение проницаемости проводили с использованием дифференциального метода с газохроматографическим анализом. Схема экспериментальной установки и описание методики измерения проницаемости мембран представлены в работе [37]. Эксперименты проводили при температуре 25–27°С, абсолютное давление по обе стороны мембраны соответствовало атмосферному, рабочая площадь мембран составила 4 см². Анализ потока пермеата проводили с помощью газового хроматографа “Кристалл-2000М”, оборудованного насадочными колонками с активированным углем и цеолитом NaX 80/100.

Проницаемость газа рассчитывали по уравнению:

$$Q = \frac{Vc}{\Delta p}, \tag{4}$$

где V – поток газа-носителя с пермеатом, моль/с, c – мольная доля исследуемого газа в газе-носителе

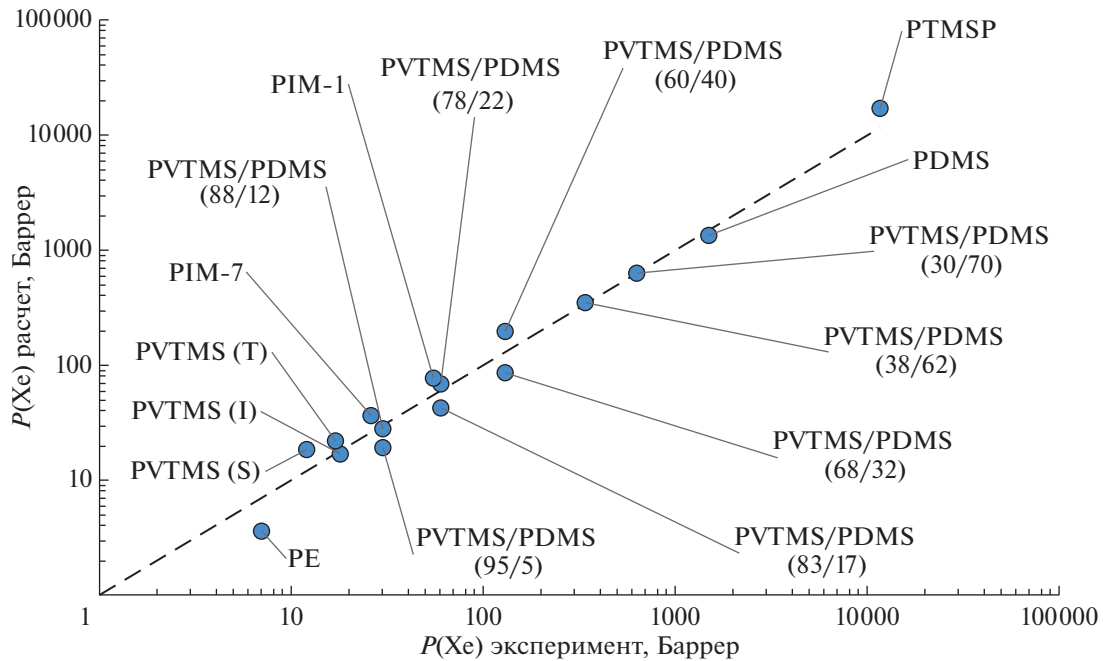


Рис. 2. Сравнение результатов расчета коэффициентов проницаемости ксенона с известными экспериментальными данными [28, 30–32, 39, 40].

ле, A — площадь мембраны, m^2 , Δp — перепад парциального давления исследуемого компонента на мембране, кПа.

Идеальную селективность определяли как:

$$\alpha_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j}, \quad (5)$$

где Q_i и Q_j — проницаемость i -го и j -го газа, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Апробация расчета на основе корреляционного подхода

Ввиду малого количества литературных данных по переносу ксенона возникает проблема выбора подходящих мембранных материалов для разделения интересующих смесей, прежде всего ксенон-кислородных, поскольку эти компоненты являются основными в ксеноновых медицинских смесях.

Апробацию расчета на основе корреляционного подхода проводили с использованием найденных литературных данных по коэффициентам проницаемости широкого набора газов (He , H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 и др.), включающего ксенон, в следующих полимерах: ПВТМС [32, 39], ПДМС и их блок-сополимеры [28]; ПТМСП [31]; полиэтилен (ПЭ) [40]; полимеры класса PIM [30]. Расчет коэффициентов проницаемости ксенона был выполнен с использованием величин коэффициентов прони-

цаемости других газов для данного полимера. Сравнение расчетных и экспериментальных величин коэффициентов проницаемости ксенона показано на рис. 2. Как видно из полученных результатов, расчет позволяет получить значения для ксенона с удовлетворительной точностью. Для полимеров класса PIM расчетные коэффициенты проницаемости были получены без использования данных по водороду и гелию, поскольку согласно работе [41] для этих газов наблюдается заметное отклонение от корреляционной зависимости $\ln D \sim d_{EF}^2$.

Расчет коэффициентов проницаемости ксенона для большого числа полимеров

Расчет коэффициентов проницаемости ксенона был выполнен с использованием найденных и обработанных данных для 37 полимеров, включая стеклообразные и каучукоподобные, используемые в производстве газоразделительных мембран [42–50]. Для удобства представления полученные данные приведены в виде диаграммы Робсона (рис. 3) для пары газов O_2/He . При расчете селективности O_2/He использовали экспериментальное значение коэффициента проницаемости кислорода из литературных данных и расчетный коэффициент проницаемости ксенона.

Как можно видеть из рис. 3, известные мембранные материалы могут демонстрировать селективность как в пользу кислорода, так и в поль-

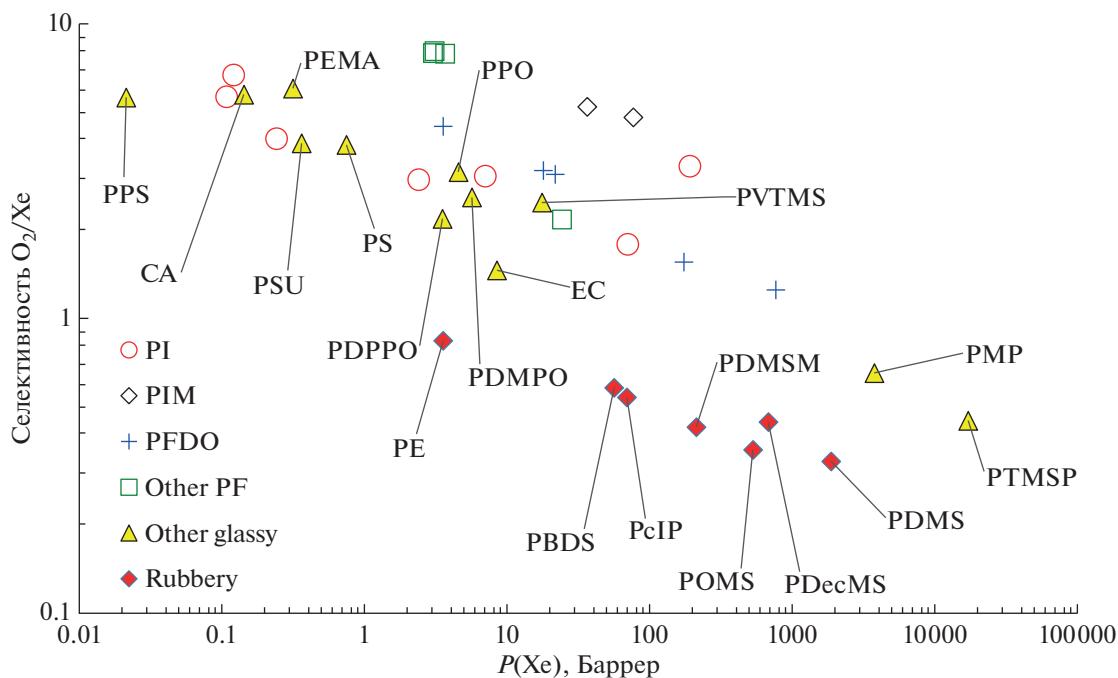


Рис. 3. Расчетная диаграмма Робсона для пары O₂/Xe (Группы полимеров: PI – полиимиды, PFDO – перфтордиоксоланы, Other PF – другие перфторполимеры, Other glassy – другие стеклообразные полимеры, Rubbery – каучукоподобные полимеры. Полимеры: CA – ацетат целлюлозы, EC – этилцеллюлоза, PBDS – полибутадиенстирол, PcisIP – полицис-изопрен, PDecMS – полидецилметилсилоксан, PDMPO – полидиметилфениленоксид, PDPPPO – полидифенилфениленоксид, PDMSM – полидиметилсилметилен, PE – полиэтилен, PEMA – полиэтилметакрилат, PMMA – полиметилметакрилат, PMP – полимелпентен, POMS – полиоктилметилсилоксан, PPO – полифениленоксид, PPS – полифениленсульфид, PS – полистирол, PTMSP – политриметилсилилпропин).

зу ксенона. Большая часть мембранных полимеров демонстрирует селективность в пользу кислорода, обусловленную преобладанием кинетической составляющей переноса (за счет диффузии). Селективность в пользу ксенона демонстрируют, в основном, каучукоподобные полимеры, а также высокопроницаемые функциональные полиацетилены, что связано с более существенным вкладом термодинамической составляющей переноса (сорбции). Таким образом, в зависимости от выбранного мембранного материала ксенон может быть сконцентрирован как в пермеате, так и в ретентате, что существенно расширяет количество возможных вариантов операционных схем и дает дополнительные возможности оптимизации процесса разделения ксенон-кислородных смесей.

Следует отметить, что ввиду получения оценочных значений проницаемости ксенона экспериментальная селективность O₂/Xe может отличаться от расчетной. Поэтому полученные в работе расчетные данные следует использовать, в первую очередь, для полукваликативного анализа разделительных характеристик мембранных полимеров по отношению к паре кислород-ксенон. Так, среди кислород-селективных полимеров наибольшая селективность должна наблю-

даться у полиимидов и перфторполимеров. Среди ксенон-селективных материалов наибольшее значение расчетной идеальной селективности демонстрируют каучукоподобные полимеры и полиацетилены.

Экспериментальная проверка результатов расчета для выбранных полимеров

Проверку результатов расчета проводили с использованием мембран на основе доступных полимеров с различным характером селективности. В качестве кислород-селективных материалов были выбраны ПСФ и ПВТМС (в работе использовались лабораторные композиционные мембраны), а в качестве ксенон-селективного – сополимер на основе ПДМС (в работе использовали коммерческую композиционную мембрану МДК-1). Для проверки бездефектности полученных лабораторных композиционных мембран дополнительно была измерена проницаемость CO₂ и рассчитана идеальная селективность CO₂/O₂, составившая 5.5 и 3.9 для ПСФ и ПВТМС, соответственно, что согласуется с известными данными.

Ввиду того, что для многих полимеров опубликованные данные по проницаемости газов могут различаться от статьи к статье, для оценки коэффи-

Таблица 3. Литературные данные по коэффициентам проницаемости (P) полимеров, исследуемых в работе (в Баррерах*)

Полимер	$P(\text{H}_2)$	$P(\text{He})$	$P(\text{O}_2)$	$P(\text{N}_2)$	$P(\text{CO}_2)$	$P(\text{CH}_4)$	Ссылка
ПВТМС	200	—	36	8	190	17	[28]
	200	180	44	11	190	18	[32]
	302	263	50	12	190	22	[39]
	215	167	43.6	10.8	149	18.6	[51]
Среднее	229	203	43.4	10.5	180	18.9	
ПДМС	500	—	490	240	2000	690	[28]
	—	590	781	351	4550	1430	[42]
	672	375	591	271	3085	938	[52]
	650	350	600	280	3250	950	[53]
Среднее	607	438	616	286	3220	1000	
ПСФ	14	13	1.4	0.25	5.6	0.25	[54]
	14	—	1.4	0.25	6.7	0.28	[49]
	13.5	12.8	1.4	0.25	7.5	0.3	[50]
	—	—	1.5	0.26	7.53	0.39	[55]
Среднее	13.8	12.9	1.43	0.252	6.83	0.305	

* 1 Баррер = 10^{-10} см³(н.у.) см/(см² с см рт. ст.).

Таблица 4. Сравнение оценочных значений проницаемости ксенона и идеальной селективности O_2/Xe с экспериментальными данными

Полимер	Расчет			Эксперимент			$\Delta\alpha(\text{O}_2/\text{Xe})$
	$P(\text{O}_2)$ ср.	$P^*(\text{Xe})$	$\alpha^*(\text{O}_2/\text{Xe})$	$P(\text{O}_2)$	$P(\text{Xe})$	$\alpha(\text{O}_2/\text{Xe})$	
ПДМС	616	1880	0.33				2%
МДК-1**				260	810	0.32	
ПСФ	1.43	0.364	3.9	1.25	0.373	3.4	17%
ПВТМС	43.4	17.6	2.5	42.6	13.8	3.1	-20%

* Расчет с использованием корреляций.

** При $L_M = 4$ мкм.

циента проницаемости ксенона в материалах, исследованных в эксперименте, было решено использовать усредненные значения (табл. 3).

Сравнение полученных расчетных величин и экспериментальных результатов представлено в табл. 4. Ввиду того, что селективный слой мембраны МДК получен на основе силоксан-содержащего блок-сополимера и в литературе отсутствует набор данных, полученный на одном образце для ряда газов, было проведено сравнение характеристик селективности мембраны МДК с расчетными данными для ПДМС.

Из табл. 4 видно, что рассчитанные значения коэффициентов проницаемости ксенона в ПСФ и ПВТМС, а также селективности кислород/ксенон для трех опробованных образцов полимеров удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами. Настоящая работа позволяет сделать вывод о практической целесообразности использования корреляционного подхода для оценки разделительных характеристик и

предварительного выбора классов полимеров с потенциально высокими показателями селективности для дальнейшего исследования. Для разделения интересующих нас ксенон-содержащих смесей потенциально имеет смысл использование следующих классов полимеров: 1) каучукоподобные полимеры для выделения ксенона в качестве пермеата; 2) избранные перфторполимеры и полиимиды ввиду высокой проницаемости кислорода и заметной селективности для концентрирования ксенона в ретентате; 3) полимеры с высокой долей свободного объема (в т.ч. класса РИМ и полиацетилены) с исследованием потенциальных неаддитивных эффектов, связанных с повышением активности ксенона при понижении температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ввиду ограниченного набора данных по проницаемости ксенона в полимерных мембранных

материалах в работе проведена оценка значений коэффициентов проницаемости ксенона и селективности O_2/Xe для большого числа полимеров (37 полимеров). Результаты оценки позволяют проводить предварительный выбор мембранных материалов для выделения ксенона из сбросных медицинских смесей после анестезии (в первую очередь ксенон-кислородных).

Получена расчетная диаграмма Робсона, анализ которой позволяет выделить две основные группы мембранных полимеров, потенциально подходящих для разделения ксенон-кислородных смесей: (1) ксенон-селективные – каучуки и высокопроницаемые стеклообразные функциональные полиацетилены с высоким свободным объемом; (2) кислород-селективные, среди которых наибольший интерес представляют полиимиды, полимеры с внутренней микропористостью, перфторированные полимеры.

Экспериментально исследованы композиционные мембраны с селективными слоями из силоксанового сополимера (промышленная мембрана серии МДК), ПСФ и ПВТМС (лабораторные образцы). Полученные экспериментальные данные демонстрируют удовлетворительную сходимость с оценочными значениями. Мембрана МДК показала селективность в пользу ксенона близкую к максимальному уровню ($\alpha(Xe/O_2) = 3.1$) и может быть рекомендована для применения в процессе рекуперации ксенона. Поиск кислород-селективных мембран, согласно оценке, имеет смысл вести в первую очередь среди полиимидов и фторсодержащих полимеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-01069 (<https://rscf.ru/project/22-23-01069/>).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии ИНХС РАН”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xenon gas market, 2020. Global industry trend analysis 2012 to 2017 and forecast 2017-2025. [Электронный источник] <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/xenon-gas-market.asp> (дата обращения: 01.11.2022).
2. Sikora B.J., Wilmer, Ch.E., Greenfield M.L., Snurr R.Q. // Chemical Science. 2012. V. 3. № 7. P. 2217–2223.
3. Chen L., Reiss P., Chong S. et al. // Nature Mater. 2014. V. 13. P. 954–960.
4. Михайлов С.Е., Рябов Д.В. Способ получения высокообогащенного ксенонового концентрата (варианты). Патент РФ № 2692188С1, 2018.
5. Peters N., Schmidt H. Xenon Recovery from Methane-Containing Gases, DE102014008770A1, 2014.

6. Sergeeva M.S., Mokhnachev N.A., Shablykin D.N., Vorotyntsev A.V., Zarubin D.M., Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M., Petukov A.N. // J. Natural Gas Science and Engineering. 2021. V. 86. 103740.
7. Гузев В.В., Нестеренко А.А. Способ получения концентрата ксенона и криптона. Патент РФ № 2685138С1, 2018.
8. Волокитин Л.Б. и др. Способ извлечения ксенона из газовой смеси. Патент РФ № 2259522С1, 2004.
9. Dingley J., Mason R.S. // Anesthesia and Analgesia. 2007. V. 105. P. 1312–1318.
10. Georgieff M., Marx Th., Baeder S. Anesthesia arrangement for recovering gaseous anesthetic agents. US Patent 5520169A, 1996.
11. Derwall M., Coburn M., Rex S., Hein M., Rossaint R., Fries M. // Minerva Anesthesiol. 2009. V. 75. P. 37–45.
12. Быков М.В., Багаев В.Г., Амчславский В.Г. // Педиатрическая фармакология. 2014. Т. 11. № 3. С. 42–47.
13. Аркус М.Л. // Вопросы наркологии. 2020. № 9(192). С. 75–87.
14. Буров Н.Е., Макеев Г.Н. Способ регенерации ксенона из газонаркологической смеси наркозных аппаратов и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2049487С1, 1995.
15. Потапов В.Н., Потапов С.В., Школин А.В., Потапов А.В. Блок концентрирования ксенона и способ его эксплуатации. Патент РФ № 2670635С9, 2018.
16. Буров Н.Е. и др. Способ регенерации ксенона из газонаркологической смеси наркозных аппаратов и установка для его осуществления. Патент РФ № 2149033, 2000.
17. Thallapally P., Elsaidi S.K., Ongari D., Xu W., Mohamed M.H., Haranczyk M. // Chemistry A European J. 2017. V. 23. P. 10758–10762.
18. Banerjee D., Simon C.M., Elsaidi S.K., Haranczyk M., Thallapally P.K. // Chem. 2018. V. 4. P. 466–494.
19. Kizzie A.C., Wong-Foy A.G., Matzger A.J. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 6368–6373.
20. Feng X.H., Zong Z.W., Elsaidi S.K., Jasinski J.B., Krishna R., Thallapally P.K., Carreon M.A. // J. American Chemical Society. 2016. V. 138. P. 9791–9794.
21. Wu T., Feng X., Elsaidi S.K., Thallapally P.K., Carreon M.A. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017. V. 56. P. 1682–1686.
22. Wu T., Lucero J., Crawford J.M., Sinnwell M.A., Thallapally P.K., Carreon M.A. // J. Membrane Science. 2019. V. 573. P. 288–292.
23. Wang X., Zhang Y., Wang X., Andres-Garcia E., Du P., Giordano L., Wang L., Hong Zh., Gu X., Murad S., Kapteijn F. // Angewandte Chemie. 2019. V. 131. P. 15664–15671.
24. Wang X., Karakiliç P., Liu X., Shan M., Nijmejer A., Winnubst L., Gascon J., Kapteijn F. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. V. 10. P. 33574–33580.
25. Malankowska M., Martins C.F., Rho H.S., Neves L.A., Tiggelaar R.M., Crespo J.G., Pina M.P., Mallada R., Gardeniers H., Coelhoso I.M. // J. Membrane Science. 2018. V. 545. P. 107–115.
26. Assfour B., Dawahra S. // Annals of Nuclear Energy. 2020. V. 148. 107730.

27. Lagorsse S., Magalhaes F.D., Mendes A. // J. Membrane Science. 2007. V. 301. P. 29–38.
28. Иевлев А.Л., Тепляков В.В., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Доклады АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1421–1424.
29. Jensvold J.A., Jeanes T.O. Membrane for separation of xenon from oxygen and nitrogen and method of using same. US Patent 6168649, 2001.
30. Budd P.M., Msayib K.J., Tattershall C.E., Ghanem B.S., Reynolds K.J., McKeown N.B., Fritsch D. // J. Membrane Science. 2005. V. 251. P. 263–269.
31. Nakagawa T. Science and Technology of Polymers and Advanced Materials. Springer, Boston, MA. 1998. P. 821–834.
32. Teplyakov V., Meares P. // Gas Separation & Purification. 1990. V. 4. P. 66–74.
33. Malykh O.V., Golub A.Yu., Teplyakov V.V. // Advances in Colloid and Interface Science. 2011. V. 164. P. 89–99.
34. Тепляков В.В. // Журн. Всесоюзного химического общества. 1987. Т. 2. № 6. С. 693.
35. Zhmakin V.V., Teplyakov V.V. // Separation and Purification Technology. 2017. V. 186. P. 145–155.
36. Teplyakov V.V., Shalygin M.G., Kozlova A.A., Netrusov A.I. // Petroleum Chemistry. 2018. V. 58. P. 949–957.
37. Маркова С.Ю., Пелзер М., Шалыгин М.Г. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 6. С. 477–484.
38. Иевлев А.Л. Селективная газопроницаемость силан-силоксановых блок-сополимеров. Канд. Диссертация. М., ИНХС АН, 1985.
39. Старанникова Л.Э., Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. // Высокомолекулярные соединения. 1986. Т. 28. С. 1266–1270.
40. Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. // Высокомолекулярные соединения. 1984. Т. 26. С. 1498–1505.
41. Fuoco A., Bekir S., Uyar T., Monteleone M., Esposito E., Muzzi C., Tocci E., Longo M., De Santo M.P., Lanč M., Freiss K., Vopička O., Izák P., Jansen J.C. // J. Membrane Science. 2020. V. 594. 117460.
42. Stern S.A. // J. Membrane Science. 1994. V. 94. P. 1–65.
43. Yampolskii Yu., Pinnau I., Freeman B.D. Eds., Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation, Wiley, Chichester. 2006.
44. Low Z.-X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 5871.
45. Pinnau I., He Z., Morisato A. // J. Membrane Science. 2004. V. 241. P. 363–369.
46. Wang R., Cao C., Chung T.-S. // J. Membrane Science. 2002. V. 198. P. 259–271.
47. Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C. // J. Membrane Science. 1988. V. 37. P. 45–62.
48. Calle M., Doherty C.M., Hill A.J., Lee Y.M. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 8179–8189.
49. Liu B., Dai Y., Robertson G.P., Guiver M.D., Hu W., Jiang Z. // Polymer. 2005. V. 46. P. 11279–11287.
50. McHattie J.S., Koros W.J., Paul D.R. // Polymer. 1991. V. 32. P. 840–850.
51. Shishatskii A.M., Yampol'skii Yu.P., Peinemann K.-V. // J. Membrane Science. 1996. V. 112. P. 275–285.
52. Choi S.-H., Randová A., Vopička O., Lanč M., Fuoco A., Jansen J.C., Freiss K. // J. Membrane Science. 2022. V. 648. 120343.
53. PermSelect [Электронный источник] <https://www.permselect.com/membranes> (дата обращения: 26.10.2022).
54. Baker R.W. Membrane technology and applications. 3rd ed., Wiley, 2012. 575 p.
55. Reid B.D., Ruiz-Trevino F.A., Musselman I.H., Balkus K.J., Ferraris J.P. // Chemistry of Materials. 2001. V. 13. P. 2366–2373.

The Potential of Polymer Membranes for Recovery of Xenon from Medical Waste Gas Mixtures

V. V. Zhmakin¹, S. Yu. Markova¹, V. V. Teplyakov¹, and M. G. Shalygin^{1, *}

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Leninskiy prospekt, 29, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: mshalygin@ips.ac.ru*

This work is devoted to the evaluation of xenon permeability coefficients for a wide range of polymeric membrane materials, as well as the primary experimental verification of the calculation results for materials used in the production of gas separation membranes. Emphasis is placed on solving the problem of O₂/Xe mixture separation as a base for xenon-containing waste medical gas mixtures where it is possible to recover xenon for its reuse. The xenon permeability coefficients were evaluated using a correlation approach, that relates the molecular properties of a gas to gas permeability, and available literature data on the permeability of other gases. The results obtained make it possible to distinguish two main groups of membrane polymers in the Robson diagram for O₂/Xe gas pair: xenon-selective (polysiloxane-based rubbers and highly permeable functional polyacetylenes) and oxygen-selective (polyimides, PIMs, perfluorinated polymers). Industrial composite membrane MDK with a selective layer of silicone copolymer and laboratory composite membranes based on PSf and PVTMS were experimentally investigated. The obtained data demonstrate satisfactory convergence of the experimental values with the estimated ones. Based on the results obtained, MDK membrane can be recommended as xenon-selective for xenon recovery.

Keywords: polymeric membranes, membrane gas separation, xenon