

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Факультет Т – Теоретическая и экспериментальная физика

Кафедра №35- Медицинская физика

Пояснительная записка к выпускной квалификационной работе на тему:

**РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
МЕМБРАНАМИ ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА:
КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Студент **ЕМЕЛИН Антон Евгеньевич**

Руководитель проекта доктор химических наук, профессор **Тепляков Владимир Васильевич**, Институт нефтехимического синтеза РАН, Зав. лабораторией «Физико-химии мембранных процессов»

Консультант ассистент кафедры 35 факультета «Т» МИФИ **Ионов Дмитрий Андреевич**

Рецензент профессор, д.х.н. **Цодиков Марк Вениаминович**, зав. лаб. «Каталитических нанотехнологий»

Зав. кафедрой д.ф.-м.н., профессор **Беляев Владимир Никитич**

Москва – 2010 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
I. СМЕСИ ГАЗОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	5
1. Воздушные смеси	5
1.1 Атмосферный воздух	5
1.2 Дыхание и выдыхаемый воздух	6
1.3 Гипоксия и гипоксемия	7
1.4 Кислородная терапия	7
1.5 Горный воздух: клинические свойства	9
1.6 Гипоксическая тренировка и гипокситерапия	10
1.7 Аппаратура и методика гипокситерапии	11
1.8 Методы обогащения воздуха: преимущества и недостатки	13
2. Ксенон в медицине	14
2.1 Физиологические эффекты индифферентных газов	14
2.2 Ксенон в анестезии, наркозе и терапии	14
2.3 Производство медицинского ксенона и аппаратура для ксенонового наркоза	16
II. МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МЕДИЦИНСКИХ ГАЗОВ В СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ	19
1. Система газ-полимер	19
1.1 Газовые законы и потенциалы взаимодействия	19
1.2 Размеры молекул	22
1.3 Полимеры мембранного назначения	23
1.4 Поливинилтриметилсилан	25
1.5 Диффузия в стационарном режиме	26
1.6 Модель свободного объема в диффузии	27
2 Анализ информации, собранной в базе данных по транспортным параметрам газов в полимерах	28
2.1 База данных по транспортным параметрам газов в полимерах	28
2.2 Статистический анализ величин транспортных параметров	28
2.3 Парные корреляции	31
2.4 Корреляционные зависимости транспортных параметров газов в полимерах от физико-химических параметров газа	33
III. МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МЕДИЦИНСКИХ ГАЗОВ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ	37
1. Метод проницаемости	37
2. Ступенчатое изменение давления разделяемой смеси газов на входе в мембрану	39
3. Импульсный вариант метода проницаемости	40
4. Метод концентрационных волн	44
IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	52
ВЫВОДЫ	54
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	55

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время газовые смеси со специально подобранным составом достаточно широко применяются в медицинской практике. Так, воздух, обогащённый кислородом, используется для облегчения дыхания прооперированных больных, а воздух, обеднённый кислородом, - для лечения больных бронхиальной астмой. Криптоновые и ксеноновые смеси используются для наркоза.

Применение газов в медицине требует разработки специальной аппаратуры, обеспечивающей подачу пациенту смеси газов требуемого состава, причём изменяющегося во времени по определённому закону. Создание систем генерации нестационарных газовых смесей представляет собой не тривиальную задачу, которая осложняется тем, что аппараты медицинского назначения должны быть достаточно дешёвыми, мало энергоёмкими, простыми, надёжными и безопасными в эксплуатации. Но главное – они должны быть компактными и мобильными. Это исключает применение таких известных методов переработки газовых смесей, как адсорбция, абсорбция, криогенная дистилляция и т.п.

В настоящее время мембранные методы разделения используются в медицинской практике, но только для создания газовых смесей постоянного состава. Характерное для мембранной технологии разделение смесей газов исключительно в стационарных условиях не позволяет управлять процессом газопроницаемости отдельных компонентов смеси. Между тем генерация смесей газов с изменяющимся во времени составом требует именно такого управления.

Потребность медицинской практики в смесях газов заданного переменного состава делает задачу изучения нестационарного селективного транспорта в стеклообразных полимерах мембранного назначения актуальной. Будучи созданными, мембранные системы нестационарного газоразделения могут найти применение не только в пульмонологии, но в оксигенаторах (в системах непосредственного обогащения кислородом крови пациента), и в сенсорных датчиках повышенной избирательности (используемых, например, для анализа выдыхаемого воздуха). Кроме того, научное обоснование процессов переноса газов через мембраны представляет определённый интерес для изучения механизмов дыхания живых организмов.

Цель настоящей работы – развитие мембранных способов создания газовых смесей медицинского назначения и разработка методов управления режимами газоразделения в процессе подготовки смесей переменного состава.

В задачи работы входило:

1. Анализ опубликованных данных с целью выявления перспективных сфер медицинского применения методов газоразделительной мембранной технологии.
2. Статистический анализ базы данных по коэффициентам диффузии, растворимости и проницаемости газов в полимерах мембранного назначения.
3. Поиск корреляций между транспортными параметрами и физико-химическими свойствами газов.
4. Математическое моделирование процессов нестационарной селективной диффузии газов сквозь мембраны из поливинилтриметилсилана.
5. Разработка способов управления составомготавливаемых газовых смесей путём подбора режимов изменения во времени концентраций газов на входе в мембрану (ступенчатое изменение, дельта-функция, гармоническое колебание) в методе проницаемости.
6. Выработка рекомендаций по использованию мембранных методов для наработки газовых смесей заданного переменного состава и регенерации отработанных газовых смесей.

Объектами исследования служили газы медицинского назначения: смеси кислород-азот (в том числе – воздух) и ксенон-кислород различного состава. В качестве типичного представителя стеклообразных мембранных полимеров был выбран поливинилтриметилсилан (ПВТМС).

В соответствии с поставленной целью работа состояла из трёх основных частей.

Первая глава (обзор литературы) посвящена описанию некоторых газовых смесей, используемых в медицине, и существующим мембранным методам их разделения. Здесь рассматриваются такие смеси газов, как воздух, обогащённый или обеднённый азотом и смесь ксенон-кислород. Обсуждены особенности применения таких газовых смесей в медицине, а также способы их мембранной переработки.

Вторая глава (аналитическая) содержит анализ информации в Электронной Базе Данных (БД), предоставленной Институтом Нефтехимического Синтеза РАН, по коэффициентам диффузии, растворимости и проницаемости (и параметрам их температурных зависимостей) газов в полимерных материалах. В главе коротко описаны системы, изучаемые в данной работе. Здесь же приведены основные газовые законы, используемые в работе потенциалы газ-газ взаимодействия, и даны физико-химические характеристики газов. Далее обсуждены свойства мембранных полимеров, рассмотрены механизмы диффузии низкомолекулярных веществ в стеклообразных полимерах, и даны определения параметров и размерностей стационарной газопроницаемости. Методами математической статистики проведена обработка информации, содержащейся в БД. Получены парные корреляции (типа зависимости проницаемости одного газа от проницаемости другого) и установлены некоторые корреляционные зависимости параметров газопроницаемости от физико-химических свойств газа. Уточнены значения коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости ксенона в полимерах мембранного назначения.

В третьей главе (математический эксперимент) представлены результаты математического моделирования нестационарной диффузии кислорода, азота и ксенона (и их смесей различного состава) через плоскую тонкую мембрану из ПВТМС. Рассмотрены такие режимы изменения условий на входной поверхности мембраны, как ступенчатая подача разделяемой смеси, дельта-функция и изменение входного давления по синусоидальному закону. Построены зависимости потоков газов на выходе мембраны и фактора разделения от времени и частоты входных колебаний. Представлены амплитудо-фазовые характеристики мембраны по разным газам. Показано, что при ранних временах процесса проницаемости могут быть достигнуты большие значения фактора селективности, правда, за счёт уменьшения производительности мембранного аппарата.

В заключительной части работы рассмотрены перспективы применения нестационарных режимов газоразделения для подготовки газовых смесей медицинского назначения и их последующей регенерации, даны выводы и список цитируемой литературы.

I. СМЕСИ ГАЗОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ (Обзор литературы)

Внутренняя среда человека открыта для газообразных веществ, транспорт которых в тканях происходит путём простой диффузии. Особенности строения и проницаемости биологических мембран таковы, что изменения состава газовой среды обитания приводит к изменению физических характеристик внутренней среды организма. Подвижность характеристик внутренней среды организма открывает большие возможности для коррекции разных патологических состояний и достижения тренировочных эффектов [1] путём специального подбора дыхательных газовых смесей.

1. Воздушные смеси

1.1 Атмосферный воздух

Организм человека идеально приспособлен к современному состоянию атмосферы.

Воздух - естественная смесь газов, главным образом азота и кислорода, составляющая земную атмосферу. В воздухе содержится кислород, необходимый для нормального существования подавляющего числа живых организмов. Состав воздуха «идеальной» земной атмосферы представлен в Табл. 1.

Табл. 1. Состав воздуха [2].

Компонент	Объемное содержание %	Массовое содержание %
N ₂	78,09	75,50
O ₂	20,95	23,15
Ar	0,933	1,292
CO ₂	0,03	0,046
Ne	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$
He	$4,6 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-4}$
CH ₄	$1,52 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-4}$
Kr	$1,14 \times 10^{-4}$	3×10^{-4}
H ₂	5×10^{-5}	8×10^{-5}
N ₂ O	5×10^{-5}	8×10^{-5}
Xe	$8,6 \times 10^{-5}$	4×10^{-5}
O ₃	$3 \times 10^{-7} - 3 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-6}$
Rn	6×10^{-18}	$4,5 \times 10^{-17}$

Плотность сухого воздуха при нормальном атмосферном давлении (101325 Па) при T=0°C 1,2929, а при 20°C 1,207 кг/м³. Плотность жидкого воздуха при -192°C 960 кг/м³; температура кипения жидкого воздуха -192,0°C; средняя удельная теплоёмкость при постоянном давлении c_p 1,006 кДж/(кг·К); средняя удельная теплоёмкость при постоянном объеме c_v 0,717 кДж/(кг·К); растворимость воздуха в воде 29,18 см³/л.

Основные компоненты воздуха – азот (78,09%), кислород (20,95%), аргон (0,933%) и углекислый газ (0,03%). Остальная часть атмосферы состоит из углекислого газа, водорода, неона, гелия, криптона, ксенона и других газов.

Однако надо помнить, что состав воздуха сильно варьируется: в крупных городах содержание углекислого газа выше, чем в лесах; на центральных улицах Москвы при падении давления, содержание кислорода хорошо если достигает половины указанной в Табл. 1 величины. Кроме того, воздух всегда содержит пары воды. Так, при температуре 0 °C 1 м³ воздуха может вмещать максимально 5 граммов воды, а при температуре +10 °C - уже 10 граммов. Средняя относительная молярная масса воздуха $28,98 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Остановимся на свойствах «медицинских» компонентов воздуха подробнее.

Азот – химический элемент V группы периодической системы, атомный номер 7, атомная масса 14,0067; бесцветный газ, молекула состоит из двух атомов. Газокинетический диаметр молекулы 0,37 нм [3]. $T_{\text{кип}} = -195,8$ °C, $T_{\text{пл}} = -210,00$ °C; плотность 1,25046 кг/м³ (0°C); $T_{\text{крит}} = -146,95$ °C, $p_{\text{крит}} 3,9$ МПа, $d_{\text{крит}} 0,304$ г/см³, молярный объём 17,3 см³/моль

Кислород - элемент главной подгруппы VI группы, второго периода периодической системы; атомный номер 8; атомная масса 15,9994. Газ без цвета, вкуса и запаха, молекула состоит из двух атомов кислорода (формула O₂). Газокинетический диаметр молекулы 0,356 нм [3],

плотность $0,00142897 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}}=-218,4^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}}=-183^\circ\text{C}$, плотность $1,429 \text{ г/л}$, $d_{\text{крит}}=0,420 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{крит}}=-118,8^\circ\text{C}$, $p_{\text{крит}}=5,043 \text{ МПа}$, молярный объём $14,0 \text{ см}^3/\text{г}$.

Ксенон - элемент главной подгруппы VII группы, пятого периода периодической системы элементов, атомный номер 54, инертный одноатомный газ без цвета, вкуса и запаха. Атомная масса 131,29, газокинетический диаметр молекулы 0,40 нм, плотность $5,85 \text{ кг/м}^3$ [3], $T_{\text{пл}}=-111,2^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}}=-108,12^\circ\text{C}$, молярный объём $42,9 \text{ см}^3/\text{моль}$. Критическая температура $16,52^\circ\text{C}$, критическое давление $5,84 \text{ МПа}$. Плотность $5,85 \text{ кг/м}^3$. В 100 мл воды при 20°C растворяется 9,7 мл ксенона.

1.2 Дыхание и выдыхаемый воздух

Выше мы рассмотрели состав атмосферного воздуха, т.е. воздуха, **вдыхаемого** человеком. С точки зрения диагностики заболеваний несомненный интерес представляет состав **выдыхаемого** воздуха, поскольку состав выдыхаемого воздуха и темп выделения молекул из организма связаны с биохимическими и физиологическими процессами.

При анализе состава выдыхаемого воздуха обычно используются высокочувствительные, но малоселективные детекторы, которые из-за своей низкой избирательности не позволяют регистрировать широкий спектр соединений. Для увеличения селективности таких детекторов, их покрывают специальными плёнками-мембранами, пропускающими требуемый газ (биомаркер) и задерживающий посторонние. Для оптимизации процесса анализа состава выдыхаемого пациентом газа необходимо знать не только качественный и количественный состав поступающих в систему детектирования газов, но и характер его изменения во времени.

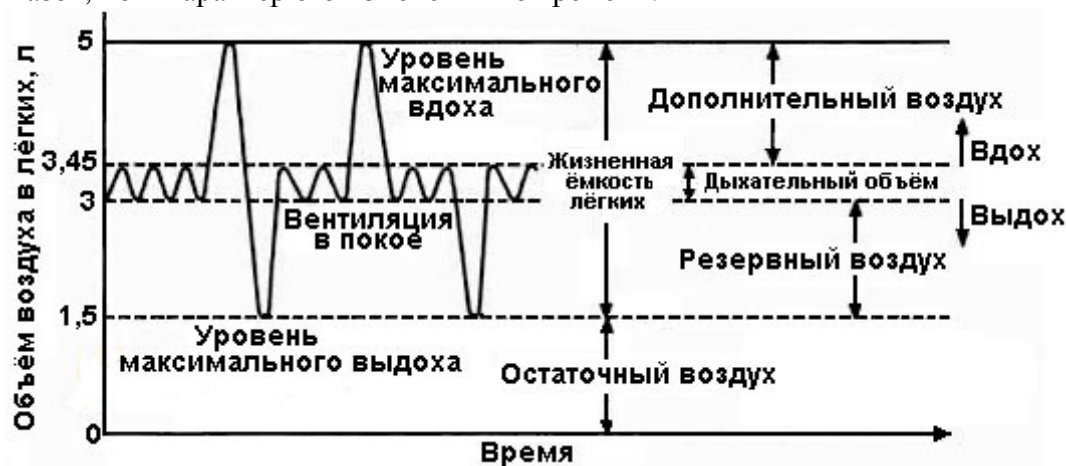


Рис. 1. Динамика дыхания: соотношение объемов воздуха, находящегося в легких

В состоянии покоя человек вдыхает и выдыхает 450 мл воздуха. При максимальной физической нагрузке дыхательный объем составляет около 3 л. Сверх 450 мл человек может вдохнуть еще 1500 мл. После спокойного выдоха он может выдохнуть дополнительно 1500 мл. В состоянии покоя за 1 минуту человек потребляет 250 мл O_2 и выделяет 200 мл CO_2 . Легкие молодой взрослой женщины вмещают в среднем 4 л воздуха, а легкие молодого взрослого мужчины - 5 л. На рис. 1 приведены некоторые показатели, характеризующие работу лёгких у молодого взрослого мужчины [4]. Благодаря большой поверхности лёгких (90 м^2) летучие вещества (этанол, аммиак, ацетон, уксусная кислота, фенолы и другие) быстро переходят из кровяного русла во внешнюю среду с выдыхаемым воздухом.

Состав выдыхаемого воздуха отличается от вдыхаемого: кислорода в нем 16,3%, углекислого газа 4%, азота и инертных газов 79,7%. Это свидетельствует о том, что в легких количество кислорода уменьшается, а углекислоты - увеличивается. Кислород из воздуха, находящегося в альвеолах, переходит в кровь, а углекислота покидает кровь и переходит в альвеолярный воздух. Одну пятую часть поступающего кислорода организм удерживает для своих нужд, тогда как выдыхаемое количество CO_2 в 100 раз больше того количества, которое поступает в организм при вдохе. В тесный контакт с кровью вступает альвеолярный воздух. По сравнению с вдыхаемым воздухом он содержит меньше кислорода и больше CO_2 .

Состав выдыхаемого человеком воздуха представляет собой сложную смесь, состоящую из различных газов, куда включаются азот, кислород, углекислый газ и водяные пары. Кроме того, присутствуют следовые количества тысячи различных соединений, испарившихся с поверхности альвеол, некоторые виды которых представляют собой биомаркеры [5]. Появление таких молекул позволяет утверждать о наличии определенных видов заболеваний или привычек человека. На этом базируется диагностическая методика, ставящая диагноз на основе изучения молекулярного состава выдыхаемого человеком воздуха. Например, по содержанию CO и CO₂ в выдыхаемом воздухе судят о кислородтранспортных свойствах гемоглобина крови. Одновременное детектирование CO и N₂O позволяет исследовать зависимость газотранспортных свойств лёгочной мембраны от интенсивности кровотока. Подобная диагностика обладает большой достоверностью, универсальностью и позволяет проводить комплексные исследования организма. Из 400 соединений вырисовывается индивидуальный метаболический профиль больного.

1.3 Гипоксия и гипоксемия

В медицине воздушные смеси на основе воздуха применяются для борьбы с гипоксией и гипоксемией. При этом возникает кажущееся противоречие: терапия проводится как воздухом, **обогащённым** кислородом (вплоть до чистого кислорода) [6], так и воздухом, **обеднённым** по кислороду (примерно в два раза по сравнению с атмосферным) [7]. Для разрешения этого противоречия поясним понятия гипоксии и гипоксемии.

Гипоксия – Пониженное содержание O₂ в тканях организма, наблюдаемое при недостатке кислорода в воздухе, а также при определенных заболеваниях (например, чрезмерная мышечная нагрузка приводит к гипоксии).

Гипоксемия – пониженное содержание O₂ в крови в результате нарушения кровообращения, повышенной потребности тканей в кислороде.

Возникающее при гипоксии патологическое состояние обусловлено тем, что поступление кислорода к тканям или способность тканей использовать кислород оказывается ниже, чем их потребность в нём. К болезням, связанным с недостатком кислорода в организме, относится хроническое обструктивное заболевание лёгких (ХОБЛ) и бронхиальная астма. Лечение этих болезней проводят методами кислородной терапии, т.е. путём введения в организм пациента дополнительного количества кислорода.

Но гипоксия не всегда патологический процесс, вредный для организма. Состояние гипоксии периодически возникает при естественной деятельности человека, например, при тяжёлой физической работе или при восхождении в горах. Причём не только при интенсивной деятельности какой-либо системы организма, но и в условиях относительного покоя. Гипоксия обуславливает постоянную «тренировку» компенсаторных реакций, обеспечивающих устранение кислородного голодания.

Поскольку кислородное голодание органов и тканей является либо причиной, либо важным механизмом развития патологических состояний, тренировка с целью увеличения функциональных резервов – важный немедикаментозный способ в системе современных методик профилактики, лечения и медицинской реабилитации. При этом термин «гипоксическая тренировка» используется в случае коррекции состояний здорового человека, а термин «гипокситерапия» - при лечении и реабилитации больных.

Гипоксия часто становится фактором, от которого зависит жизнь больного, наряду с этим гипоксический стимул активизирует деятельность жизненно важных систем. Это свойство гипоксии используется для повышения уровня неспецифической резистентности, стимулирующей деятельность различных систем организма, принимающих участие в сохранении кислородного гомеостаза.

1.4 Кислородная терапия

Для лечения и профилактики проявлений гипоксемии применяют кислородную терапию, т.е. снабжение пациента кислородом в более высокой концентрации, чем в атмосферном воздухе.

Кислородная терапия - оксигенотерапия - искусственное введение кислорода в организм человека с лечебной целью.

Длительная кислородная терапия - это стандарт лечения пациентов с хронической гипоксемией, ХОБЛ и бронхиальной астмы [8] в остром состоянии.

Для кислородной терапии применяют как чистый кислород, так и смесь его с воздухом или с CO_2 (5-7%) - карбоген. Кислород вводят в организм ингаляционным путем, подкожно, внутрибрюшинно, через кишечник и т.д. Для кислородной терапии используют катетеры, маски, кислородные подушки, специальные ингаляторы, кислородные палатки и тенты. Применяют также лечение кислородом под повышенным давлением - гипербарическую оксигенацию.

Больные хронической гипоксемией должны использовать кислород постоянно, в течение продолжительного времени. В том числе - в домашних условиях. Выбор оборудования зависит от необходимого уровня потока кислорода, возможности обеспечения доставки и мобильности пациента. Кислородные концентраторы, добывающие кислород непосредственно из атмосферы, наиболее эффективны с точки зрения проведения кислородной терапии на дому.

В настоящее время, для получения воздуха, обогащённого по кислороду, непосредственно из атмосферы в домашних условиях, используются два принципа газоразделения: короткоцикловая адсорбция (концентрация кислорода до 95-98%) и мембранная технология (концентрация кислорода, достигаема полимерными мембранами без каскадирования 33-42%).

Кислородные концентраторы адсорбционного типа выпускаются многими странами. Примером является немецкий Bitmos рис. 2 (производительность кислорода: 0 - 6 л/мин, насыщенность потока O_2 : при производительности $v = 1-4$ л/мин: 95%) [9]. Применяются они в клинических и амбулаторных условиях, для проведения длительной кислородной терапии больных с дыхательной недостаточностью, для оказания неотложной помощи, для проведения различных лечебных и профилактических процедур, для изготовления кислородного фито коктейля.

Другой способ коррекции кислородной недостаточности - синглетно-кислородная терапия, основанная на биологическом действии синглетного кислорода, образующегося в результате активации воды ультрафиолетовым излучением [10]. Синглетно-кислородная смесь используется для выполнения ингаляций, приготовления лечебных коктейлей, внутривенного введения. Эта терапия базируется на фотохимической сенсibilизации воздуха и воды с созданием синглетного кислорода - высоко реактивного вещества с очень коротким (2 - 10 микросекунд) периодом полураспада. При трансформации синглетного кислорода образуются вторичные долгоживущие физиологически активные факторы, вызывающие цепь биохимических и биофизических реакций внутри клеток, нормализующие обменно-окислительные процессы и обновляющие природное антиоксидантное состояние человека.

Синглетно-кислородная терапия применяется для лечения и профилактики заболеваний, проведения курса реабилитации больных и здоровых людей в таких отраслях как: пульмонология, кардиология, эндокринология, неврология, травматология, дерматология, иммунология, радиология, урология, акушерство и гинекология, геронтология, спортивная медицина.



Рис. 2. Концентратор кислорода Bitmos OXY 6000.

Обогащение воздуха кислородом используется не только для лечения хронических легочных больных, но и для улучшения самочувствия всего населения. Кислород в помещениях – способ улучшения качества жизни, подорванного всеобщим ухудшением экологической обстановки. Стандарт концентрации кислорода в воздухе 19 - 21%. Но это только в малонаселённых районах, где нет крупных предприятий и много лесных массивов и водоёмов. В городах же количество кислорода значительно меньше - 15%. А во времена циклонов, при пониженном атмосферном давлении - концентрация кислорода уменьшается до 12%, и человек испытывает явное кислородное голодание: он ощущает недомогания, целый ряд болезней и ухудшение настроения. Люди, вдыхающие воздух с достаточной концентрацией кислорода (21%), чувствуют себя гораздо лучше, чем люди, дышащие воздухом с пониженной концентрацией кислорода.

Пыль, выхлопные газы, продукты деятельности промышленных предприятий в сочетании с токсинами и табачным дымом, различными типами аллергенов, запахами синтетических покрытий и т.п. наполняют ту атмосферу, которой мы дышим. Эту проблему решает качественный воздухоочиститель. Однако даже самый чистый воздух не создаст комфортных условий дыхания, если в нём недостаточно кислорода, поэтому промышленность выпускает кондиционеры, снабжённые генераторами кислорода, обеспечивающие требуемый химический состав воздуха в помещении. Используя мембранную систему обогащения воздуха кислородом, кондиционер увеличивает содержание кислорода до уровня не менее 21% и подаёт его в помещение. Кондиционеры с генератором кислорода оснащены кислородобогащающей мембраной (силикон, толщина непористого рабочего слоя 0,1 мкм), хорошо пропускающей кислород. Поскольку скорость прохождения кислорода через мембрану в 2,5 раза больше, чем у азота, то концентрация кислорода в воздухе на выходе кондиционера 30%, а его концентрация в помещении - 21%. Обогащённый кислородом воздух наполняет помещение, обеспечивая оптимальный баланс кислорода для жизнедеятельности человека.

1.5 Горный воздух: клинические свойства

Современная лечебная и профилактическая медицина проявляет все больший интерес к проблеме неспецифической резистентности и поискам путей ее стимуляции в здоровом и больном организме. Наряду со стимуляторами фармакохимической природы, для повышения компенсаторных возможностей организма используются метеорологические факторы, в частности условия высокогорья, где наблюдается снижение парциального давления кислорода. Так, более низкие концентрации кислорода в горах обуславливают пышную растительность альпийских лугов и большую продолжительность жизни горцев.

При дыхании разреженным воздухом в организме имеются определенные резервы кислорода, позволяющие ему нормально функционировать до тех пор, пока концентрация кислорода во вдыхаемой среде не снизится настолько, что включатся механизмы компенсации. Механизмы компенсации гипоксии генетически запрограммированы и имеют определенное приспособительное значение в формировании комплекса адаптационных реакций, направленных на повышение устойчивости организма к экстремальным факторам - резистентность. Адаптация – приспособление живого организма к постоянно изменяющимся условиям существования, выработанное в процессе эволюционного развития. В ответ на действие раздражителя в организме развиваются адаптационные реакции. На действие слабых раздражителей (малые дозы), развивается физиологическая адаптационная реакция - реакция тренировки; на действие раздражителей средней силы (дозы) – реакция активации.

Реакцию тренировки используют для достижения противовоспалительного эффекта (острые воспалительные процессы), для снижения свертывания крови, а также в качестве защитного средства при лучевом лечении и химиотерапии. История применения природных факторов в профилактике и лечении болезней, в том числе и горного климата, насчитывает тысячелетия. Гиппократ рекомендовал ездить в горы людям с больными легкими и тем, кто перенес тяжелое заболевание. Марко Поло, путешествуя по Азии, отмечал, что жителей долин, страдающих различными недугами, поднимают в горы, где они выздоравливают за несколько дней. На знаменитые горные курорты Швейцарии, например, Давос, уже третье столетие съезжаются тысячи пациентов со всех концов света.

Положительное влияние горного климата на здоровье людей заставило задуматься об искусственном создании атмосферы горного воздуха для целительной гипоксии. Преимущества использования нормобарической гипоксии по сравнению с горноклиматической терапией и барокамерной гипоксией связаны с доступностью применения в клинике, отсутствием негативных эффектов перепадов барометрического давления, возможностью строгой дозировки лечебного фактора и адекватного непосредственного контроля функционального состояния пациента.

Действительно, поднимать больных людей в горы или запирать их в автоклаве – не лучший выход. Поэтому весьма актуальным оказалось моделирование горного климата с помощью специальных аппаратов – гипоксикаторов - и использование их для лечения и оздоровления в повседневной жизни. Гипоксикаторы способны точно дозировать содержание кислорода во вдыхаемом воздухе (гипоксической газовой смеси) и осуществлять оперативный контроль за состоянием пациентов.

1.6 Гипоксическая тренировка и гипокситерапия

В настоящее время во всём мире отмечается рост хронических обструктивных заболеваний легких (ХОЗЛ), хронического обструктивного бронхита (ХОБ) и бронхиальной астмы (БА) - группы болезней, являющихся результатом перехода острого воспаления в хроническое. Основной причиной патологических процессов является загрязнение воздушной среды, внедрение химии в сельское хозяйство и быт, а также широкое использование антибиотиков, вакцин и др. Профилактику таким эффектов можно провести с помощью немедикаментозного метода лечебной гипоксии.

В условиях предварительной тренировки к умеренной гипоксии повышается резистентность организма к разнообразным патогенным факторам. При адаптации к умеренной гипоксии усиливается иммунный ответ на антигены и повышается уровень иммуноглобулинов сыворотки крови. Повышение неспецифической резистентности организма при гипоксической тренировке проявляется также в виде повышения устойчивости к переохлаждению, перегреванию, физическим перегрузкам.

Гипоксическая тренировка [11] - методика улучшения функционального состояния, работоспособности, жизнеспособности и качества жизни *здорового человека* путем дозированных гипоксических воздействий в нормобарических (при нормальном давлении) или гипобарических (при высоких давлениях) условиях. Нормобарическая гипоксическая тренировка осуществляется с использованием гипоксических (со сниженным содержанием кислорода) газовых смесей, подаваемых для дыхания из приборов, способных точно дозировать содержание кислорода во вдыхаемой газовой смеси. При этом общее давление остаётся постоянным и равным 1 атм. Напротив, гипобарическая гипоксическая тренировка осуществляется в барокамерах, в которых уменьшение содержания кислорода во вдыхаемом воздухе создается за счет снижения барометрического давления («подъема» на высоту). При этом общее давление существенно отличается от атмосферного.

В основе метода гипоксической тренировки лежит чередование дыхания газовой смесью со сниженным содержанием кислорода (соответствующем горному воздуху на высоте 2,5 – 6 тыс метров) и дыхания атмосферным воздухом при нормальном барометрическом давлении. Метод искусственно понижает уровень кислорода в крови человека, на что организм реагирует большим количеством защитных реакций и в результате сам себя лечит от многих болезней.

Гипокситерапия при нормальном атмосферном давлении, заключающаяся в снижении концентрации кислорода во вдыхаемом воздухе до 10-12% по сравнению с обычным воздухом, в котором концентрация кислорода 21% при сохранении общего давления в 1 атм, свободна от указанного недостатка. Это - способ повышения неспецифической резистентности организма за счет адаптации к постепенно, в течение нескольких дней снижающемуся содержанию кислорода, при использовании газовой гипоксической смеси, с 15 % кислорода и 85 % азота (в первые дни адаптации) в нормобарических условиях и 12-10 % кислорода – в последующие дни [12-18].

Широкое внедрение обеднённого по кислороду воздуха в медицинскую практику произошло после разработки метода **прерывистой** нормобарической гипокситерапии (ПНГ). Особенность метода состоит в индивидуальном подборе режима интервальной гипоксической тренировки,

который зависит от результатов пробы с задержкой дыхания на вдохе с фиксированием времени ее продолжительности [19, 20]. Метод не является методом лечения или профилактики какого-то специфического заболевания. Это - способ стимуляции организма, повышающей его сопротивляемость, благодаря чему достигается эффект лечения и профилактики многих заболеваний.

Гипоксическая тренировка применяется для повышения физических и интеллектуальных возможностей человека за счет увеличения функциональных резервов систем транспорта кислорода на всех ее уровнях (от верхних дыхательных путей до клеточного дыхания); нормализации измененного иммунного статуса человека вследствие действия неблагоприятных экологических и профессиональных факторов; устранения явлений хронического утомления; подготовки к работе в экстремальных условиях; оптимизации психоэмоционального состояния при возникновении нервно-эмоциональных нагрузок; подготовки беременных женщин с целью профилактики отклонений в развитии плода. Тренировка положительно влияет и на психологический статус человека: снижается уровень реактивной и личностной тревог, депрессии, повышается самочувствие.

Метод доступен и достаточно прост, имеет мало противопоказаний, что создает предпосылки для широкого его использования в амбулаторных, стационарных и санаторно-курортных учреждениях.

В результате воздействия гипоксии повышается лёгочная вентиляция, увеличивается кровоток, стимулируется образование гемоглобина в эритроцитах, усиливается способность клеток утилизировать кислород за счет активации дыхательных ферментов и антиоксидантной системы. Неспецифический адаптационный и антистрессорный механизмы действия интервальной гипоксической тренировки предопределили достаточно широкий круг возможного их применения в клинической практике (профилактика гипоксии плода, нейроциркуляторная дистония, артериальная гипертензия, ишемическая болезнь сердца). Метод показан для профилактики инвалидности за счет снижения факторов риска, в частности, по ишемической болезни сердца, гипертонической болезни, атеросклерозе.

Гипокситерапия - имитация высокогорных условий по содержанию кислорода в воздухе при нормальном или сниженном атмосферном давлении. Как и при гипоксической тренировке, при гипокситерапии основным лечебным фактором является низкое содержание кислорода во вдыхаемом воздухе. При гипоксической тренировке параметры режима «жестче», что связано с более высокой (по сравнению с больными) исходной гипоксической резистентностью здорового человека. Режимы гипокситерапии «мягче», поскольку ориентированы на состояние больных с функциональной недостаточностью отдельных органов или систем организма.

Спектр применения гипокситерапии с лечебной целью разнообразен. В первую очередь, это заболевания легких: пневмонии, бронхиты, бронхиальная астма. Эффективна она и при заболеваниях сердечно-сосудистой системы, и при хронических воспалительных заболеваниях. Гипоксия показана при сахарном диабете, тиреотоксикозе, ожирении, язвенной болезни и пародонтозе, а также при гипопластической и железодефицитной анемии. Этот немедикаментозный метод лечения действует при лекарственной болезни и различных аллергических состояниях.

Особенно эффективной гипокситерапия оказалась при лечении больных астмой.

Важнейшей проблемой в терапии бронхиальной астмы является устойчивый контроль за клиническими проявлениями заболевания, поддержание и увеличение сроков ремиссии. Используемая сегодня исключительно базисная терапия (т.е. терапия, включающая только противовоспалительные и бронхорасширяющие лекарственные препараты) не обеспечивает адекватного контроля за астмой. Включение в программу лечения больных бронхиальной астмы немедикаментозных методов даёт более устойчивую и длительную ремиссию, способствует снижению лекарственной нагрузки и связанных с ней осложнений, и, в ряде случаев, ведёт к отмене базисной терапии.

1.7 Аппаратура и методика гипокситерапии

Для проведения гипокситерапии используются специальные аппараты - гипоксикаторы. Их развитию способствовало появление мембранных гипоксикаторов, вырабатывающих

гипоксическую газовую смесь (ГГС) непосредственно из окружающего воздуха. Аппаратура обеспечивает изменение в широких пределах парциального давления кислорода в воздухе, подаваемого пациенту для дыхания, причём импульсы давлений различаются по амплитуде, длительности и скважности.

Аппарат «горного воздуха» обеспечивает «подъём на высоту», но в отличие от реальных восхождений в горы, здесь изменяется только парциальное давление кислорода, а общее давление остаётся постоянным (компенсируется повышением парциального давления азота) и равным одной атмосфере. (При подъёме на высоту 500 м над уровнем моря количество кислорода в воздухе уменьшается на 15 г/м³). Тренировка включает последовательное вдыхание «горного воздуха» (вплоть до высот 8000-9000 км) и воздуха состава, типичного для уровня моря. Обычно перепады «высот» бывают небольшими, но в некоторых случаях осуществляется «прыжок с парашютом из стратосферы», когда перепады содержания кислорода во вдыхаемом воздухе весьма существенны.

Отечественный гипоксикатор «Эверест» (фирма КЛИМБИ) рис. 3 предназначен для получения гипоксической газовой смеси непосредственно из воздуха [21]. Принцип действия основан на использовании полимерных мембран, обеспечивающих селективную проницаемость газов, содержащихся в атмосферном воздухе. Основные технические характеристики азотных генераторов: производительность 0,5-20 л/мин, концентрация азота 96-99,5% об., влажность 2% отн., давление на выходе 6-8 атм. Производительность варьируется в интервале от 20 до 500 л/мин. Конструктивно аппарат состоит из трех блоков: компрессор, блок подготовки воздуха, мембранный блок. Рабочим элементом является асимметричная мембрана из поливинилтриметилсилана, с тонким (несколько микрон) непористым селективным слоем. Требуемый интервал состава газовой смеси обеспечивается в одну стадию, без каскадирования. Для использования аппарата одновременно разными пациентами в контур гипоксикатора введен сменный бактериальный фильтр со стерилизующимися масками. Гипоксикатор содержит последовательно соединенные маску, средство для очистки вдыхаемого воздуха от микроорганизмов, средство для изменения концентрации вдыхаемой газовой смеси и дыхательный мешок, образующие единый воздуховод вдоха-выдоха.

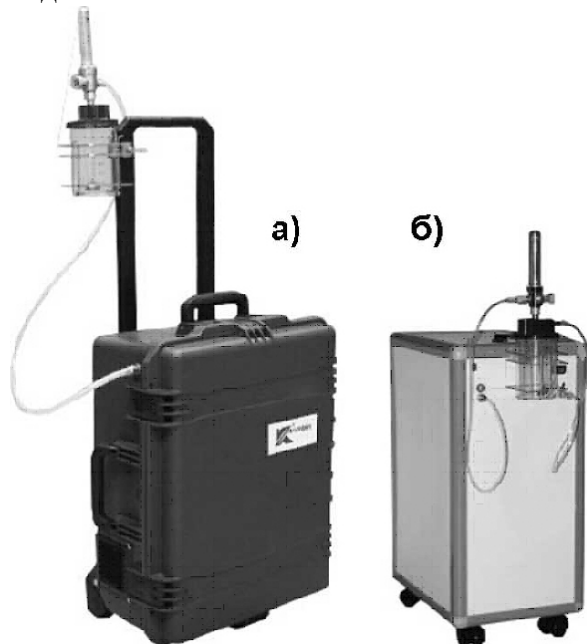


Рис. 3. Мембранный гипоксикатор «Эверест-1» - прибор для профилактики, лечения и реабилитации безмедикаментозным методом гипоксической стимуляции: а – модель 0,5; б – модель 07м.

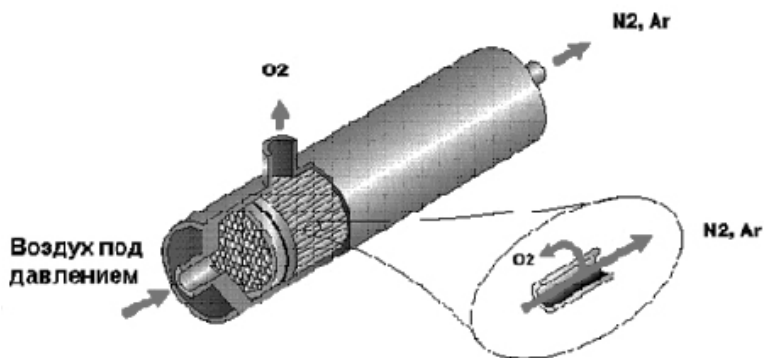


Рис. 4. Схема мембранного аппарата на полимерных полых волокнах, предназначенного для разделения воздуха.

На практике используются смеси ГГС-10, ГГС-12 и ГГС-15, содержащие 10, 12 и 15% кислорода, соответственно. Дыхание газовыми смесями осуществляется в циклично-фракционированном режиме: дыхание смесью 3-5 мин (за одну минуту дыхания при нормальной вентиляции легких человек «поднимается» (по содержанию кислорода в крови) на 1000 м, а за 5 минут - до 5000 - 5500 м.), а затем - дыхание атмосферным воздухом также в течение 3-5 мин (один цикл). Число циклов можно варьировать в пределах 1-10 в зависимости от показаний. Время дыхания ГГС в течение одного сеанса составляет 30-60 мин при общей продолжительности сеанса 60-120 мин, т.е. ежедневное число гипоксических циклов доходит до 10. Содержание кислорода в газовых смесях различно в зависимости от переносимости пациентом кислородной недостаточности (оптимальной газовой смесью является ГГС-10, двух газовая смесь 10% кислорода и 90% азота; негорючая и невзрывоопасная смесь.). Ритм курса можно варьировать в зависимости от показаний и возможностей, что особенно важно в амбулаторной практике. Обычным ритмом гипокситерапии является ежедневное дыхание ГГС или дыхание 3 раза в неделю (через день). Продолжительность курса 30-60 дней.

Помимо плоскостных, существуют мембранные аппараты, в которых рабочим элементом являются полые волокна, изготовленные из полимера мембранного типа (т.е. высокопроницаемого и селективного по разделяемым газам). Примером является азотный мембранный генератор АМГ 1-99,9 [22] – обеспечивающий получение 1 м³/час азота с остаточным содержанием кислорода не более 0,1 %. Количество пациентов 1 - 4. Мембранный модуль составлен из тонких полых полимерных волокон (рис. 4).

1.8 Методы обогащения воздуха: преимущества и недостатки

В настоящее время среди портативных генераторов кислорода и азота медицинского назначения конкурируют два метода: мембранная технология (селективные полимерные мембраны, в виде плёнок или полых волокон) и короткоцикловая адсорбция (колонны из гранулированных пористых неорганических адсорбентов).

Так, упомянутая выше фирма КЛИМБИ, помимо мембранного аппарата «Эверест» производит генераторы азота, работающих по принципу короткоцикловой адсорбции на основе молекулярных сит, которые позволяют получать азот с чистотой до 99,99% об. Основное преимущество по сравнению с генератором азота с использованием мембранных технологий является более высокая производительность. Здесь как адсорбция, так и регенерация адсорбента осуществляется без нагрева, с относительно короткими интервалами переключения.

Мембранные генераторы азота по сравнению с адсорбционными системами обладают следующими недостатками:

1. Современные мембранные системы нуждаются, для производства одного и того же количества азота при одной и той же степени его очистки от кислорода, в большом объеме сжатого воздуха. Поэтому мембранным системам требуется больший по производительности компрессор, потребляющий больше электроэнергии.
2. Чувствительность мембранных генераторов азота к давлению поступающего сжатого воздуха. Мембранные системы рассчитаны на работу со сжатым воздухом давлением 10-13 бар. При падении

давления до 7 бар эффективность мембранных систем снижается на 40-50%. Это означает, что для мембранного генератора необходим компрессор с рабочим давлением выше 13 бар. В адсорбционных аппаратах рабочим давлением является 6-7 бар (изб) - т.е. то давление, которое обычно имеется в компрессорных сетях предприятий.

3. Чувствительность мембранных систем к температуре. Как правило, мембранные генераторы азота рассчитаны на работу со специально подогреваемым (обычно до 45-55°C) сжатым воздухом, что приводит к дополнительным расходам и к появлению дополнительного источника риска, связанного с резким снижением эффективности системы в случае неисправности системы нагрева. При снижении же температуры эффективность мембран значительно уменьшается. Нагрев воздуха, необходимый для эффективной работы мембран, приводит к их постепенной деградации. Адсорбционные генераторы азота не нуждаются в нагревании сжатого воздуха и малочувствительны к его температуре, как с точки зрения эффективности работы, так и износа.

4. Мембранные устройства чрезвычайно чувствительны к температурному режиму и наличию загрязнений. Реальный срок эксплуатации мембран не превышает 5 лет. Используемые в адсорберах углеродные молекулярные сита не нуждаются в замене в течение 15 лет. Стоимость же молекулярных сит ниже стоимости мембранных модулей.

В свою очередь мембранные системы имеют преимущества перед короткоцикловой адсорбцией: непрерывность процесса, малая материалоёмкость и др.

2. Ксенон в медицине

В последнее время стабильные тяжёлые благородные газы всё чаще используются для проведения наркоза. Делаются попытки применения их в терапии и реабилитации, а также для создания искусственной гипоксии с целью повышения сопротивляемости организма неблагоприятным внешним условиям.

2.1 Физиологические эффекты индифферентных газов

Известно, что всякое химически индифферентное вещество, растворимое в липидах клеточной мембраны, является наркотиком, не позволяющим нервным клеткам генерировать импульсную активность при раздражении [23]. Современная теория утверждает, что наркоз происходит при растворении инертного газа в гидрофобной части мембраны, что вызывает её расширение и приводит к нарушению ионной проницаемости.

Сейчас инертные газы начинают применять в медицине. Так, установлено, что использование кислородно-гелиевых смесей эффективно при лечении ряда заболеваний органов дыхания и сердечно-сосудистой системы, реабилитации после переохлаждения и физических нагрузок. Применение кислородно-аргоновых гипоксических смесей повышает резистентность организма к гипоксии и улучшает сон после психофизических нагрузок. С помощью ксеноновых смесей ведут терапию бессонницы, неврозов, абстинентных состояний, снижают болевую чувствительность и др. По силе наркотического эффекта индифферентные газы образуют убывающий ряд: ксенон, криптон, аргон, азот, неон, водород, гелий. Если гелий не вызывает наркоза даже при давлении в 100 атмосфер, то при применении аргона наркоз наступает при 16-18 атм, при использовании криптона – при 3,5 атм, а ксенон вызывает наркоз при обычном атмосферном давлении.

Наркотические свойства ксенона известны с 1946 года, для наркоза он применён в США в 1951 г., а в СССР – в 1962 г. Сегодня ксенон является лучшим анестетиком. Он не токсичен, не имеет противопоказаний, обладает мощными анестезиологическими свойствами, рекомендован пациентам с высокой степенью операционного риска, характеризуется быстрым выходом из наркоза, причём не даёт побочных эффектов. Смесь ксенон-кислород – более мощный анестетик, чем смесь N_2O-O_2 . Ксенон применяется при болезни Паркинсона, шизофрении, депрессивных расстройствах и т.п. Возможно, ксенон станет самым идеальным депрессантом 21-го века.

2.2 Ксенон в анестезии, наркозе и терапии

Ксенон – благородный газ – сочетает низкую токсичность с возможностью растворяться в биологических жидкостях и клеточных мембранах, осуществлять воздействие на обменные и клеточные процессы посредством физических и биофизических механизмов.

Ксенон – газ, без запаха и цвета, плотность при 0°C – 5,851 г/л (ксенон в 4,5 раза тяжелее воздуха и в 3,2 раза тяжелее закиси азота). Слабо растворим в воде (при 37°C, 85 см³/л), хорошо растворим в жирах (растворимость ксенона в оливковом масле при 0°C 1700 см³/л), коэффициент распределения в системе масло-вода равен 20, а в системе кровь-газ 0,115, что значительно ниже, чем у других используемых в клинике анестетиков. Может накапливаться в слабо проветриваемых помещениях, что представляет некоторую опасность для обслуживающего персонала. Предельно допустимая концентрация ксенона, согласно ГОСТ 12.1.005-76, равна 300 мг/м³.

Ксенон выступает как альтернатива закиси азота при комбинированном наркозе. Он легко проникает через лёгкие, не изменяя показателей газообмена, не подвергается биотрансформации и после прекращения подачи газа в течение 5 мин выделяется из организма. Лёгкое введение в наркоз (1,5 мин), хорошая его управляемость, быстрое пробуждение (3-5 мин), минимально выраженная посленаркозная депрессия, хорошее сочетание с другими анестезиологическими препаратами обеспечили перспективы использования ксенона для наркоза. В отличие от других анестетиков, ксенон не повышает церебральный кровоток и внутричерепное давление, что не создаёт ограничений при использовании его в нейроанестезиологической практике. Препарат Хе-О₂ является мощнейшим нейропротектором.

Ксеноновая анестезия выявила много других привлекательных свойств ксенона, кроме свойств анестетика, например, способность выключать сознание. Анестезия ксеноном легко управляема, комфортна и безопасна для пациентов. Ксенон может быть анестетиком у больных с тяжёлыми сопутствующими сердечно-сосудистыми заболеваниями и заболеваниями печени, поджелудочной железы и др. Применение ксеноново-кислородной анестезии в сочетании с региональной служит надёжным методом защиты организма от хирургической травмы. Ксенон показан при проведении анестезии у больных с лекарственной аллергией.

Свойства, приближающие ксенон к идеальному ингаляционному анестетику, это: высокая молекулярная стабильность, отсутствие метаболизма в организме и токсических эффектов, невоспламеняемость газовых смесей, низкий коэффициент растворимости кровь-газ, высокая анестетическая активность, отсутствие побочных эффектов при хроническом воздействии в низких концентрациях. У него нет запаха, он не раздражает дыхательные пути, отсутствует активация центральной нервной системы и не нарушается целостность структур мозга. Ксенон не влияет на репродуктивную функцию, не имеет канцерогенных свойств, оказывает иммуностимулирующее действие.

В настоящее время Россия – единственная страна в мире, в которой официально разрешено использование ксенона для наркоза, и которая реализует эту возможность в широкой клинической практике.

В России ксенон разрешён для использования в анестезии, но только в анестезии – нет разрешения на его применение для каких-либо иных медицинских целей (впрочем, как и во всём остальном мире). Тем не менее, в специальных клиниках и лабораториях были проведены эксперименты, однозначно продемонстрировавшие большие перспективы применения ксенона для терапии [24].

Ксенон применяли в терапии экстремальных состояний у больных наркологического профиля, больных, зависимых от психоактивных веществ, для снятия наркотического абстинентного синдрома, при лечении больных с алкогольной зависимостью (снятие синдрома похмелья), и др. Терапия ксеноном хорошо сочетается с терапией другими психотропными препаратами, позволяет значительно снижать дозировки последних, избегая тем самым опасных осложнений и побочных эффектов. Есть основание считать ксенон потенциальным радиопротектором.

Повсеместное использование ксенона в практической медицине ограничивается его высокой стоимостью (в 2005 году 1 литр сверхчистого ксенона стоил в Европе 16\$).

Существует два пути удешевления:

- а) разработка и внедрение технологии рециклинга;
- б) поиск более дешёвого анестетика, аналогичного ксенону по наркотическим свойствам.

Наиболее близкими к ксенону по анестетическим свойствам газами являются криптон и радон. Хотя радон должен проявлять более сильный наркотический эффект, чем ксенон, однако его

использование невозможно из-за его высокой радиоактивности. Поэтому, дешёвой альтернативой ксенону может быть только криптон. Его стоимость в 15 раз меньше, чем ксенона, но его биологические свойства намного слабее. Тем не менее, ожидается, что использование криптона при повышенных давлениях может дать положительные эффекты для применения в медицине.

В настоящее время более перспективным способом снижения стоимости ксенона является рециклинг - переработка использованных для наркоза ксенон содержащей смеси газов.

Отметим, что проблема высокой стоимости ксенона, возможно, преувеличена. Уже сейчас, цена ксеноновой анестезии с учётом рециклинга не уступает по стоимости традиционным ингаляционным анестетикам. Но, учитывая его свойства, он становится значительно привлекательнее для применения в анестезиологии. Опыт использования ксеноновой терапии в наркодиспансерах показал, что стоимости традиционного и ксенонового курсов лечения практически одинакова, но использование ксенона в три раза снижает срок лечения. При этом имеется ряд преимуществ перед традиционными методами лечения: более быстрое проведение детоксикации организма, значительное снижение выраженности психосоматических расстройств; высокий анальгетический эффект; уменьшение медикаментозной нагрузки; ранняя адаптация больного к лекарствам; раннее начало реабилитационного этапа лечения.

При оценке будущих цен на ксенон нужно учитывать ещё одно важное обстоятельство. Всемирная организация здравоохранения рекомендовала запретить производство фтор- и хлорсодержащих анестетиков (т.е. основных компонентов современного наркоза) в 2030 году. Тогда стоимость традиционных анестетиков превысит стоимость медицинского ксенона.

2.3 Производство медицинского ксенона и аппаратура для ксенонового наркоза

Ксенон широко представлен во Вселенной – в атмосфере, природных газах, минералах, космосе. Относительная распространённость атомов ксенона на Земле $2,39 \cdot 10^{-11}$. Содержание криптона и ксенона в атмосферном воздухе по объёму и весу составляет соответственно 0,000087% и 0,000039% атмосфере ($0,086 \text{ см}^3$ в 1 м^3). На сегодняшний день воздух остаётся наиболее освоенным и неисчерпаемым источником промышленного получения ксенона: 1 млрд. тонн ксенона, который содержится в земной атмосфере, в состоянии обеспечить на неопределённо долгие времена потребности человечества в этом газе при любом высоком уровне его потребления.

Несмотря на относительно малое содержание ксенона в атмосферном воздухе (для получения 1 м^3 ксенона необходимо переработать 11 млн м^3 воздуха) при существующих в настоящее время масштабах разделения воздуха для получения из него кислорода можно попутно извлекать довольно значительные количества криптона и ксенона.

Как уже упоминалось, Россия – первая и единственная страна в мире, в которой официально разрешён ксенон для широкого медицинского применения. Но работа с ксеноном на современной высокопоточной наркозной технике невозможна.

Анестезия ксеноном – идеологически иная анестезия, чем традиционно используемая при наркозе [25]. В связи с дефицитом и высокой стоимостью ксенона она должна быть минимально-поточной, поскольку средне-поточная анестезия ксеноном экономически нерентабельна. Ксеноновую анестезию следует проводить в условиях закрытого контура.

Возникла необходимость создания адаптированной к ксенону наркозной техники (низкопоточных установок), и контрольно-измерительной аппаратуры. Для осуществления методики сберегающей низкопоточной ксеноновой анестезии нужно иметь наркозно-дыхательный аппарат, работающий по закрытому малопоточному контуру с расходом ксенона 15-20 литров на 2,5-3,0 часовую операцию.

В России создан портативный аппарат ингаляционного наркоза с регулируемой смесью кислорода и ксенона (диапазон концентраций Xe 30-70%) «КСИН» предназначенный для оказания медицинской помощи в медицинских и оздоровительных учреждениях, в т.ч. в отделениях интенсивной терапии и реанимации [26]. Функциональные задачи решаются на элементах пневмоавтоматики. Аппарат регулирует потоки кислорода в диапазоне 0-10 л/мин, ксенона 0-5 л/мин. КСИН также обеспечивает плавную регулировку концентрации ксенона в смеси с кислородом в диапазоне 30-75% и экстренную подачу кислорода пациенту 45 л/мин.

Необычность ксеноновой анестезии состоит в том, что она неизбежно связана с технологией рециклинга «отработанного» газа. Рециклинг ксенона – существенная часть задачи снижения стоимости ксенона и увеличения числа ксеноновых анестезий без изменения уровня промышленного производства ксенона. Технология рециклинга включает в себя утилизацию отработанного ксенона путём адсорбции газа на выходе из наркозного аппарата, накопление отработанного газа с последующей десорбцией его, тщательную очистку для повторного использования [27].

Внедрение технологии ксенон-сберегающей анестезии обусловлено не только экономическими причинами, но и стремлением к экологической безопасности, поскольку накопление ксенона вблизи рабочего места анестезиолога при плохой вентиляции может вызвать у персонала состояние лёгкого опьянения.

Общий расход ксенона составляет 20 л на операцию продолжительностью 110 мин. Для рециклинга желательно собирать 60 - 85% от затраченного ксенона.

Суть технологии рециклинга заключается в следующем. Выдыхаемая пациентами газонаркотическая смесь проходит через адсорбер на котором высвобождается ксенон. Далее накопленный в сорбенте ксеноновый концентрат извлекается из адсорбера и поступает на установку очистки ксенона для восстановления до качества медицинского. Данная технология позволяет снизить стоимость медицинского ксенона за счёт его многократного использования.

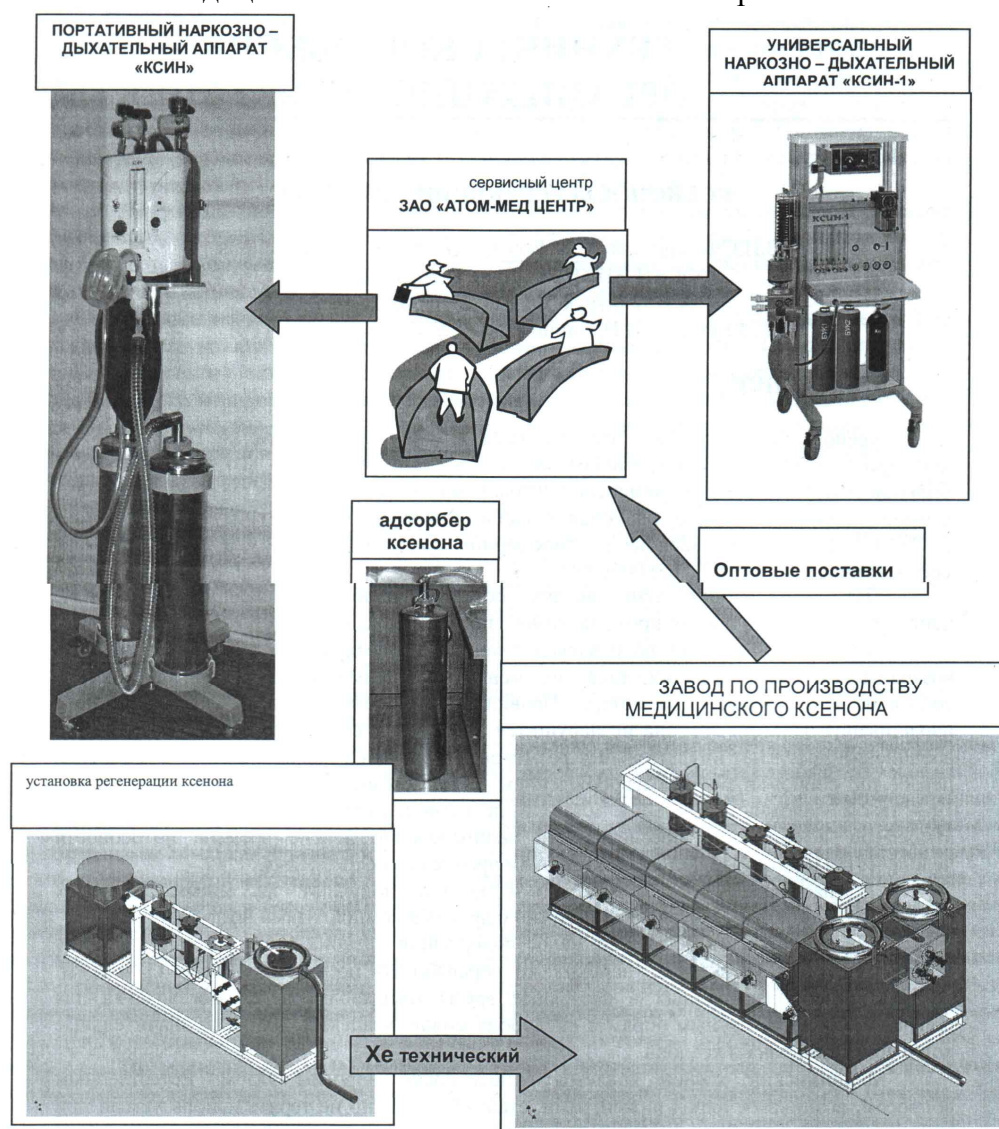


Рис. 5. Ксеноносберегающий комплекс.

Ксеноносберегающий комплекс (рис. 5) включает в себя следующие основные элементы:

- наркозно-дыхательный аппарат (КСИН-1), обеспечивающий подачу ксенонового анестетика и включающий адсорберы ксенона (блок улавливания ксенона – БУК);
- установку регенерации ксенона, позволяющую извлекать ксеноновый концентрат из адсорберов в стандартные баллоны;
- установку очистки и получения медицинского ксенона.

Улавливание ксенона из газонаркоотической смеси проводится блоком улавливания ксенона (БУК). БУК - проточный аппарат с засыпанным адсорбентом (активированным углём) объёмом 7,5 л. При комнатной температуре БУК способен поглотить до 150 л ксеноновой смеси. Кислород не поглощается адсорбентом и свободно выходит в атмосферу. В БУКах в сорбированном виде находится ксенон, вода, углекислый газ, азот и кислород. В газовой фазе в блоках - кислород и азот.

Установка регенерации ксенона (УРК) предназначена для регенерации БУКов. В ней используется принцип разности давлений газов в сообщающихся сосудах. Разность давлений рабочих сред создаётся за счёт нагрева (150-180°C) одного из сосудов и охлаждении другого. Для освобождения от H_2O и CO_2 десорбированный газ пропускают через цеолит. Вода вымораживается при -50-70°C. При поступлении оставшихся газов в баллоны происходит процесс конденсации и кристаллизации ксенона. Несконденсировавшиеся кислород и азот удаляются из баллонов в атмосферу.

Для удовлетворения высоких требований к медицинскому ксенону разработана установка по производству ксенона медицинского УКМ-5, в состав которой входят два блока, один из которых осуществляет регенерацию ксенона из БУКов, а второй производит тонкую очистку технического ксенона. В установке производства медицинского ксенона используется адсорбционный способ очистки газа от сопутствующих компонентов, а также глубокое охлаждение ксенона. Очистка ксенона от примесей азота, кислорода и водорода проводится на активированной титановой губке с последующей выморозкой ксенона при -50°C.

Постепенно расширяющее применение ксенона в медицине, с одной стороны, и успешное применение мембранных методов для разделения воздуха, с другой, позволяет надеяться, что мембранная технология может быть успешно применена для разделения смесей ксенон-кислород.

*__*__*

Как следует из анализа опубликованных данных, некоторые смеси газов достаточно широко используются для профилактики болезней и их лечения. Так, воздух, обеднённый по кислороду применяется для тренировки лиц с повышенными физическими нагрузками (например, спортсменов) и для снижения астматических эффектов, а воздух обогащённый по кислороду – для создания комфорта в экологических неблагоприятной окружающей среде, стимулирующих фито коктейлей и облечения состояния больных после операций, при приступах астмы и т.п. Для широко распространения гипоксической тренировки и кислородотерапии были созданы мобильные компактные аппараты, использующие в качестве сырья атмосферный воздух, обеспечивающие получение воздушных смесей с широким диапазоном концентраций кислорода и предназначенные как для амбулаторного, так и домашнего использования. В настоящее время в аппаратах для создания искусственного воздуха конкурируют две технологии: короткоцикловая (качающаяся адсорбция) и мембранная технология, работающая в стационарном режиме. Каждая из них имеет свои достоинства и недостатки. Согласно мнению некоторых авторов, для победы в этой конкуренции, мембранная технология должна перейти на нестационарные режимы эксплуатации. Выяснение перспектив использования мембранных нестационарных режимов в разделении воздуха на отдельные компоненты и является одной из задач настоящей работы.

Опубликованные данные так же свидетельствуют, что ксенон активно используется в анестезии и имеет широкий потенциал применения в терапии и профилактике. В настоящее время мембранные технологии в приготовлении ксенон/кислородных смесей не используются. Выявление перспектив применения мембранных методов разделения (в стационарном и нестационарном режимах) для подготовки ксенонсодержащих смесей медицинского назначения и является одной из задач настоящей работы.

II. МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МЕДИЦИНСКИХ ГАЗОВ В СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

Рассмотрим особенности разделения газов полимерами. В настоящее время установлены корреляционные зависимости между такими параметрами газа, как молекулярная масса, размер молекулы, форма молекулы, потенциал газ-газ взаимодействия и др., с одной стороны, и коэффициентом диффузии (растворимости или проницаемости) с другой. Точность предсказания значений транспортных параметров зависит от способа выбора потенциала взаимодействия, метода определения размера молекулы газа и т.п.

В данной главе на основе информации, собранной в Базе данных ИНХС по параметрам селективной диффузии, изучены зависимости коэффициентов проницаемости медицинских газов сквозь мембраны из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) от сечения молекул диффундирующего газа и от силовой константы в потенциале Леннарда-Джонса.

1. Система газ-полимер

1.1 Газовые законы и потенциалы взаимодействия

Газовые законы дают основу оптимального выбора физического параметра газа, требуемого для адекватного описания процесса газопроницаемости полимера.

Уравнение состояния, выводимое из газовых законов, тесно связано с силами, действующими между молекулами [28]. Если вид взаимодействия определен, то возможно получить уравнение состояния. Уравнение Клайперона-Менделеева (уравнение состояния идеального газа), устанавливает связь между объемом газа, V , давлением, p , и абсолютной температурой в градусах Кельвина, T :

$$pV = nRT = NkT = \frac{m}{M} RT = \nu RT \quad (1)$$

где $n=N/N_A$ - число молей газа, N - число частиц в объеме V , $\nu=m/M$, $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$ - число Авогадро, - универсальная газовая постоянная, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К - постоянная Больцмана, m - масса газа, M - его молекулярная масса, $R=8,31431$ Дж/моль·К - универсальная газовая постоянная.

Соотношение Клайперона-Менделеева совершенно точно, если газ весьма разрежен. Однако для реального газа это не всегда выполняется и приходится учитывать потенциальную энергию взаимодействия молекул газа между собой. Простейшим уравнением состояния, описывающим неидеальный газ, является уравнение, предложенное Ван-дер-Ваальсом [29]:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (\bar{V} - b) = RT \quad (2)$$

где $\bar{V}$ - объем одного моля вещества, a и b - константы, учитывающие отклонение свойств реального газа от свойств идеального.

Параметр $\frac{a}{V^2}$, имеющий размерность давления, учитывает притяжение между молекулами газа за счёт ван-дер-ваальсовых сил (при постоянных T и V увеличение величины a приводит к уменьшению p , т. к. притяжение молекул уменьшает давление на стенки сосуда). Необходимость введения поправки на притяжение для согласования уравнения состояния с экспериментальными данными свидетельствует о наличии сил притяжения между молекулами. Параметр b является поправкой на собственный объем молекул газа и учитывает отталкивание молекул на близких расстояниях.

Уравнение (2) важно для интерпретации диффузионных явлений, поскольку именно по экспериментально измеренному параметру b находят газокINETический диаметр молекул, по которому строятся все корреляции транспортных параметров.

Поведение реального газа можно описать с помощью вириального уравнения. Идея состоит в использовании бесконечных рядов - разложений по степеням $1/V$ [30]:

$$p\bar{V} = RT \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right) \quad (3)$$

Обычно под вириальном уравнением (от латинского *vires* - силы) понимают уравнение состояния реальных газов, представляющее собой разложение давления p в ряд по отрицательным степеням молярного объема V :

$$p = \frac{RT}{V} \left[1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots \right], \quad (4)$$

где $B_2, B_3, \dots$ - вириальные коэффициенты (B_2 -второй, B_3 -третий и т.д.).

Вириальные коэффициенты $B_i(T)$ характеризуют взаимодействие между молекулами в системе. Коэффициенты $B_2, B_3, \dots$ (которые зависят от температуры, природы рассматриваемого газа, состава газовой смеси, но не зависят от плотности и давления) называются соответственно вторым, третьим, ... вириальными коэффициентами. Первый вириальный коэффициент равен единице, поэтому для разреженных газов ($V \rightarrow \infty$), а также при $B_2 = B_3 = \dots = 0$ вириальное уравнение, ограниченное первым членом ряда, переходит в уравнение состояния идеального газа $pV = RT$. Второй вириальный коэффициент газа при низких температурах отрицателен, а при высоких - положителен. Каждый вириальный коэффициент можно выразить через силы межмолекулярного взаимодействия. Так, второй вириальный коэффициент отражает парные взаимодействия, третий - тройные и т.д.

Константы уравнения Ван-дер-Ваальса a и b связаны с коэффициентами вириального уравнения состояния. Второй вириальный коэффициент равен

$$B_2 = b - \frac{a}{RT}, \quad (5)$$

а остальные коэффициенты не зависят от температуры: $B_n = b^{n-1}$.

По экспериментальным зависимостям p - V - T находят значение B_2 , из него - величину b (поправка на объем, занимаемый молекулами), из которой рассчитывают интересующий нас кинетический радиус молекулы, r :

$$r = \sqrt[3]{\frac{3b}{16\pi N}}, \quad (6)$$

где N - число молекул.

Статистическая физика позволяет теоретически рассчитать вириальные коэффициенты и их температурную зависимость, если известен потенциал межмолекулярного взаимодействия для данного газа.

Потенциалы межмолекулярного взаимодействия $U(r)$, или "потенциальные функции", определяют количественную связь между энергией притяжения (отталкивания) и расстоянием между молекулами.

Между молекулами газа существуют одновременно силы притяжения и силы отталкивания. При малых расстояниях между молекулами преобладают силы отталкивания. По мере увеличения расстояния r между молекулами, как силы притяжения, так и силы отталкивания убывают, причем силы отталкивания убывают быстрее. Поэтому при некотором значении r_0 (расстояние между молекулами) силы притяжения и силы отталкивания взаимно уравновешиваются.

Одним из распространенных в практических расчетах потенциалов межмолекулярного взаимодействия является потенциал Леннарда-Джонса.

Потенциал Леннарда-Джонса (потенциал 6-12) - простая модель парного взаимодействия неполярных молекул, описывающая зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними [31].

Различают силу межмолекулярного взаимодействия и потенциал взаимодействия (Рис. 6). Связь между ними:

$$f(r) = -U'(r) \quad (7)$$

Потенциал Леннарда-Джонса (потенциал 6-12):

$$U(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_\sigma}{r} \right)^6 \right] = \frac{a_1}{r^{12}} - \frac{a_2}{r^6}, \quad (8)$$

где $a_1 = 4\epsilon r_\sigma^{12}$, $a_2 = 4\epsilon r_\sigma^6$, $r_0 = r_\sigma \sqrt[6]{2}$ - точка минимума потенциала, ϵ - энергия взаимодействия.

Первое слагаемое в правой части описывает энергию отталкивания молекул, второе – энергию притяжения.

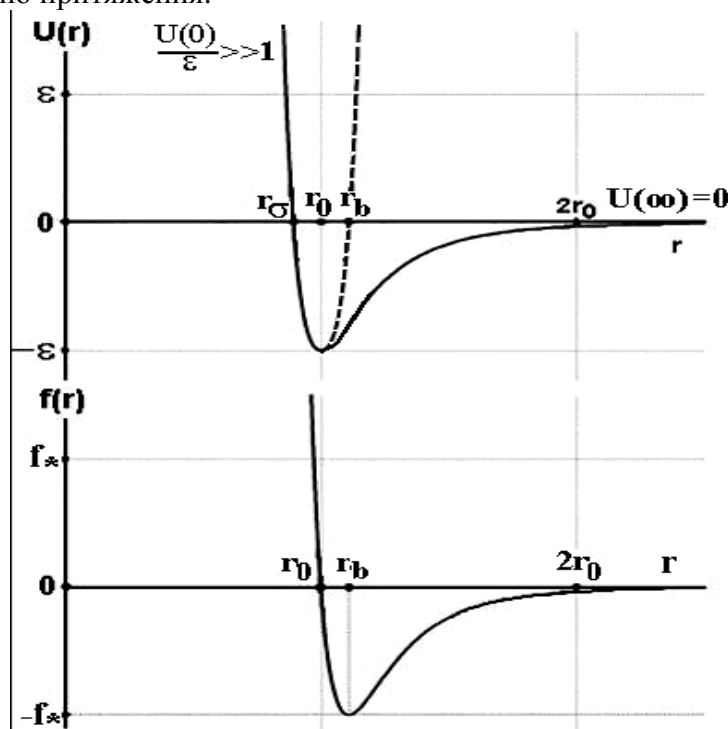


Рис. 6. Потенциал и сила взаимодействия (пунктир – гармоническое приближение).

Сила межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса:

$$f(r) = \frac{12\varepsilon}{r} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{13} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^7 \right] \quad (9)$$

где ε - глубина «потенциальной ямы», r_0 – расстояние, на котором сила взаимодействия равна нулю – положение устойчивого равновесия молекул (положению устойчивого равновесия r_0 молекул соответствует минимум потенциальной энергии), r_σ - наименьшее возможное расстояние между неподвижными молекулами (расстояние наибольшего сближения зависит от энергии сталкивающихся частиц, и, следовательно, от температуры), f^* - максимальная сила взаимодействия (Рис. 6).

Параметры r_σ и ε , имеющие размерности длины и энергии соответственно, являются постоянными, характеризующими химическую разновидность сталкивающихся молекул. Силовая постоянная потенциала Леннарда-Джонса ε/k имеет размерность градуса Кельвина, К. Потенциал 6-12 применяется для описания свойств переноса инертных газов и других газов, молекулы которых можно приближенно считать сферическими.

Параметры потенциала взаимодействия двух атомов инертного газа могут быть найдены из анализа физических величин, которые зависят от этого потенциала. Такими величинами являются дифференциальные и полные сечения рассеяния при столкновении двух атомов инертного газа, второй вириальный коэффициент инертных газов, коэффициент диффузии атомов в собственном газе, коэффициент теплопроводности и вязкости этих газов, спектры возбуждения двухатомных молекул инертного газа и др.

Значения ε/k можно оценить по известным значениям температур кипения, $T_{\text{кип}}$ или плавления, $T_{\text{пл}}$, газа:

$$\varepsilon/k \approx 1,15T_{\text{кип}} \approx 1,92T_{\text{пл}} \quad (10)$$

Газокинетический диаметр r_σ связан с константой в уравнении Ван-дер-Ваальса:

$$r_\sigma \approx 23b, \quad (11)$$

где размерность b – $\text{см}^3/\text{моль}$.

Потенциал взаимодействия связан со вторым вириальным коэффициентом. В случае потенциала Леннарда-Джонса:

$$B(T) = -\frac{4}{T} \int_0^{\infty} r^2 \left[-\frac{12}{r^{12}} + \frac{6}{r^6} \right] e^{-\frac{4}{r} \left(\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} \right)} dr. \quad (12)$$

Измеряя зависимость B_2 от температуры, и задав функциональную форму межмолекулярного потенциала, рассчитывают параметры потенциала, в том числе параметр ϵ/k , интересный с точки зрения описания растворения газов в полимерах.

1.2 Размеры молекул

В настоящее время для описания размеров атома (или молекулы) используется десяток различных видов атомных радиусов, таких как Ван-дер-Ваальсовы, орбитальные, кинетические, ковалентные и др. Наиболее распространенным является Ван-дер-Ваальсов радиус [32], который определяется как расстояние между центрами соседних атомов в конденсированном состоянии вещества. Ван-дер-Ваальсовы радиусы определяются из кристаллических структур отвердевших благородных газов. К сожалению, для диффузионных целей такие радиусы мало подходят. Во-первых, такие газы, как гелий и радон не могут быть получены в виде монокристаллов и, следовательно, к ним нельзя применить рентгеноструктурный способ измерения величин межатомных расстояний. Во-вторых, между Ван-дер-ваальсовыми радиусами и коэффициентами диффузии газов не наблюдается чётких корреляционных зависимостей. Лучшие корреляции возникают при использовании кинетических диаметров молекул.

Газокинетический радиус молекул газов вводится при расчёте эффективного сечения атомных столкновений; экспериментально он измеряется в явлениях переноса: диффузии, вязкости, температуропроводности и др. [33] Он уменьшается при росте температуры. Для устранения температурной зависимости в диффузии вводится понятие **высокотемпературного радиуса Стюарта** [34], который определяется как газокинетический радиус молекулы при бесконечно большой температуре, т.е. как некоторый предел температурной зависимости размеров атомов (при увеличении температуры эффективный газокинетический радиус уменьшается, стремясь к постоянному значению).

Кинетические диаметры молекул газов можно рассчитать из экспериментальных данных по рассеянию молекулярных пучков на газовых мишенях, по газ-газ диффузии, по измерению теплопроводности или вязкости газа, а также по определению постоянной b в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса. Ключевым параметром здесь является свободный пробег молекул, который связан с эффективным диаметром молекул:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}, \quad (13)$$

где d – эффективный диаметр молекулы (кратчайшее расстояние между центрами взаимодействующих молекул), $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекулы, n – концентрация газа.

Кинетический диаметр молекулы, d , связан с постоянной b в уравнении Ван-дер-Ваальса формулой:

$$d = \frac{\langle \lambda \rangle N}{V} b \quad (14)$$

V – объём, занимаемый N молями газа.

Кинетический диаметр молекулы часто рассчитывают из экспериментально измеренного коэффициента самодиффузии газа:

$$D = \text{const} \frac{1}{d^2 p} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (15)$$

где $\text{const} = \frac{\sqrt{ikR}}{3\sqrt{2}\pi N}$, $N = n_0 V$ – число молекул в объёме V , p – давление, i – число степеней свободы,

$n_0 = \frac{Np}{RT}$ – число молекул в единице объёма.

Диаметр молекулы можно рассчитать и по вязкости газа, которая не зависит от его давления (концентрации) и возрастает с температурой:

$$\eta = \frac{1}{\pi d^2} \sqrt{\frac{MkT}{\pi}}, \quad (16)$$

Как уже упоминалось, газокинетический диаметр молекул газа зависит от температуры, и эта зависимость учитывается поправкой Сазерленда, C_S [35]:

$$d_T^2 = d_\infty^2 \left(1 + \frac{C_S}{T} \right), \quad (17)$$

где d_T – диаметр при температуре T , К, d_∞ – диаметр межмолекулярного взаимодействия при высокой температуре (газокинетический диаметр молекулы при $T \rightarrow \infty$), C_S – постоянная Сазерленда (различна для разных газов).

В дальнейшей работе под диаметром молекулы газа в газовой фазе мы будем понимать именно d_∞

Значение постоянной Сазерленда можно оценить по известной температуре кипения газа при нормальном давлении:

$$C_S \approx 1,5 T_{\text{кип}} \quad (18)$$

Отметим, что, измеряя зависящую и не зависящие от температуры составляющие второго вириального коэффициента, можно оценить радиус и объем молекул, а также силу их притяжения (найдя по $B_2(T)$ параметры потенциала).

Таким образом, размер молекулы не является однозначным параметром, и выбор его значения зависит от конкретной задачи. К тому же, точность и способы расчёта диаметров крайне разнообразны, причём каждый конкретный способ имеет как положительные стороны, так и недостатки. Поскольку диффузия газов в полимерах в значительной мере управляется размерами молекул диффузанта, то необходимо подобрать такую шкалу диаметров, которая бы наилучшим образом описывала процессы массопереноса различных газов через мембраны.

1.3 Полимеры мембранного назначения

Как правило, в мембранной технологии для разделения смесей газов используются полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии, поскольку такие полимеры обладают высокой проницаемостью, достаточно хорошей селективностью и из них могут быть приготовлены мембраны с тонким непористым рабочим слоем.

Стеклование – процесс, при котором вещество при определенных условиях приобретает механические свойства твердого тела, оставаясь по структурным характеристикам жидкостью.

Многие физические свойства системы в области стеклования претерпевают значительные изменения при переходе высокоэластического состояния к стекловидному.

Структура стёкол крайне неоднородна, причём неоднородность – прямое следствие их неравномерности, связанной с замораживанием, а значит с увеличением по сравнению с жидкостью флуктуаций плотности [36]. При понижении температуры «замораживается» прежде всего, сегментальная подвижность макроцепей, а при более низких температурах – боковых групп и других элементов структуры. Переход полимера в стеклообразное состояние при охлаждении сопровождается фиксацией определенной структуры, определенного ближнего порядка, которые не меняются при дальнейшем охлаждении. Фиксация структуры, исключение возможности её перестройки при охлаждении, делает стеклообразный полимер неравновесным.

Дырочная теория Френкеля, сначала предложенная для жидкости [37, 38], а затем распространённая на аморфные полимеры, предполагает разбиение материала на отдельные ячейки. Число ячеек, на которые подразделяют объем вещества, больше числа молекул, так что имеются ячейки, занятые частицами, и пустые (дырки), причём каждая ячейка вмещает только одну молекулу. Под дырками понимают очень маленькие атомные микрополости. Они образуются и схлопываются благодаря тепловым флуктуациям.

В аморфном стеклообразном состоянии, представляющем собой состояние переохлажденной жидкости, существует **свободный объём**, состоящий из дефектов в виде дырок микроскопических масштабов. Образование флуктуационной дырки обусловлено смещением кинетической единицы

(атома, группы атомов) из равновесного положения, соответствующим максимуму силы межатомного взаимодействия.

Свободный объем полимера – это пространство между макромолекулярными цепями. Чем выше свободный объем, тем легче молекулы газа или пара проникают через полимерный материал.

В дырочной теории жидкостей под свободным объемом подразумевается избыточный объем, равный суммарному объему дополнительных дырок, возникающих при плавлении кристалла. Этот избыточный свободный объем замораживается при переходе из жидкого в твердое стеклообразное состояние [39].

Доля объёма, приходящаяся на свободный объём равна:

$$f_v = \frac{V - V_0}{V} = \frac{V_f}{V} \quad (19)$$

где V_0 – объем жидкости при отсутствии дополнительных дырок.

Доля свободного объема зависит от температуры, T , и давления, p :

$$f_v = \frac{v_h}{v} e^{\left(-\frac{\varepsilon_h + v_h p}{kT}\right)} \approx e^{\left(-\frac{\varepsilon_h}{kT}\right)} \quad (20)$$

где v_h - объем каждой дырки, ε_h – энергия образования дырки.

При охлаждении структура жидкости уплотняется и уменьшается свободный объем. При температуре стеклования T_c доля свободного объема достигает критического минимального значения, при котором прижатый со всех сторон атом не может поступательно перемещаться относительно соседних частиц, а может только совершать колебания около равновесного положения, т.е. жидкость переходит в твердое стеклообразное состояние. Значение доли флуктуационного свободного объема при $T=T_c$ у различных стекол составляет $f_g = \text{const} = 0.02 \div 0.03$ [40].

Температура стеклования в теории свободного объёма - это температура, ниже которой свободный объём становится постоянным и при дальнейшем охлаждении не уменьшается. Ниже этой температуры подвижность пустот ограничивается, и движение имеет место только в занятом (собственном) объёме (рис. 7) [41].

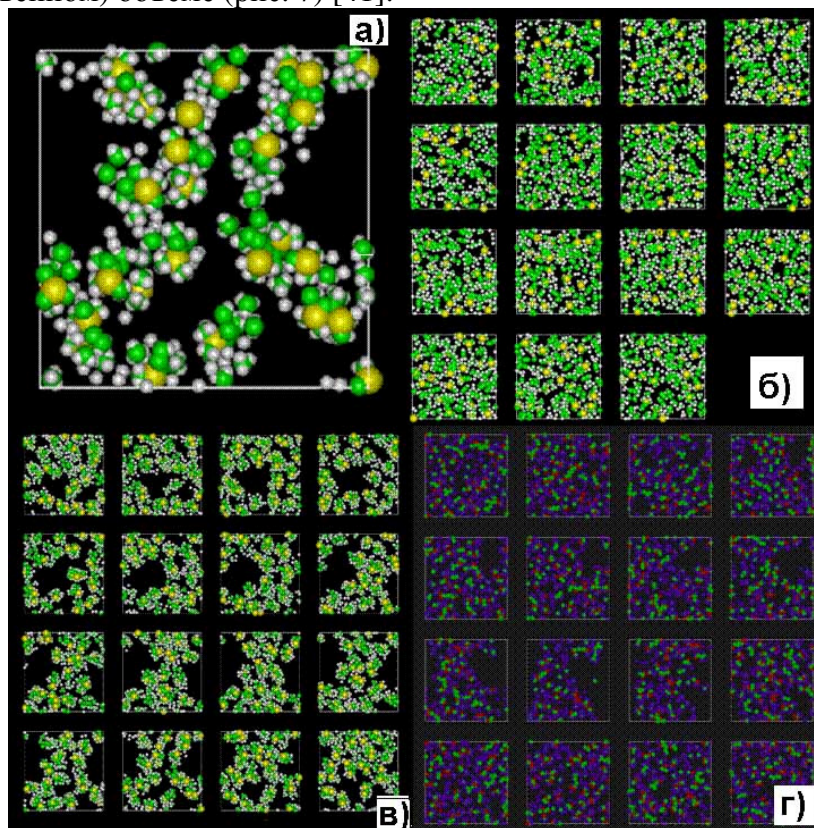


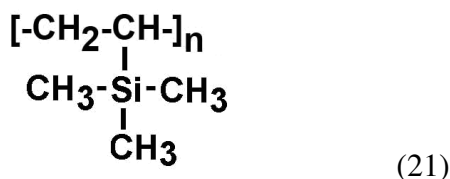
Рис. 7. Флуктуационные свободные объёмы в полимерах (моделирование методами молекулярной динамики): а – микрогетерогенность полимера; б – поли(4-триметилсилилстирол); в – поли(1-триметилсилилпропин); г – аморфный тефлон.

Для характеристики свободного объёма полимера вводятся такие параметры, как доля свободного объёма, средний размер «дырки» и распределение дырок по размерам. Для описания растворения и диффузии газов в полимерах требуются ещё сведения о доступности элементов свободного объёма для молекул конкретного газа и связность элементов свободного объёма друг с другом, т.е. их вовлечённость в сквозные транспортные пути.

1.4 Поливинилтриметилсилан

В мембранной технологии разделения газовых смесей широкое применение нашли стеклообразные кремнийорганические полимеры с высокой долей свободного объёма, среди которых выделяется поливинилтриметилсилан, ПВТМС. Полимер синтезирован в ИНХС РАН, асимметричная мембрана на его основе разработана совместно фирмой Рон-Пуленг (Франция) и ИНХС РАН (Россия).

Структурная формула ПВТМС:



ПВТМС представляет собой стеклообразный аморфный полимер с температурой стеклования $T_g=154^\circ\text{C}$, плотность $0,84\text{--}0,88\text{ г/см}^3$, температура разложения 400°C . Структурный переход в районе $100\text{--}140^\circ\text{C}$ связан с проявлением сегментальной подвижности в доменах различной степени упорядоченности. В зависимости от предыстории неориентированного образца ПВТМС размер упорядоченных доменов составляет $5\text{--}12\text{ нм}$. Имеет место перекрытие соседних макромолекул полимера. Молекулярная масса мономерного звена $M=100$, молярные объёмы $V_w=69,3\text{ см}^3/\text{моль}$, $V_{298\text{K}}=114\text{ см}^3/\text{моль}$, энергия когезии $E_{\text{ког}}=32700\text{ Дж/моль}$, коэффициент терморасширения $\alpha_p=0,29\cdot 10^{-3}\text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$.

Ван-дер-Ваальсовы объёмы V_p кинетических единиц ПВТМС составляют $22,0\text{ \AA}^3$ для группы CH_3 и $86,3\text{ \AA}^3$ для группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. При температуре $T_f=175\text{ К}$ в ПВТМС замораживается подвижность группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. ПВТМС характеризуется сравнительно большой долей свободного объёма 21% и большими размерами элементов свободного объёма - радиус дырки $0,35\text{ нм}$ (у обычных полимерных стёкол размер дырки не превышает $0,3\text{ нм}$, а обычно составляет $0,1\text{--}0,2\text{ нм}$). Элемент эффективного объёма $V_{\text{эфф}}=345\text{ \AA}^3$. Распределение дырок по размерам (в сферическом приближении) бимодально и аномально широко. Для «обычных» полимерных стёкол (например, ПММА, полистирол, и т.д.) размерные спектры дырок одномодальны, а объём дырок не превышает $200\text{--}250\text{ \AA}^3$. Число дырок в «обычных» аморфных стеклообразных полимерах и в высокопроницаемом ПВТМС примерно одинаково ($10^{-19}\text{--}10^{-20}$ дырок/ см^3). Особенности транспорта малых молекул указывают на связность элементов свободного объёма для ПВТМС, тогда как для обычных стёкол характерна изолированность «больших» дырок. В ПВТМС невысокая концентрация изолированных «больших» дырок приводит к высокому уровню проницаемости [42].

Поливинилтриметилсилан образует эластичные пленки, обладающие высокой газо- и паропроницаемостью. Широкое распространение ПВТМС связано с тем, что из этого полимера удаётся получить асимметричную мембрану. В простейшем варианте она представляет собой тонкий сплошной непористый слой толщиной $0,5\text{ мкм}$ (разделение газов производится за счёт разницы как коэффициентов диффузии, так и констант растворимости отдельных компонентов газовой смеси), составляющей единое целое с подстилающей пористой подложкой толщиной 100 мкм .

В настоящее время ПВТМС как нанопористый стеклообразный материал нашёл широкое применение при изготовлении промышленных селективно-проницаемых мембран, которые используются при разделении углеводородов (газов, газообразных продуктов), получаемых при переработке нефти, при разделении воздуха, синтез-газа, водород-аммиачных смесей и т.п.

1.5 Диффузия в стационарном режиме

Измерение параметров диффузии газов в плёнках полимеров обычно осуществляют методом проницаемости. В этом методе изменение потока газа на выходе мембраны во времени определяется 1-ым законом Фика:

$$J(t) = -DA \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=H} \quad (22)$$

где J - полный поток газа через мембрану, A - площадь поверхности мембраны, D - коэффициент диффузии, H - толщина мембраны, $C(x,t)$ - концентрация газа в образце, t - время диффузии, x - координата.

После некоторого переходного периода поток достигает стационарного состояния:

$$J_s = ADS \frac{p_1 - p_2}{H}, \quad (23)$$

где S - константа растворимости (коэффициент в законе Генри $C=Sp$) газа в полимере, p_1 и p_2 - давления газа на входной и выходной поверхностях мембраны, соответственно. Поскольку обычно $p_1 \gg p_2 = p$, то стационарный поток газа сквозь мембрану:

$$J_s = ADS \frac{p}{H} = \frac{PAp}{H}, \quad (24)$$

где $P=DS$ - коэффициент проницаемости.

Для одноатомного газа, при нормальных условиях размерность константы растворимости:

$$S \left[\frac{\text{см}^3_{\text{газа}}(\text{н.у.})}{\text{см}^3_{\text{тв.тела}} \cdot \text{атм}} = \frac{\text{м}^2}{\text{н}} \right] \quad (25)$$

Коэффициент диффузии имеет размерность $\frac{\text{длина}^2}{\text{время}}$, обычно D [см²/сек] (В системе СИ - м²/с).

Размерность коэффициента проницаемости P [43]:

$$\left[\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{см рт.ст.}} \right] \text{ или } \left[\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{атм}} \right] \quad (26)$$

Справедливы следующие соотношения:

$$1 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм}} = 7,6 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{мм}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{см рт.ст.}} = 760 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{мм рт.ст.}} \quad (27)$$

В системе СИ проницаемость:

$$\left[\frac{\text{м}^2 \left(\frac{\text{н}}{\text{м}^2} \right)^{-1}}{\text{сек}} \right] \text{ или } \frac{\text{м}^4}{\text{сек} \cdot \text{н}} \text{ или } \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{Па}} \quad (28)$$

$$\text{Причём } 1 \frac{\text{м}^4}{\text{сек} \cdot \text{н}} = 10^9 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм}} \quad (29)$$

Для единицы проницаемости часто используют название «баррер»:

$$1 \text{ Баррер} = 1 \frac{\text{г} \cdot \text{см}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{бар}} = 0,76 \cdot 10^{-17} \frac{\text{м}^3(\text{н.у.})}{\text{м}^2 \cdot \text{см} \cdot \text{Па}} = 10^{-10} \frac{\text{см}^3(\text{н.у.})}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{см рт.ст.}} \quad (30)$$

Замечание. Поскольку в данной главе проводится анализ информации, собранной в Базе данных ИНХС, БД, то мы будем использовать те же размерности, что и в БД (тем более, что они являются общепринятыми в сфере диффузии газов в полимерах), т.е. размерности: P [см³*см/см²*сек*см рт. ст.] (1 Баррер = 10⁻¹⁰ см³(н.у.)/см²*с*см рт.ст.), D [см²/сек], S [см³(н.у., газ)/см³(полимер)*см рт. ст.]. Исключением будут только размерности энергий активации E_p , E_D , ΔH_s , которые мы будем выражать в системе СИ, т.е. [Дж/моль] (в БД они выражены в [кал/моль]).

Коэффициент проницаемости, P , определяют по стационарному потоку, а константу растворимости, S , по изотерме равновесной сорбции. Тогда «стационарный» коэффициент диффузии

$$D = \frac{P}{S}. \quad (31)$$

Температурная зависимость какого-либо транспортного параметра обычно описывается законом Аррениуса:

Коэффициент диффузии:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\left(\frac{E_D}{RT}\right)\right), \quad (32)$$

где D_0 – предэкспоненциальный (частотный, энтропийный множитель), $E_D \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$ – энергия активации диффузии, $R=8,3143 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}} \right]$ – универсальная газовая постоянная, T [K] – абсолютная температура.

Константа растворимости:

$$S(T) = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{R \cdot T}\right), \quad (33)$$

где ΔH – теплота сорбции (энтальпия растворения).

Константа проницаемости

$$P(T) = P_0 \exp\left(-\left(\frac{E_P}{RT}\right)\right) \quad (34)$$

Разделение смеси двух газов описывается фактором селективности:

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} = \alpha_A \cdot \alpha_B, \quad (35)$$

где P_A, P_B – коэффициенты проницаемости мембраны по газу A или B , соответственно; D_A, D_B – коэффициенты диффузии газа A или B , соответственно, S_A, S_B – константы растворимости газов A или B , соответственно. Вводятся три фактора разделения: стационарный (по стационарным константам проницаемости), $\alpha_\infty = \frac{P_A}{P_B}$, кинетический (по коэффициентам диффузии), $\alpha_D = \frac{D_A}{D_B}$, и термодинамический (по константам растворимости), $\alpha_S = \frac{S_A}{S_B}$. Параметры селективности сложным образом зависят от температуры (а в нестационарном режиме – ещё и от времени).

1.6 Модель свободного объёма в диффузии

Обычно механизм транспорта газов в стеклообразных полимерах трактуется в рамках теории свободного объёма [44].

Зависимость D от свободного объёма выглядит следующим образом:

$$D = F \cdot \exp(-G/v_f) = F \cdot \exp(-G^* V_h^*/v_f) \quad (36)$$

F и G^* зависят от размера и формы диффузанта, V_h^* – характерный размер элемента свободного объёма, доступного для молекулы газа, а v_f – свободный объём для системы полимер-газ, где $v_f = v_p - 1.3 \cdot v_w$, $v_p = 1/\rho$, а v_w – вандерваальсов объём мономерного звена.

Теория активированного состояния приводит к аррениусовской зависимости $D(T)$

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_D/RT) \quad (37),$$

где $E_D = (\pi/4) \cdot N_A \cdot d^2 \cdot \lambda \cdot E_{coh}/v_p$.

Известны синтетические уравнения, учитывающие и активационный характер диффузии, и теорию свободного объёма, например:

$$D = D_0 \cdot \exp(\gamma V_h^*/v_f) \cdot \exp(-E_D/RT) \quad (38)$$

В последнее время к описанию диффузии и проницаемости газов в полимерах были успешно применены элементы геометрии фракталов.

По своим транспортным свойствам ПВТМС занимает промежуточное положение между пористыми телами и «обычными» аморфными стеклами: $P(H_2)=220$, $P(O_2)=44$, $P(CH_4)=13$ баррер.

2 Анализ информации, собранной в базе данных по транспортным параметрам газов в полимерах

2.1 База данных по транспортным параметрам газов в полимерах

Необходимость систематизации данных по диффузии, растворимости и проницаемости газов в полимерах потребовала создания базы данных транспортных параметров и разработки эффективных методов анализа накопленной информации. Автоматическая система анализа данных используется для выявления механизма газопроницаемости различных полимерных структур, поиска новых полимерных материалов мембранного назначения, а также для предсказания значений коэффициентов проницаемости токсичных и радиоактивных веществ, исследование транспортных характеристик которых в обычных лабораторных условиях затруднено.

Электронная База Данных (рис. 8) по транспортным параметрам газов в полимерах создана в Институте нефтехимического синтеза, анализу которой применительно к миграции медицинских газов в ПВТМС и посвящена эта глава.

В Базе Данных (БД) собраны сведения о проницаемости, диффузии и растворимости газов в полимерах. Она также содержит физические параметры газов и некоторые сведения о полимерах. База охватывает широкий набор диффузантов (инертные газы, простые газы, пары веществ – более 20) и полимеров (около 1000 полимеров различного состава и структуры, находящиеся в аморфном, кристаллическом, стеклообразном или вязко-текучем состоянии). БД используется в следующих направлениях: 1) Разработка мембранных модулей для газоразделения и предсказание их эффективности; 2) Установление законов массопереноса в полимерах различного состава и структуры; 3) Предсказание транспортных параметров, отсутствующих в литературе; 4) Выдача рекомендаций по синтезу новых классов полимеров мембранного назначения.

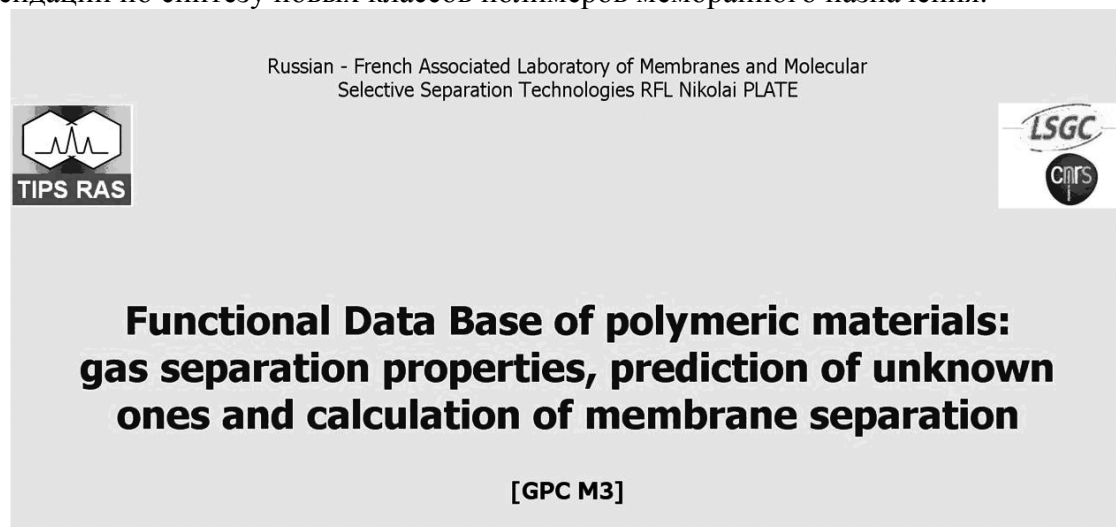


Рис. 8. Титульный лист Базы данных ИНХС.

2.2 Статистический анализ величин транспортных параметров

База данных ИНХС содержит результаты измерений проницаемости и диффузии газов в так называемых мембранных полимерах, т.е. полимерах обладающих высокой газопроницаемостью при удовлетворительной селективности.

В данной работе был проведён статистический анализ коэффициентов проницаемости основных компонентов воздуха во всех упомянутых в БЗ полимерах. Анализ проводили в системе STATISTICA: строили гистограммы распределений, с целью оценки типа распределений рассчитывали начальные, центральные и основные статистические моменты этих распределений, и строили корреляционные зависимости между одним и тем же параметром, но для разных газов, например, зависимости проницаемости по кислороду от проницаемости по азоту для всех изученных полимеров (парные корреляции). Поскольку разброс данных, измеренных различными

авторами и для широкого класса полимеров, весьма велик, то данные представляли в логарифмическом масштабе.

Статистические моменты от выборок коэффициентов проницаемости рассчитывали по стандартным формулам математической статистики. Два основных момента (нормированные на дисперсию асимметрия и эксцесс) находили по формулам:

$$\beta_1 = \frac{M_3}{M_2^{2/3}} \quad (39a)$$

$$\beta_2 = \frac{M_4}{M_2^2} - 3 \quad (39б)$$

где M_2 , M_3 и M_4 – 2-ой, 3-й и 4-й центральные моменты распределения, соответственно.

Здесь формулы для расчёта основных моментов от распределения подобраны таким образом, чтобы для нормального распределения (распределения Гаусса) $\beta_1=0$, $\beta_2=0$. Тогда, если значения основных моментов для логарифмов газопроницаемости ($\lg P$) окажутся в районе нуля, то это будет означать, что интересующее нас распределение достаточно хорошо аппроксимируется нормальным распределением (распределение самих P – логнормальное).

Данные по проницаемости газов – основных компонентов атмосферного воздуха – в полимерах (в логарифмическом масштабе), извлечённые из базы данных ИНХС, представлены на Рис. 9. Видно, что разброс данных весьма значителен (10 порядков), но для каждого газа можно ввести некоторое среднее значение, причём оказывается, что в среднем, коэффициент проницаемости кислорода выше коэффициента проницаемости азота.

Ситуация по проницаемости газов в полимерах становится более понятной, если расположить в списке коэффициенты проницаемости, заимствованные из базы ИНХС, в порядке убывания их величины. График зависимости $\lg P$ от порядкового номера результата в списке представлен на рис. 10. Видно, что данных для ксенона намного меньше, чем для азота и кислорода, причём известны результаты измерений только для высокопроницаемых полимеров (для коэффициентов проницаемости радона в БД вообще нет ни одной цифры). Для умеренных величин проницаемости (в районе нескольких барреров) графики довольно пологие, но по краям становятся крутыми. Проницаемости ксенона во всех полимерах меньше проницаемости азота, а проницаемость азота меньше проницаемости кислорода. Однако, у высокопроницаемых газов, коэффициенты проницаемостей рассматриваемых здесь газов становятся близкими друг другу, так что можно ожидать, что разделить их такими полимерами будет крайне трудно.

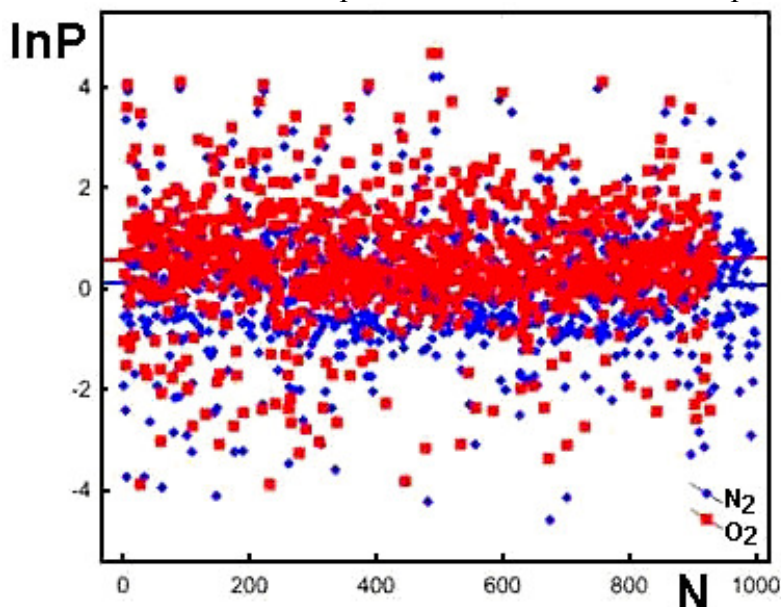


Рис. 9. Коэффициенты проницаемости газов в полимерах: азот и кислород.

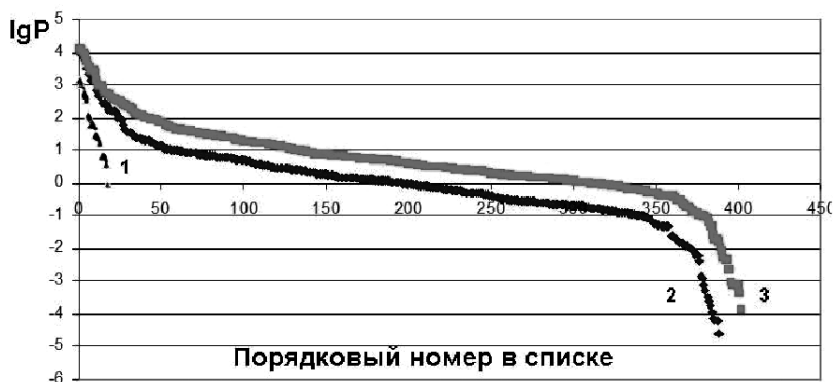


Рис. 10. Данные по газопроницаемости (в виде $\lg P$) из базы данных ИНХС, расположенные в порядке убывания константы проницаемости: 1 – ксенон, 2 – азот, 3 – кислород.

Теперь перейдём к анализу типа распределений констант проницаемости. Гистограммы распределений коэффициентов проницаемости «атмосферных» газов представлены на рис. 11. Там же представлено аппроксимирующее их нормальное распределение. Видно, что для N_2 , O_2 и CO_2 гистограммы достаточно симметричны. При этом диаграмма для азота более плосковершинная, чем ожидалось из распределения Гаусса. Гистограмма $\lg P$ для аргона плохо описывается нормальным распределением: разброс слишком широк, причём имеется намёк на бимодальность распределения. Возможно, что такое поведение не столько связано с какими-то физическими причинами, сколько просто с малым объёмом выборки.

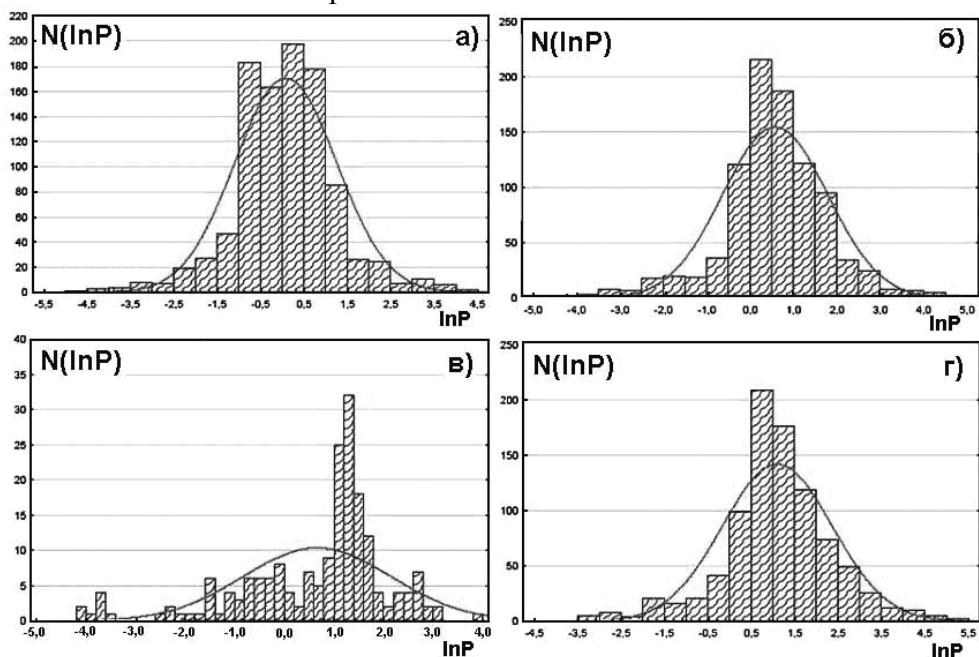


Рис. 11. Гистограммы распределения констант проницаемости некоторых газов в полимерах (в виде $\lg P$) и аппроксимация их нормальным распределением: а – азот, б – кислород, в – аргон, г – CO_2 .

Визуальные наблюдения подтверждаются расчётами статистических моментов от распределения, в первую очередь – основных моментов (табл. 2).

Табл. 2. Статистические характеристики плотностей распределений логарифмов коэффициентов проницаемостей газов – компонентов воздуха – в полимерах.

Газ	N	Среднее	Мода	Минимум	Максимум	Станд.Откл	Асимметрия β_1	Экссесс β_2
N_2	1000	0,0795	0,699	-4,602	4,204	1,170	-0,042	1,97
O_2	936	0,575	0,146	-3,886	4,672	1,207	-0,335	1,672
Ar	194	0,661	1,114	4,125	3,843	1,493	-1,193	1,613
CO_2	898	1,098	0,748	-3,268	5,230	1,261	-0,289	1,499

Отметим, что данных по газопроницаемости в базе ИНХС оказалось достаточно много для таких газов, как азот ($N=1000$), кислород (936) и CO_2 (898), для аргона данных существенно меньше (194). Среднее по всем полимерам $\lg P$ увеличивается в ряду N_2 , O_2 , Ar, CO_2 . Мода распределения не совпадает со средним, причём у N_2 и Ar мода выше среднего, а у O_2 и CO_2 , наоборот, мода меньше среднего. Это указывает на определённую асимметричность распределений. Показатели асимметрии β_1 и эксцесса β_2 не равны нулю, как это должно было бы быть при гауссовом распределении. Но β_1 достаточно близко к нулю. Асимметрия для проницаемостей всех газов оказалась отрицательной, при этом самым симметричным оказалось распределение для азота, а самым несимметричным – для аргона. Эксцесс (островершинность пика) оказалась положительной, при этом самое плосковершинное распределение оказалось для азота, а самое островершинное – для CO_2 .

Полученные данные свидетельствуют, что с некоторой натяжкой, распределения $\lg P$ для рассмотренных здесь можно считать нормальными, а следовательно, распределения самих коэффициентов проницаемостей газов в полимерах, P , – логнормальными.

2.3 Парные корреляции

Для нахождения коэффициента проницаемости выбранного газа, был использован метод парных корреляций, суть которого заключается в предварительном построении двумерных зависимостей значений коэффициентов проницаемости одного газа от другого (в логарифмической форме) для всех упомянутых в БД полимеров [45]. После построения зависимости для пары газов с использованием всех доступных экспериментальных данных полученные значения аппроксимировали прямой, позволяющей предсказывать коэффициент проницаемости в некотором полимере интересующего нас газа по известному значению коэффициента проницаемости другого газа (например, можно уточнить недостаточно детально измеренные коэффициенты проницаемости ксенона по значениям коэффициентов проницаемости азота).

Применительно к коэффициенту газопроницаемости, основное уравнение множественной линейной регрессии (МЛР) выражается в следующей форме:

$$\lg P_i = b_0 + b_1 \lg P_1 + b_2 \lg P_2 + \dots + b_n \lg P_n \quad (40a),$$

где n - количество используемых в расчете газов, b_0 - константа, b_n - коэффициенты регрессии, P_n - экспериментальные значения коэффициентов проницаемости полимера. В случае парной корреляции формулу (40a) упростим до уравнения прямой т.е:

$$\lg P_i = b_0 + b_1 \lg P \quad (40б)$$

Корреляционная зависимость $\lg P_{O_2}$ от $\lg P_{N_2}$ во всех полимерах, собранных в базе данных ИНХС, представлена на рис. 12а. Видно, что результаты распадаются по крайней мере на два участка – прямолинейный для умеренно- и высокопроницаемых полимеров (т.е. мембранных) и кусочно гладкий для низкопроницаемых полимеров (т.е. барьерных). Это указывает на то, что парные корреляции для высоко- и низкопроницаемых полимеров следует рассматривать отдельно.

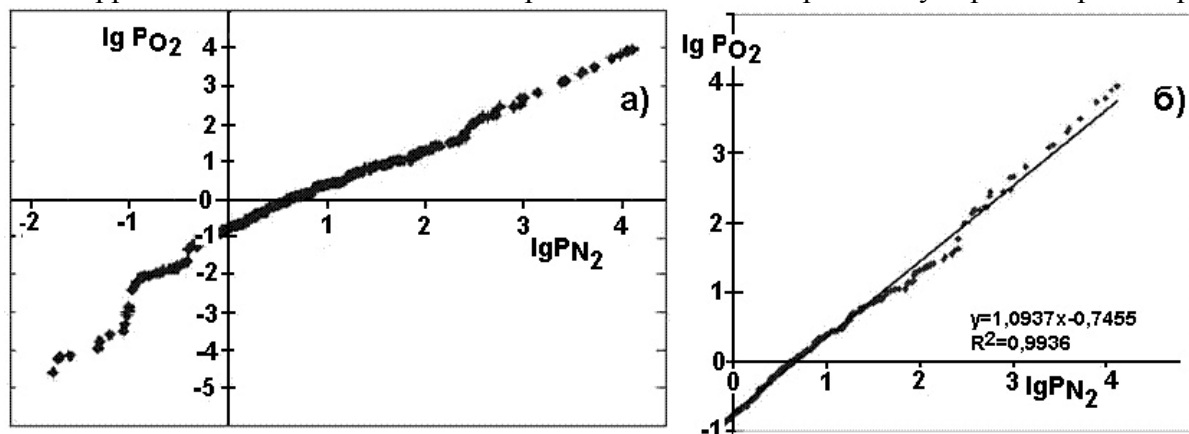


Рис. 12. Зависимость коэффициентов проницаемости кислорода от коэффициентов проницаемости азота (двойной логарифмический масштаб): а - данные по всем полимерам, собранные в Базе ИНХС; б – данные умеренно- и высокопроницаемых полимеров (по базе данных ИНХС).

Далее мы будем анализировать только данные по высокопроницаемым полимерам, поскольку именно такие материалы используются в мембранной технологии. На рис. 126 представлена зависимость $\lg P_{O_2}$ от $\lg P_{N_2}$ и уравнение корреляционной прямой для неё. Несмотря на некоторые отклонения, данные достаточно хорошо аппроксимируются прямой: коэффициент корреляции близок к единице.

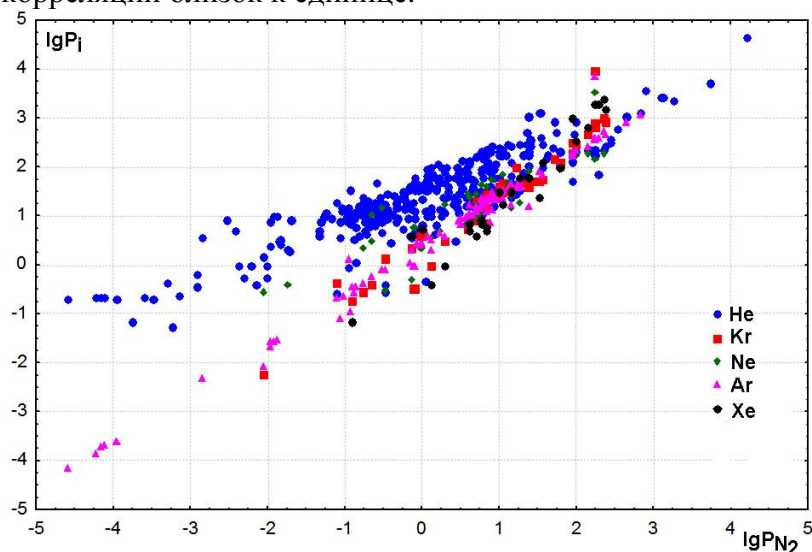


Рис. 13. Зависимости коэффициентов проницаемости инертных газов от проницаемости азота (двойной логарифмический масштаб).

Зависимости коэффициентов проницаемости инертных газов от проницаемости азота (в двойном логарифмическом масштабе) прямолинейны (Рис. 13), но они пересекаются при высоких проницаемостях (разделение невозможно). Аналогичный эффект наблюдается и для зависимостей проницаемостей CH_4 , H_2 , C_2H_6 , и C_3H_8 от проницаемости азота (Рис. 14).

Аналогичные парные корреляции имеют место и для других газов. На рис. 15 приведена парная корреляция между проницаемостями ксенона и азота и дано уравнение аппроксимирующей прямой. Данные хорошо описываются прямой, хотя коэффициент корреляции ниже, чем для пары кислород-азот (возможно, из-за малого числа данных). Угловым коэффициент (1,48) довольно высок.

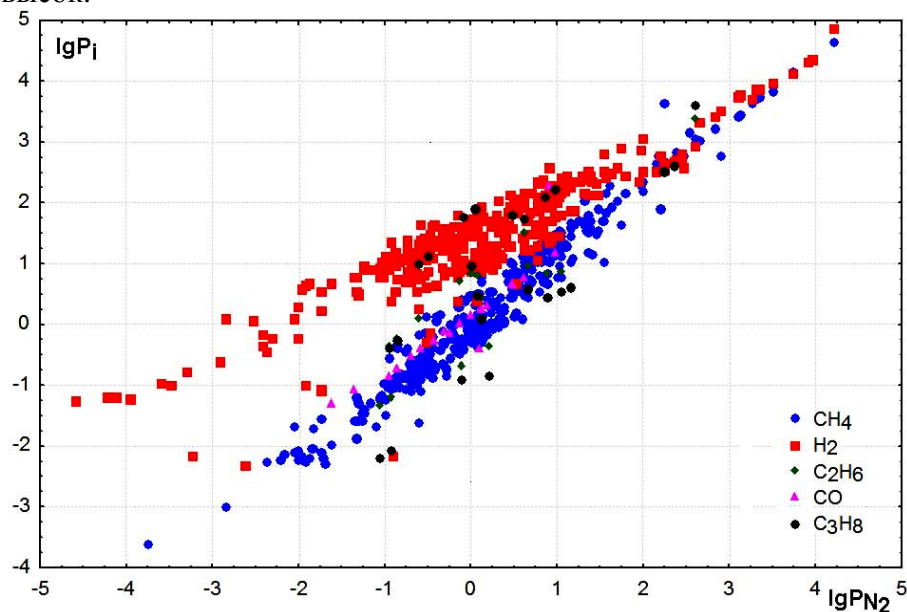


Рис. 14. Зависимость проницаемости некоторых газов от коэффициента проницаемости азота: 1- CH_4 , 2 – H_2 , 3 – C_2H_6 , 4 – CO , 5 – C_3H_8 . (Двойной логарифмический масштаб).

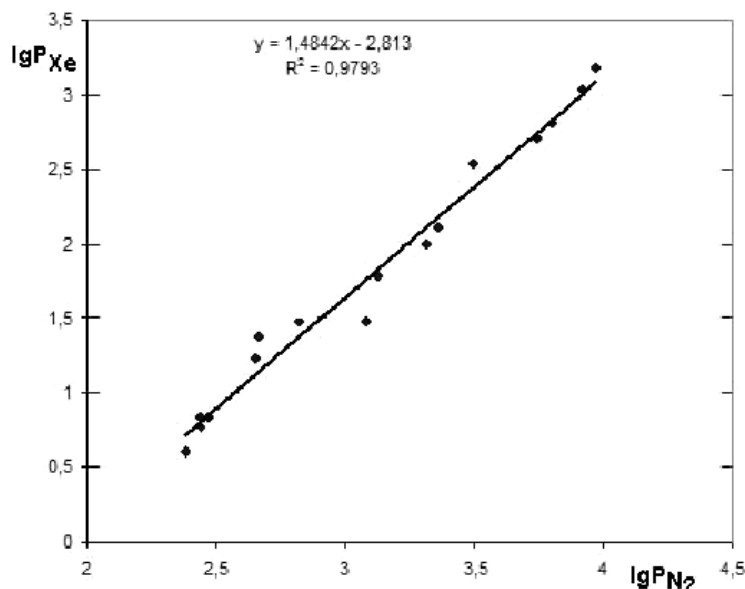


Рис. 15. Зависимость коэффициентов проницаемости ксенона от коэффициента проницаемости азота в различных полимерах (по базе данных ИНХС).

2.4 Корреляционные зависимости транспортных параметров газов в полимерах от физико-химических параметров газа

Основная задача анализа информации, собранной в БД, – предсказание параметров проницаемости плохо изученных или вообще не изученных с диффузионной точки зрения газов. С этой целью используются корреляционные зависимости коэффициентов диффузии от молекулярного веса, размеров молекул, температуры кипения газа и др., а констант растворимости – от силовой константы в потенциале взаимодействия и т.п. [46].

Параметры газов, по которым могут быть построены корреляции, собраны в Табл. 3, а транспортные параметры газов в полимерах – в Табл. 4.

Табл. 3. Параметры газов [2].

Газ	Формула	Молекулярный вес газа, М	Температура кипения, $T_{\text{кип}}$, К	Диаметр молекулы, d, нм	Параметр Леннарда-Джонса, ϵ/k , К
Водород	H ₂	2,00	20,28	0,21	62,20
Гелий	He	4,00	4,215	0,18	9,50
Неон	Ne	20,00	27,07	0,23	27,10
Аргон	Ar	40,00	87,30	0,30	122,30
Криптон	Kr	83,80	120,85	0,32	176,70
Ксенон	Xe	131,29	166,1	0,35	232,90
Радон	Rn	32,00	211,4	0,38	280
Кислород	O ₂	28,00	90,19	0,29	112
Азот	N ₂	16,00	77,4	0,30	83
Метан	CH ₄	16,00	111,67	0,32	154,70

Табл. 4. Транспортные параметры газов в ПВТМС (величины, рассчитанные в рамках данной работы, выделены жирным шрифтом).

Газ	Коэф. проницаемости, Р, баррер	Коэф. диффузии, $D \cdot 10^7$, см ² /сек	Конст. растворимости, $S \cdot 10^3$, см ³ (STP)/(см ³ ·см Hg)	Энергия активации проницаемости E_p , кДж/моль	Энергия активации диффузии E_D , кДж/моль	Теплота растворения ΔH_s , кДж/моль
Водород	200,00	180,00	1,11	13	14,65	-1,65
Гелий	180,00	370,00	0,46	13,4	11,72	-1,674
Неон	72,00	95,00	0,76	16,5	14,2	-1,2

Аргон	33,00	4,80	6,88	12,97	17,58	-3,768
Криптон	30,00	1,40	21,43	12,98	23,87	-10,89
Ксенон	17,00	0,27	63,00	11,72	29,30	-17,58
Радон	14,58	0,08	224,43	8,78	33,49	-20,20
Кислород	44,00	7,60	5,79	14,27	20,08	-5,76
Азот	11,00	3,60	3,06	18,35	21,78	-3,34
Метан	18,00	1,80	10,00	12,97	23,86	-10,88

Простейшие корреляции связывают коэффициенты диффузии и константы растворимости с молекулярным весом газов, диффундирующих в полимерах. Пример таких корреляций для некоторых простых газов в ПВТМС представлен на рис. 16. Видно, что такие зависимости действительно имеют место: чем тяжелее молекула газа, тем меньше её коэффициент диффузии и тем больше константа растворимости в полимере. В первом приближении такую зависимость можно представить как линейную, однако, коэффициенты корреляции достаточно низки (порядка 0,6).

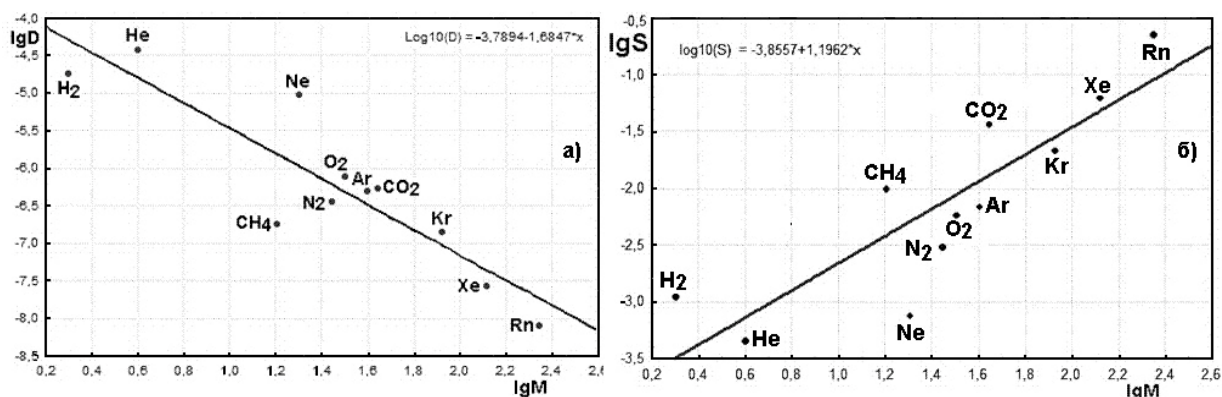


Рис. 16. Зависимости коэффициентов диффузии (а) и растворимости (б) простых газов в ПВТМС от молекулярного веса газа (двойной логарифмический масштаб).

Зависимость транспортного параметра от физического параметра газа аппроксимировали прямой:

$$y = b_1 + b_2 x \quad (41)$$

где y – транспортный параметр в логарифмическом масштабе, x – физический параметр газа.

В ходе статистической обработки линейных зависимости, проводимой по стандартному алгоритму [47], рассчитывали величины параметров регрессии, их ошибки (с дальнейшим построением доверительных интервалов). О близости экспериментальных данных к линейной зависимости судили по близости величины коэффициента корреляции, r , к 1. Для оценки значимости коэффициента корреляции применяется t - критерий Стьюдента. О справедливости равенства $r=1$ судили по F -критерию Фишера.

Корреляционные зависимости коэффициентов диффузии газов от диаметров их молекул представлены на рис. 17а (в виде зависимости $\lg D - d$) и Рис. 17б (в виде зависимости $\lg D - d^2$). Видно, что данные хорошо аппроксимируются линейной зависимостью логарифма коэффициента диффузии от диаметра и от квадрата диаметра газа. Однако, всё же зависимость $\lg D$ от d^2 даёт лучший результат. Проверка по стандартным статистическим критериям (критерий Фишера и др.) показала справедливость гипотезы линейности для случая $\lg D - d^2$. Статистические характеристики прямой: $b_2 = -34,9$, $r = -0,99889$, $t_{\text{эксп}} = 56,17444$, $Q(b) = 0,020219$, $s_x = 0,030427$, $s_y = 1,06308$, $\Delta b_1 = 2,993299$, $\Delta b_2 = 35,08054$.

Для анализа результатов по константам растворимости газов в ПВТМС была использована корреляция между логарифмом константы растворимости и силовой константой Леннарда-Джонса в потенциале 6-12 (Рис.18). Уравнение прямой: $\lg S = 0,0096(\epsilon/k) - 3,4042$; $y = b_2 x - b_1$, её статистические характеристики прямой: $b_2 = 0,0096$, $n-2 = 9-2 = 7$, $r = 0,99331$, $t_{\text{эксп}} = 22,75821$, $Q(b) = 0,071429$, $s_x = 72,18697$, $s_y = 0,699407$, $\Delta b_1 = 1,446997$, $\Delta b_2 = 0,01126$.

На рис. 19 коэффициенты проницаемости газов построены в зависимости как от квадрата диаметра молекулы газа, так и от силовой константы газ-газ взаимодействия в потенциале 6-12

Ленарда-Джонса. Видно, что корреляции довольно плохие и, строго говоря, нельзя считать, что данные аппроксимируются линейной зависимостью.

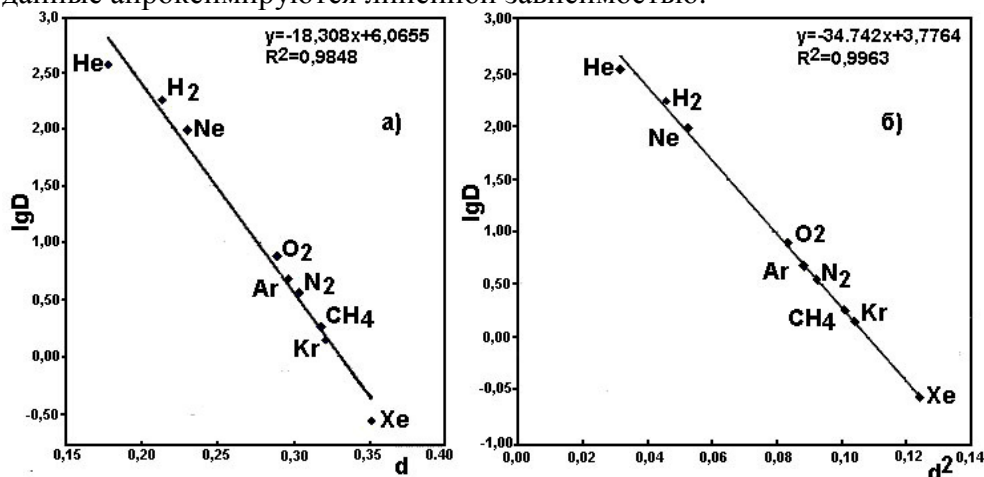


Рис. 17. Зависимость коэффициента диффузии (в виде $\lg D$) газов в ПВТМС от эффективного диаметра молекулы газа (а) и от площади сечения молекулы (б).

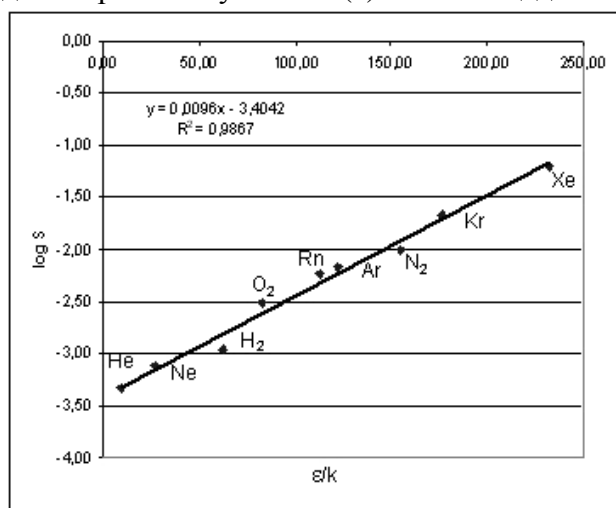


Рис. 18. Зависимость логарифма константы растворимости газов S в ПВТМС от параметра Ленарда-Джонса.

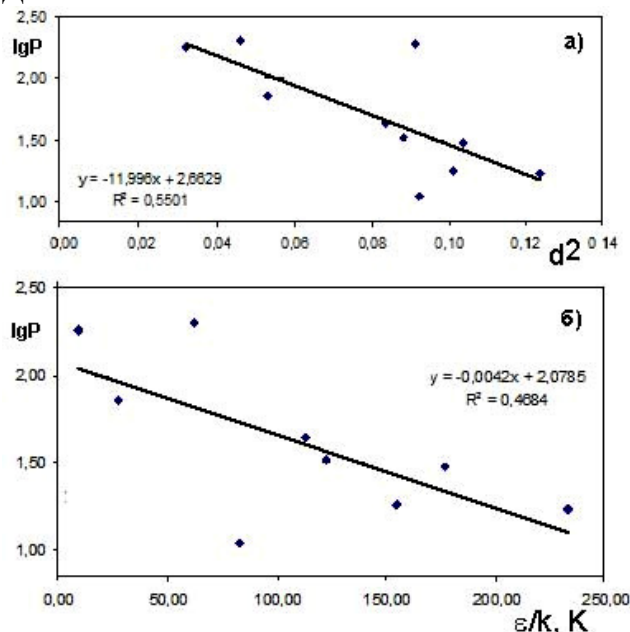


Рис. 19. Зависимость логарифмов проницаемостей газа в ПВТМС от физических параметров этих газов: а – зависимость от квадратов эффективного диаметра молекул газа; б – зависимость от силовой константы в потенциале Ленарда-Джонса.

Анализ данных по транспортным параметрам газов в полимерах, собранных в ИНХС РАН, показал, что данные достаточно неоднородны: это касается, как количества результатов измерений для конкретной системы газ-полимер, так и точности отдельных измерений, достигнутых разными авторами. Встречаются грубые сбои, которые приходится отбраковывать при расчётах.

Тем не менее, проведённое нами исследование показало, что статистические распределения транспортных параметров простых газов практически во всех изученных полимерах подчиняются логнормальному распределению. Нам представляется, что использованными нами подход, включающий набор нескольких статистических критериев, использование основных моментов и т.п. может стать основой для создания в базе данных специального статистического блока для автоматического анализа поступающей в БД информации и отбраковки грубых сбоев.

Как и ожидалось из рассмотрения опубликованных данных, парные корреляции между коэффициентами проницаемости кислорода и ксенона, с одной стороны, и коэффициентом проницаемости азота, с другой, в двойном логарифмическом масштабе близки к линейным. Нами установлены математически законы, устанавливающие связи типа $\lg P_{O_2}$ (и $\lg P_{Xe}$) – $\lg P_{N_2}$ в ПВТС и доказана справедливость для них гипотезы линейности. Подобные зависимости позволяют проводить интерполяцию, т.е. уточнять величины транспортные параметры газов, миграция которых в полимерах недостаточно хорошо изучена.

Для экстраполяции данных, т.е. для оценки транспортных параметров в не изученных системах газ-полимер, рассмотрены корреляции коэффициентов диффузии простых газов в ПВТМС с молекулярным весом газа, диаметром молекулы газа и площадью поперечного сечения молекулы диффузанта, а для константы растворимости – с молекулярным весом и силовой константой потенциала газ-газ взаимодействия Леннарда-Джонса. Преимущество корреляций параметров диффузии и растворимости с молекулярными весами газов, заключается в том, что вес молекул нам известен с высокой точностью, недостатком является довольно большой разброс современных данных, как для D , так и для S . Прекрасные корреляции были получены для зависимости $\lg D-d^2$, т.е. от поперечного сечения молекулы (подобные зависимости наблюдаются и при рассеянии нейтронов). Однако, здесь возникла проблема в выборе значения эффективного диаметра молекулы. Мы совершенно не пользовались кристаллическими радиусами газов, получаемых из рентгено-структурных данных. В основу были взяты значения размеров молекул так или иначе связанные с измерением свободного пробега молекулы газа в газе, т.е. диаметры, получаемые из измерения коэффициентов самодиффузии в газах, вязкости газа или его теплопроводности. Измеренные диаметры молекул экстраполировали к высокотемпературным пределам (путём введения поправки Сазерленда). На основе полученных эффективных высокотемпературных диаметров первых трёх инертных газов (гелий, неон, аргон) строили прямолинейную зависимость $\lg D-d^2$, с помощью которой корректировали диаметры молекул тяжёлых инертных газов (в том числе – ксенона). На базе «диффузионных радиусов» стабильных инертных газов, оценили диаметр атома радона и размеры некоторых других, не изученных с этой точки зрения, молекул. Данный алгоритм оказался довольно громоздким, но он привёл к хорошим корреляциям типа $\lg D-d^2$, что позволило предсказывать коэффициенты диффузии в неизученных системах газ-полимер с точностью 15%. Хорошие корреляции получены и для зависимостей типа $\lg S-\epsilon/k$, что обеспечивает возможность предсказания значений констант растворимости в малоизученных системах газ-полимер.

III. МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МЕДИЦИНСКИХ ГАЗОВ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ

До сих пор мы рассматривали разделение газов полимерными мембранами в стационарных условиях. Между тем, можно ожидать, что вдали от стационарного состояния могут быть достигнуты существенно более высокие факторы разделения газовой смеси на отдельные компоненты. Возможно также, что при некоторых специальных видах изменения во времени давления газов на входе в мембрану будет достигнута оптимальное сочетание производительности и селективности газоразделения.

1. Метод проницаемости

Мембранная технология базируется на методе проницаемости, который основан на изучении диффузии газа сквозь твёрдое тело. В качестве образцов используют тонкие мембраны из исследуемого вещества и измеряют такие параметры, как поток газа через материал, количество газа, продиффундировавшего через мембрану, и изменение этих параметров во времени. Метод позволяет в одном эксперименте определить коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости. Для проведения эксперимента применяется диффузионная ячейка, разделенная мембраной из исследуемого вещества на две камеры: резервуар и приёмник.

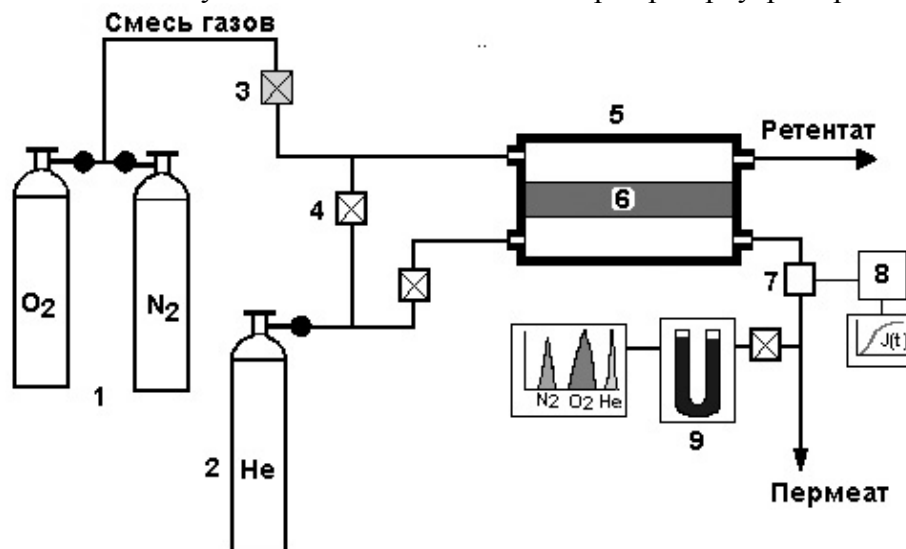


Рис. 20. Аппаратура для метода газопроницаемости: 1 – баллоны с изучаемыми газами, 2 – баллон с газом-носителем, 3 – управляемый вентиль, 4 – вентиль, 5 – диффузионная ячейка, 6 – полимерная мембрана, 7 – детектор газа, 8 – компьютерная система измерения кинетики газопроницаемости, 9 – газовый хроматограф.

Помимо диффузионной ячейки, установка включает (рис. 20) систему подготовки изучаемой смеси заданного качественного и количественного состава, управляемый вентиль, позволяющий создавать на входной поверхности мембраны (в резервуаре) давление, изменяющееся во времени по определённому закону (ступенчатое изменение концентрации, прямоугольный импульс, гармоническое колебание и т.п.), систему подачи газа-носителя (промывка приёмника), и компьютерную систему регистрации данных и управления экспериментом (управление составом смеси и его изменением во времени на входе в мембрану, регистрация температуры мембраны, регистрация скоростей движения газов в резервуаре и приёмнике, регистрация зависимости суммарного потока диффузантов на выходе мембраны, периодический отбор проб (исходной смеси, в ретентате и пермеате) и анализ состава газов с помощью хроматографа).

Согласно традиционной схеме, в начальный момент времени в резервуар запускают газ и изучают процесс его перехода в приёмник. На первой стадии перенос через мембрану представляет собой нестационарный процесс, и лишь спустя некоторое время достигается стационарное состояние потока (рис. 21).

В рамках «классического» механизма диффузии (т.е. диффузии, подчиняющейся законам Фика, а растворимости – закону Генри) нестационарное распределение концентрации диффундирующего газа, $C(x,t)$, определяется решением дифференциального уравнения для 2-го закона Фика:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}, \quad (42)$$

при стандартных краевых условиях: $C(0,t)=C_0$; $C(H,t)=0$; $C(x,0)=0$.

Здесь C_0 – равновесная растворимость газа в мембране, связанная с парциальным давлением газа на входе в мембрану, p , законом Генри:

$$C_0 = Sp, \quad (43)$$

где S – константа растворимости газа полимере.

С учётом 1-го закона Фика:

$$J(t) = -DA \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=H} \quad (44)$$

изменение во времени потока газа на выходе мембраны описывается выражением:

$$J(t) = J_s \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{H^2}{4Dt}} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ -\frac{(2m+1)^2 H^2}{4Dt} \right\} = J_s \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left\{ -\left(\frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\} \right] \quad (45)$$

где $J_s = \frac{DC_0 A}{H} = \frac{PAp}{H}$ – стационарное значение диффузионного потока [48].

Здесь ряды в левой части быстро сходятся при малых временах, в правой – при больших.

В методе проницаемости возможна реализация трёх режимов нестационарной проницаемости, связанные с видом изменения парциального давления изучаемого газа на входе в мембрану: 1) ступенчатая функция (рассмотрена выше); 2) дельта-функция (бесконечно тонкий импульс) и 3) гармоническое (синусоидальное) колебания [49]. Продемонстрируем их преимущества и недостатки на примере нестационарного разделения медицинских газов поливинилтриметилсиланом.

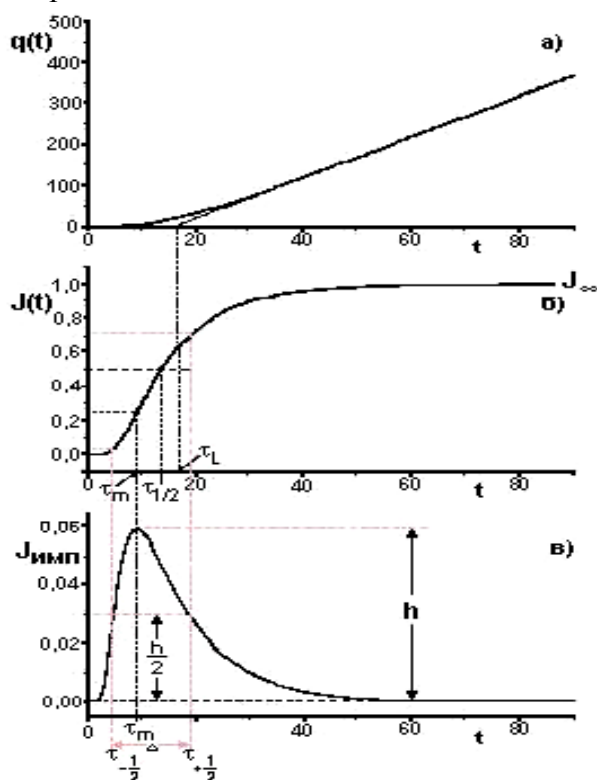


Рис. 21. Кинетические кривые в различных вариантах метода проницаемости: а) – интегральный вариант (количество газа, прошедшее через мембрану ко времени t), б) – дифференциальный вариант (поток газа на выходе из мембраны), в) – импульсный вариант (поток газа на выходе из мембраны при подаче на вход мембраны короткого импульса концентрации газа).

2. Ступенчатое изменение давления разделяемой смеси газов на входе в мембрану

В традиционном варианте метода на входной стороне мембраны создаётся ступенчатое изменение концентрации газа, а на выходной поверхности концентрация диффузанта поддерживается равной нулю в ходе всего диффузионного эксперимента. В этом случае поток газа на выходе из мембраны описывается Ур.57.

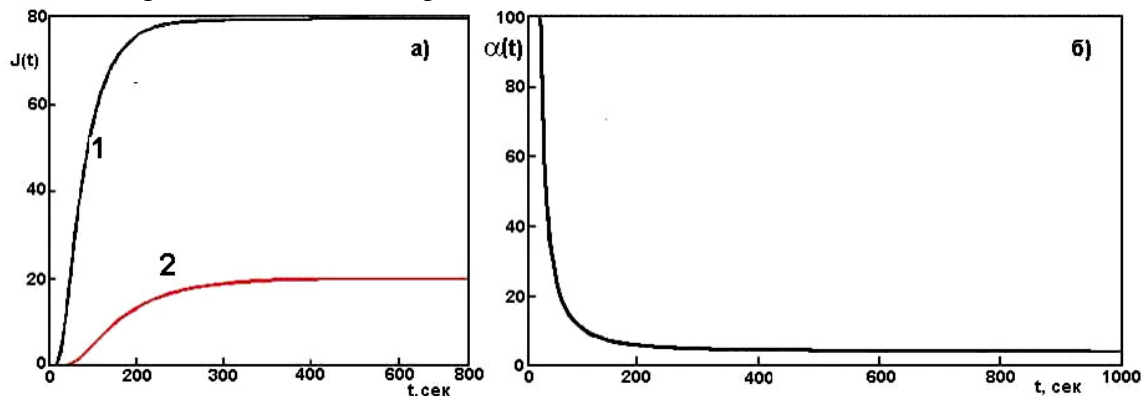


Рис. 22. Нестационарная проницаемость кислорода (1) и азота (2) через плёнку из ПВТМС: а – кривые прорыва, б – фактор селективности разделения пары кислород/азот.

На рис. 22 в качестве примера приведены рассчитанные в рамках механизма классической диффузии кривые проницаемости кислорода и азота через плёнку ПВТМС (рис. 22а) и зависимость нестационарного фактора разделения от времени (рис. 22б). Расчёты проводили при значениях параметров: толщина плёнки $H=0,02$ см, давление газа на входе $p=76$ см.рт.ст., площадь поверхности мембраны, $A_S=10$ см²; транспортные параметры кислорода: коэффициент диффузии $D=7,60 \times 10^{-7}$ см²/сек, константа растворимости $S=5,79 \times 10^{-3}$, параметры азота: $D=3,6 \times 10^{-7}$, $S=3,06 \times 10^{-3}$ (Размерности величин даны в предыдущей главе). Видно, что в данном случае кислород является быстрым компонентом, а азот – медленным, поток кислорода достигает стационарного состояния быстрее азота, причём поток кислорода всегда выше потока азота. Фактор селективности существенно зависит от времени: при ранних временах он достигает величин выше 10000 (однако поток кислорода при этом мал, а азота практически отсутствует), но затем быстро падает (через минуту после подачи импульса $\alpha=31,4$) и при больших временах стремится к своему постоянному значению $\alpha=4$. Таким образом, при ступенчатой подаче газа на вход мембраны ранневременной отбор газовой смеси, прошедшей сквозь мембрану, позволяет получить продукт, сильно обогащённый по кислороду, но не в больших количествах.

Далее были рассмотрены перспективы использования режима «прорыва» для разделения трёх газов медицинского назначения: кислорода, азота и ксенона.

Расчёты проводили при следующих значениях параметров: $H=0,01$ см, $A=10$ см², $p=76$ см рт. ст. (1 атм), $t=1-8000$ сек, коэффициенты диффузии $7,6 \cdot 10^{-7}$, $3,6 \cdot 10^{-7}$, $2,7 \cdot 10^{-8}$, $8 \cdot 10^{-9}$ см²/с; константы растворимости $5,79 \cdot 10^{-3}$, $3,06 \cdot 10^{-3}$, $6,3 \cdot 10^{-2}$, $0,2244$; константы проницаемости $4,4 \cdot 10^{-9}$, $1,102 \cdot 10^{-9}$, $1,795 \cdot 10^{-9}$, $1,701 \cdot 10^{-9}$, стационарные потоки на выходе из мембраны: $3,344 \cdot 10^{-4}$, $8,372 \cdot 10^{-5}$, $1,293 \cdot 10^{-4}$, $1,363 \cdot 10^{-4}$ для кислорода, азота, ксенона и радона, соответственно. Самый большой поток оказался у кислорода, затем по убыванию следует ксенон, а на последнем месте – азот, так что величины потоков никак не коррелируют с размерами молекул газа (диаметр молекулы меньше всего у азота, а больше всего у ксенона). Стационарные факторы селективности для пар газов равны $\alpha_{O_2/N_2}=4$, $\alpha_{Xe/N_2}=1,54$, $\alpha_{O_2/Xe}=2,59$.

Изменение во времени потока газа на выходе из мембраны рассчитывали по Ур.45. Кривые проницаемости представлены на рис. 23. Видно, что быстрее всего стационарного состояния достигает поток кислорода, а позднее всех – поток радона. При этом стационарный поток азота намного меньше как потоков ксенона, так и радона.

Изменение во времени нестационарных факторов селективности представлено на рис. 24. При малых временах факторы селективности достигают необычайно больших значений. Этот эффект использовать в практике газоразделения невозможно, т. к. при этом производительность системы близка к нулевой. Нестационарные факторы селективности со временем стремятся к стационарным (дольше всего к стационарным значениям идёт пара радон-ксенон).

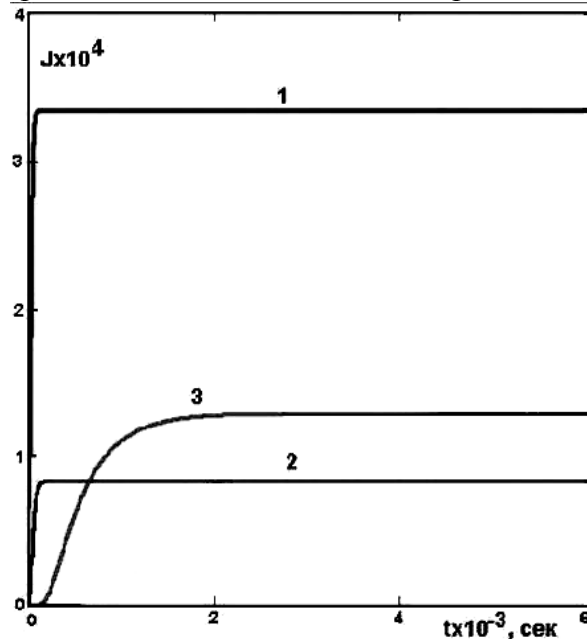


Рис. 23. Изменение во времени потоков газов на выходе из мембраны: 1 – кислород, 2 – азот, 3 – ксенон.

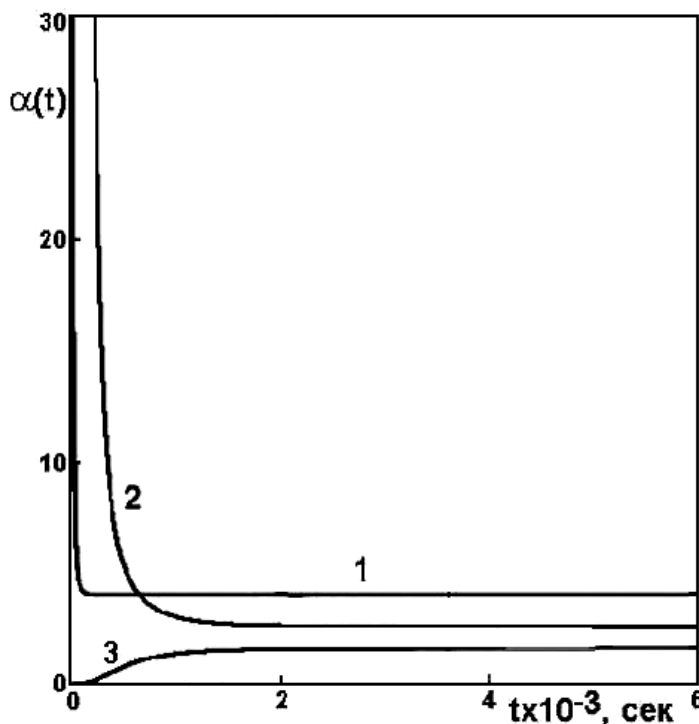


Рис. 24. Изменение во времени факторов селективности: 1 – O_2/N_2 , 2 – O_2/Xe , 3 – Xe/N_2 .

3. Импульсный вариант метода проницаемости

Другой режим метода проницаемости основан на анализе искажения формы прямоугольного импульса после его прохождения через мембрану. Здесь мы ограничимся случаем подачи на вход мембраны бесконечно тонкого импульса концентрации исследуемого газа (дельта-функция).

Искажение импульса концентрации бесконечно малой длительности ($\Delta t \rightarrow 0$) при его прохождении через мембрану описывается формулой [50]:

$$I(t) = 2J_s \Delta t \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{n^2 \pi^2 D}{H^2} \exp \left\{ - \left(\frac{n\pi}{H} \right)^2 D t \right\} \quad (46)$$

Предполагается, что входной импульс состоит либо из одного газа или представляет собой бинарную смесь газов. Нас интересуют перспективы использования мембраны из ПВМС для разделения в импульсном режиме смеси двух газов (например, кислорода и азота).

На рисунке 25 представлен пример хорошего разделения двух газов при проницаемости через полимерную пленку. А примеры плохого или полного отсутствия разделения представлены на рис. 26.

С целью отладки методики быстрой оценки параметров диффузии компонентов газовой смеси и состава смеси по форме концентрационного пика, прошедшего через мембрану, мы рассчитали «экспериментальные» кривые для смеси двух газов, состав которых изменяли от одного чистого компонента до другого шагом по составу в 10% (рис. 25). Видно, что при некотором составе смеси происходит некоторое разделение пика на два (по крайней мере, виден прогиб на вершине между двумя пиками). Отбираемые газы можно разделить на три фракции: при малых временах отбираемый газ будет обогащён быстрым компонентом, при средних временах газ будет представлять собой плохо разделённую смесь, а при больших временах отбираемый продукт обогащается медленным компонентом. Есть, однако, составы исходной смеси газов, при которых разделения не происходит, хотя по-прежнему при малых временах выходной поток обогащён быстрым компонентом, а при больших – медленным.

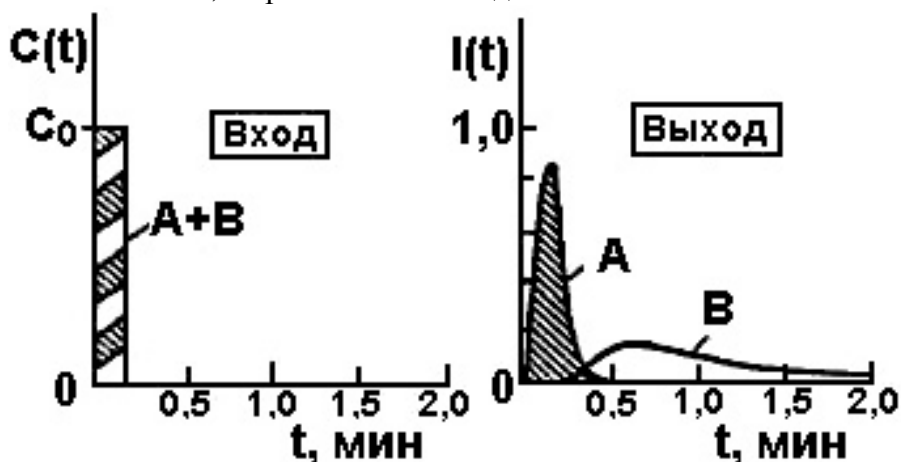


Рис. 25 . Мембранное разделение газов в импульсном режиме (на входе – дельта функция эквимолярной смеси газов (хорошее разделение).

Часто возникает задача определения коэффициентов диффузии и растворимости индивидуальных компонентов смеси по форме выходных импульсов в методе проницаемости. Если на выходе импульсы хорошо разделены, то задача решается довольно просто – нелинейным вариантом МНК выходная кривая разлагается на отдельные пики, что позволяет по временам достижения максимумов оценить коэффициент диффузии конкретного газа, а по высоте пика – константу его растворимости в полимере. В принципе, такой же подход может быть использован и для анализа неразрешённых пиков, но экспериментальные ошибки приводят к таким погрешностям, что расчёт параметров становится бессмысленным.

Для быстрой оценки коэффициентов диффузии отдельных коэффициентов и состава смеси на входе мембраны (такие задачи встречаются при использовании сенсорного датчика, покрытого селективной мембраной, для мониторинга газовых смесей) можно предложить алгоритм, основанный на анализе формы концентрационного пика газа, прошедшего через мембрану.

В данном способе сначала находится время достижения максимального потока, t_m , и максимальная высота пика, I_m , затем пик разбивается по высоте на n частей h_i . В нашем случае $n=10$, так что получается 9 горизонтальных отрезков (рис.27), каждый из которых пересекается с кривой

$I(t)$ в двух точках: при времени t_{-i} и времени t_{+i} , так что ширина пика на высоте h_i равна $d_{-i}=t_{+i}-t_{-i}$, можно найти две полуширины пика на той же высоте h_i : левая полуширина пика $d_{-i}=t_m-t_{-i}$ и правая полуширина пика $d_{+i}=t_{+i}-t_m$. Далее можно ввести понятие асимметрии: $\Delta_i=d_{+i}-d_{-i}$. Набор Δ_i , измеренных на разных высотах, определяет характер изменения со временем асимметрии пика.

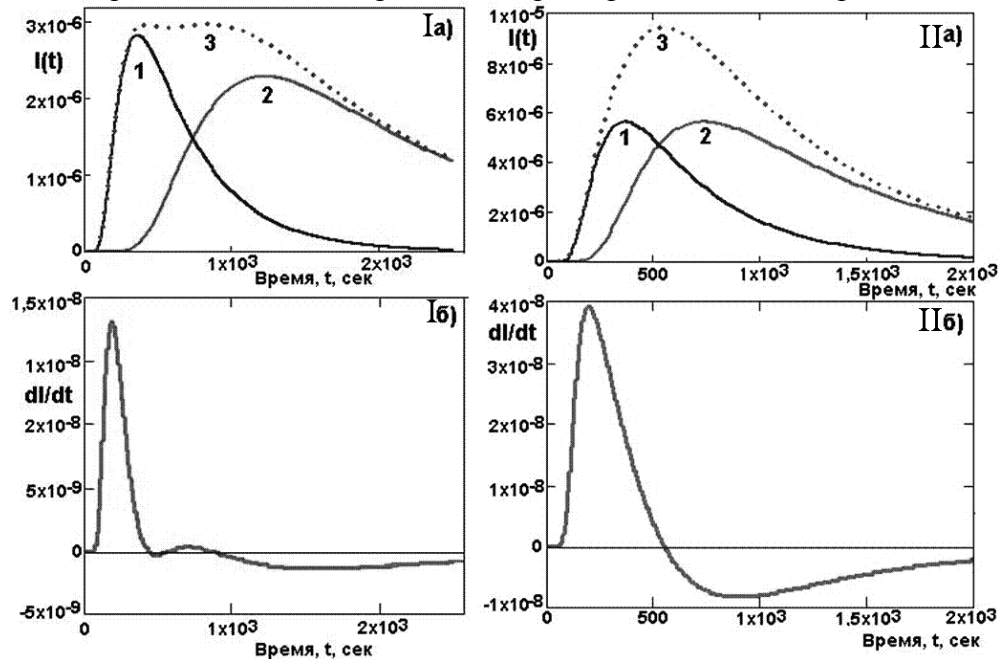


Рис. 26. Искажение импульса бинарной смеси газов через мембрану для модельной смеси газов (Ia, IIa) и дифференциалы от суммарного выходного импульса (Iб, IIб): I – состав смеси $D_1/D_2=0.3, F_1=0.9, F_2=0.1$, II – состав смеси $D_1/D_2=0.5, F_1=0.8, F_2=0.2$. Дифференциалы внизу показывают, что разделение в первом случае было достаточно хорошим, а во втором – нет.

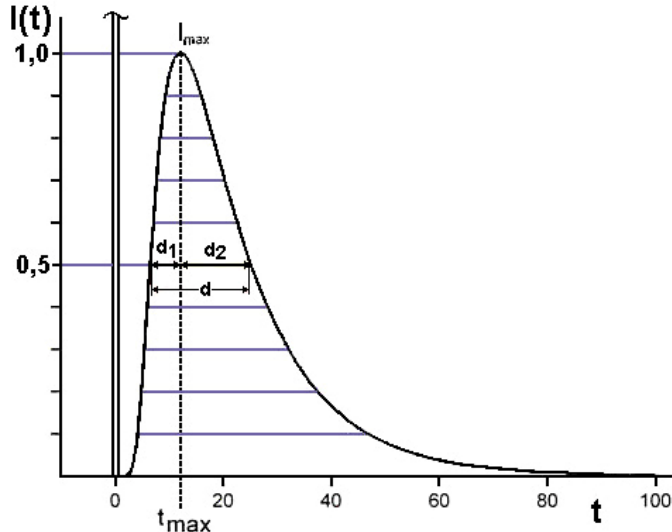


Рис. 27. Анализ формы импульса, прошедшего через мембрану (на входе – «бесконечно» тонкий импульс, т.е. концентрация на входе в мембрану изменяется как дельта-функция; газ A с небольшой примесью газа B – пики не разрешаются).

Все рассмотренные выше параметры, естественно, зависят от величин коэффициентов диффузии и растворимости газа в полимере, от условий эксперимента и от механизма диффузии. Любой набор таких величин можно использовать для расчета транспортных параметров. Но с точки зрения определения механизма диффузии газа в полимере (а так же для анализа состава смеси газа, если газов несколько) лучше ввести параметры формы пика, которые не зависят от транспортных параметров, так что соотношения между параметрами пика оказываются характерны для классического механизма диффузии, причём только для классического механизма диффузии. Такими параметрами могут быть асимметрии, нормированные на ширину пика. При этом возможны

два варианта: нормировка на ширину пика на полувысоте, $d_{1/2}$ т.е. $\delta_{-i} = \Delta_{-i}/d_{1/2}$ и $\delta_{+i} = \Delta_{+i}/d_{1/2}$ и нормировка на ширину d_i , измеренную на той же высоте h_i , т.е. $\partial_{-i} = \Delta_{-i}/d_i$ и $\partial_{+i} = \Delta_{+i}/d_i$. Из полученных параметров можно организовать некоторые комплексы, например, ввести $\eta_i = \frac{\delta_{-i}}{\delta_{+i}}$ и найти их

соотношение друг с другом. Полученные нормированные параметры можно использовать для проверки адекватности экспериментальных данных модели классической диффузии.

Предложенная методика может быть использована и для определения неизвестного состава газовой смеси на входе в мембрану. Для этой цели нами предложены специальная номограмма (рис. 28). Здесь использованы правые полуширины пиков, в одном случае нормированные на ширину пика на полувысоте. Найдя по экспериментальному пику правую полуширину пика на полувысоте, (и пронормировав её на ширину пика) и, зная время достижения пика t_m , нанесём на диаграмму экспериментальную точку, далее по «параллели» найдём отношение коэффициентов диффузии газов, составляющих бинарную смесь, а по «меридиане» - отношение их относительных вкладов (определяемых парциальными давлениями и константами растворимости). Затем, располагая справочными данными о термодинамических свойствах газов и о коэффициенте диффузии основного компонента смеси, найдём состав смеси и коэффициент диффузии второго компонента.

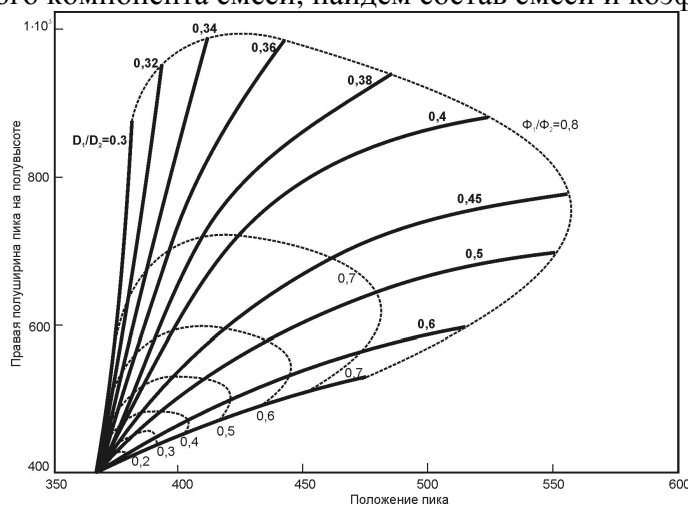


Рис. 28. Диаграмма для расчёта коэффициентов диффузии газов и состава модельной бинарной смеси газов A и B . Параметры расчёта ($H=0,02$ см, $S_A/S_B=0,5$, $A_S=100$ см², $p=76$ мм. рт. столба).

На Рис. 29 представлено разделение смеси кислорода с азотом (состав $0,5O_2; 0,5N_2$, рис. 29а) и состав воздуха: $0,21\% O_2$ и $0,78\% N_2$) в импульсном (рис. 29б) режиме проницаемости. Видно, что ранние фракции обогащаются азотом, но разделения пика на отдельные компоненты не происходит ни при каких составах смеси O_2/N_2 .

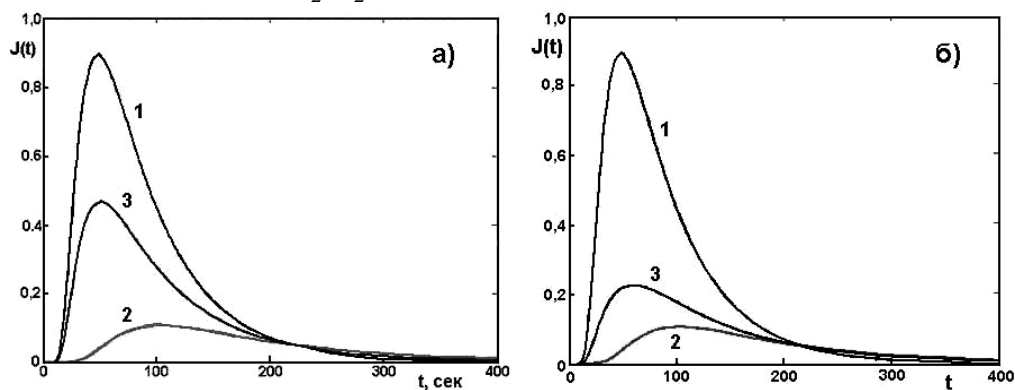


Рис. 29. Разделение бинарной азот-кислородной смеси мембраной из ПВТМС в импульсном режиме проницаемости: а – состав смеси $0,5O_2; 0,5N_2$, б - состав смеси: $0,21\% O_2$ и $0,78\% N_2$ - воздух).

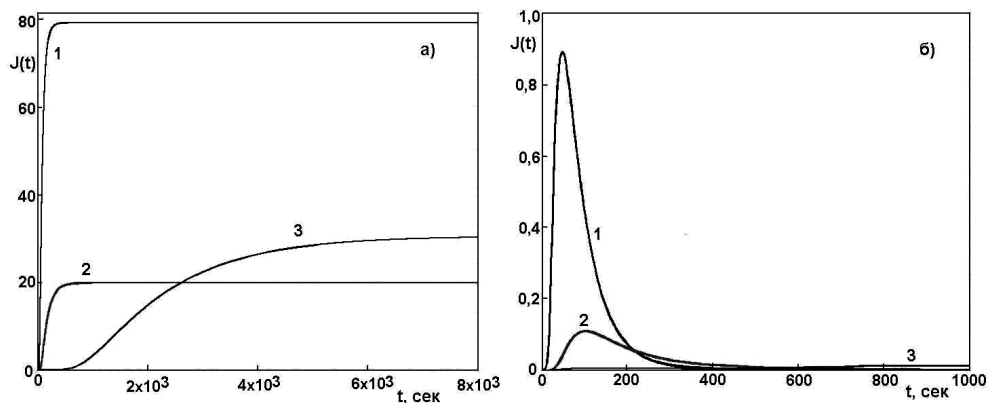


Рис. 30. Нестационарная проницаемость кислорода (1), азота (2) и ксенона (3) через плёнку из ПВТМС: а – ступенчатое изменение концентрации на входе в мембрану; б – дельта функция.

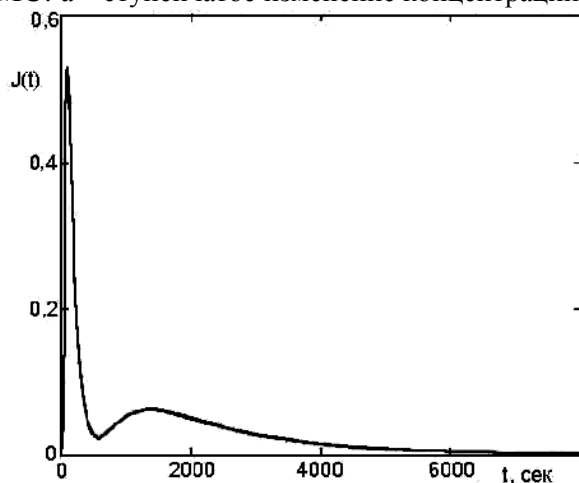


Рис. 31. Вид выходного импульса проницаемости сквозь ПВТМС смеси азот-ксенон.

Аналогичные расчёты были проведены и для трёхкомпонентной смеси: кислород-азот-ксенон (транспортные параметры ксенона в ПВТМС: $D=2,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $S=6,3 \cdot 10^{-3}$). Ксенон проходит через мембрану намного позже, чем кислород и азот (рис. 30). В стационарном состоянии поток ксенона выше потока азота, хотя и ниже потока кислорода. Стационарные потоки: кислород 79,2, азот 19,8, ксенон 30,6.

Всё это, естественно, сказывается на временной зависимости эффективности отделения ксенона как от кислорода, так и от азота: в импульсном режиме ранние фракции кислорода и азота обеднены ксеноном, а конечные содержат мало кислорода, причём ксенона больше, чем азота. Важно, что в процессе проницаемости при импульсном режиме происходит инверсия фактора селективности для смеси азот/ксенон. Например, при времени $t=1000 \text{ сек}$ $\alpha(t) = \frac{J_{N_2}}{J_{Xe}} = 6,05$, а при $t \rightarrow \infty$ $\alpha=0,65$. Очевидно, что при временах 2500-3000 сек разделения смеси азот/ксенон вообще не происходит ($\alpha=1$). В целом, в импульсном режиме проницаемости ксенон хорошо отделяется от воздуха: пик распадается на два компонента (Рис. 31)

4. Метод концентрационных волн

Рассмотрим теперь разделение смесей интересующих нас медицинских газов в режиме концентрационных волн.

В ходе математического моделирования амплитуду колебания концентрации диффузанта на входной поверхности мембраны задавали по формуле [49 - 51]:

$$C_0(t) = A_s S (p_v \sin(\omega t) + p_0) \quad (47)$$

Стационарный поток газа на выходе из мембраны, относительно которого происходят колебания:

$$J_s = \frac{A_s D S p_0}{H} \quad (48)$$

Изменение во времени потока газа на выходе мембраны в квазистационарном режиме (рис. 32) рассчитывали по формуле:

$$J(t) = A(\omega) \sin(\omega t + \varphi(\omega)) + J_s \quad (49)$$

где амплитуда колебаний:

$$A(\omega) = \frac{A_0 \beta}{\sqrt{Sh^2 \beta + \sin^2 \beta}} \quad (50)$$

сдвиг фазы

$$\varphi(\omega) = \arctg \frac{\tg \beta - th \beta}{\tg \beta + th \beta} \quad (51)$$

Здесь $A_s = \frac{D S p_v}{H}$, $\beta = H \sqrt{\frac{\omega}{2D}}$.

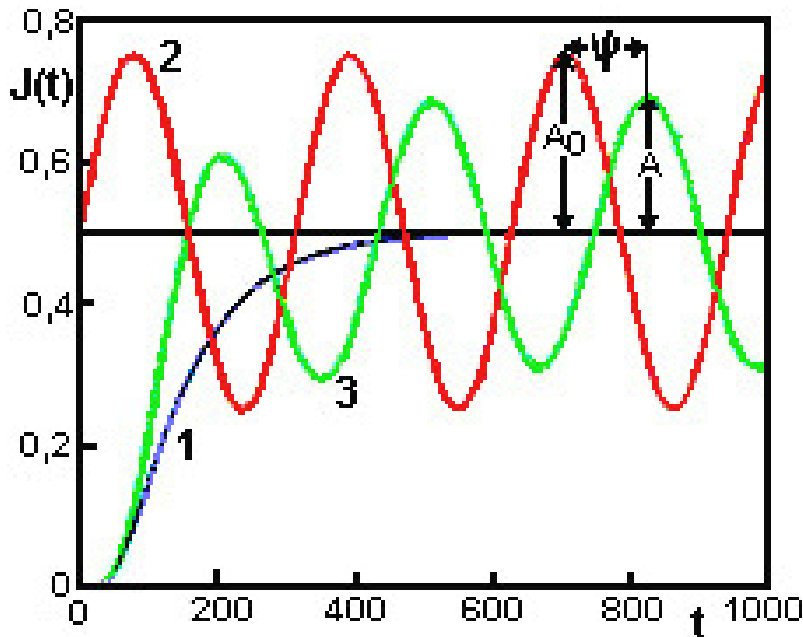


Рис. 32. Прохождение концентрационной волны газа через мембрану: 1 - кинетическая кривая проницаемости; 2 – изменение концентрации газа на входе в мембрану (гармоническое колебание); 2 – изменение потока диффузанта выходе из мембраны при наличии гармонического колебания концентрации на входе в мембрану.

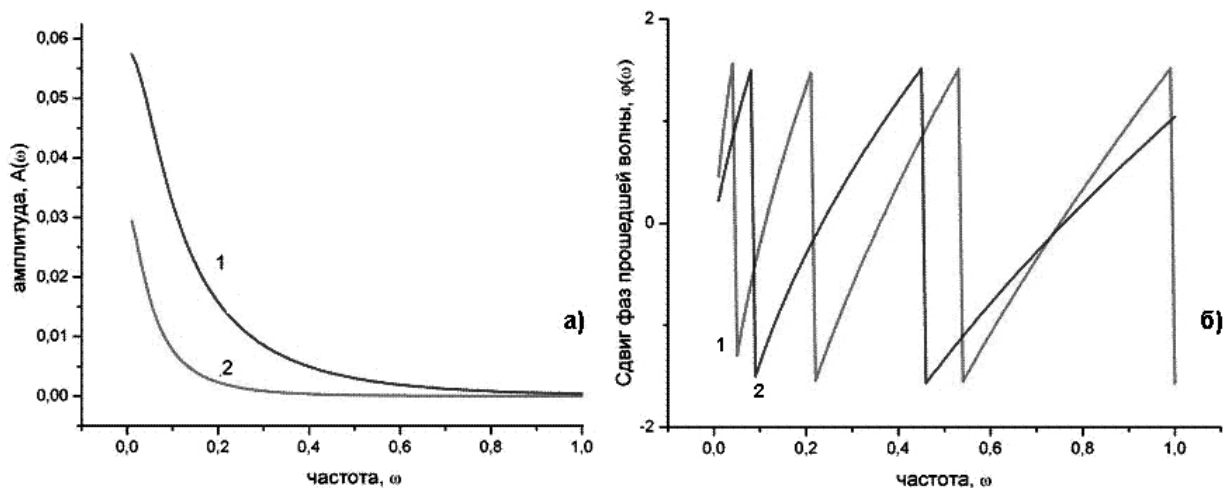


Рис. 33. Зависимость амплитуды колебаний (а) и сдвига фазы (б) потока газа на выходе из мембраны от частоты колебаний: 1 – кислород, 2 - азот.

Методами математического моделирования проиллюстрируем прохождение концентрационной волны интересующего нас медицинского газа (азота, кислорода, или ксенона, а затем и некоторых бинарных смесей этих газов различного состава) через пленку ПВТМС. Расчёты проводили при следующих величинах параметров: толщина пленки: $H=0,01$ см, площадь мембраны $A_S=10$ см²; опорная частота колебаний: $\omega_0=0,01$ сек⁻¹ (диапазон частот: $\omega=0\div0,04$ сек⁻¹), интервал времён: $t=0\div4000$ сек, давление на входе $p_0=76$ см рт.ст., амплитуда варьирования давления газа на входе: $p_v=15,2$ см рт.ст. (т.е. давление на входе – 1 атмосфера, а изменение его при волне $\Delta p=20\%$) транспортные параметры для кислорода: $S=5,79 \times 10^{-3}$ см³(STP)/(см³*см Hg), $D=7,6 \times 10^{-7}$ см²/сек, $P=4,4 \times 10^{-9}$, для азота: $S=3,06 \times 10^{-3}$ см³(STP)/(см³*см Hg), $D=3,6 \times 10^{-7}$ см²/сек, $P=1,1 \times 10^{-9}$. Поток газа всегда выражали в см³/(с*см Hg).

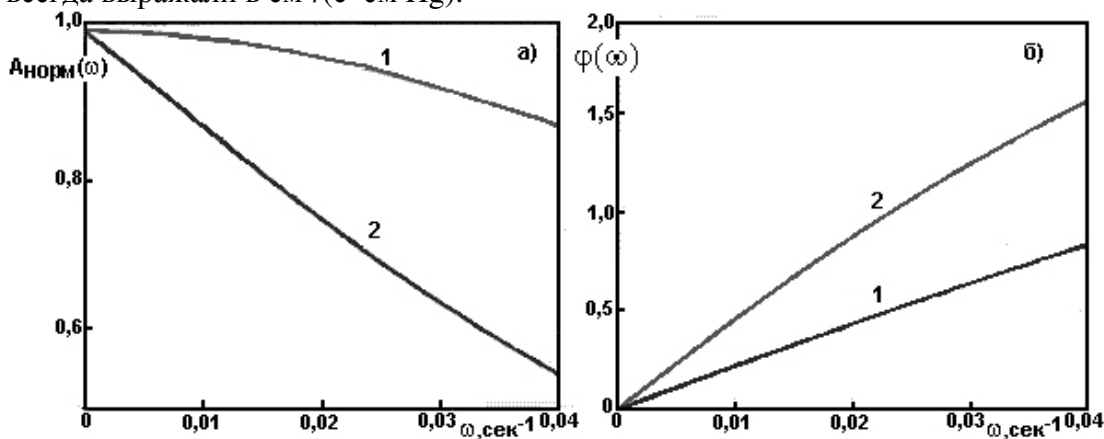


Рис. 34. Зависимость амплитуды (а) и сдвига фазы (б) от частоты концентрационной волны (амплитуды, приравнивали 1 при $\omega=0$, сдвиг фазы рассчитывали только до $\pi/2$): 1-кислород, 2 – азот).

Расчёты показали, что стационарный поток азота, относительно которого происходят колебания, $J_{S_{N_2}}=8,372 \cdot 10^{-5}$ см³/с*см рт. ст., меньше аналогичного потока для кислорода - $J_{S_{O_2}}=3,344 \cdot 10^{-4}$. В широком интервале частот, с ростом частоты колебаний амплитуда прошедшей волны падает (рис. 34), причём тем сильнее, чем меньше коэффициент диффузии. При этом размах (амплитуда) колебаний прошедшей волны для кислорода существенно выше (рис. 33а), чем для азота, т.к. $D_{O_2} > D_{N_2}$. Отношение амплитуд колебаний $A_{O_2}/A_{N_2}=3,893$ близко к значению стационарного фактора селективности $\alpha=4$. Если принять амплитуду колебаний потока газа на выходе из мембраны при $\omega \rightarrow 0$ за 1, то при $\omega=0,01$ сек⁻¹ $A(0)_{O_2}=0,99$, т.е. практически не изменилась, а $A(0)_{N_2}=0,87$ (Рис. 34а). На этом эффекте и основан один из способов разделения компонентов воздуха в методе концентрационных волн.

Колебание потока газа на выходе из мембраны всегда сдвинуты по фазе относительно колебаний его концентрации в приповерхностном слое на входе в мембрану. Рассчитанный по Ур.51 сдвиг фазы потока газа на выходе относительно колебаний концентрации на входе мембраны увеличивается с ростом частоты колебаний, причём чем меньше коэффициент диффузии, тем сильнее сдвигается фаза. Рост продолжается до $\phi=\pi/2$ радиан, далее фаза осциллирует (формула (51) даёт разрывы при $0,5\pi$, π и т.д.), поэтому в дальнейшем расчёты проводили для частот, при которых $\phi \leq \pi/2$. Амплитудно-фазовая характеристика (рис. 35) демонстрирует, что при высоких частотах, близких к предельным, амплитуда колебания, существенно уменьшается, снижая производительность ниже допустимого предела. Поэтому поведение системы воздух-ПВТМС при частотах выше $\omega > 0,04$ сек⁻¹ мы не рассматривали. При частоте $\omega=0,01$ сек⁻¹ сдвиг фазы относительно входных колебаний составил для азота $\phi_{N_2}=0,46$ радиан, а для кислорода $\phi_{O_2}=0,22$ радиан, т.е. разница фаз между колебаниями выходных потоков при данной частоте составила 0,24 радиан, отношение сдвига фаз $\phi_{N_2}/\phi_{O_2}=2,09$. Всё же при частоте $\omega_0=0,01$ влияние частоты на амплитуду довольно мало: отношение экстраполированных на $\omega=0$ амплитуд $A(0)_{O_2}/A(0)_{N_2}=1,14$. Использование более высоких частот приводит к более сильным эффектам в плане влияния частоты

колебаний на амплитуду и сдвиг фазы. Так при частоте $\omega=0,04 \text{ сек}^{-1}$ (предельной для этой системы), $A(0)_{O_2}=0,84$, а $A(0)_{N_2}=0,54$, так что их отношение уже равно 1,62.

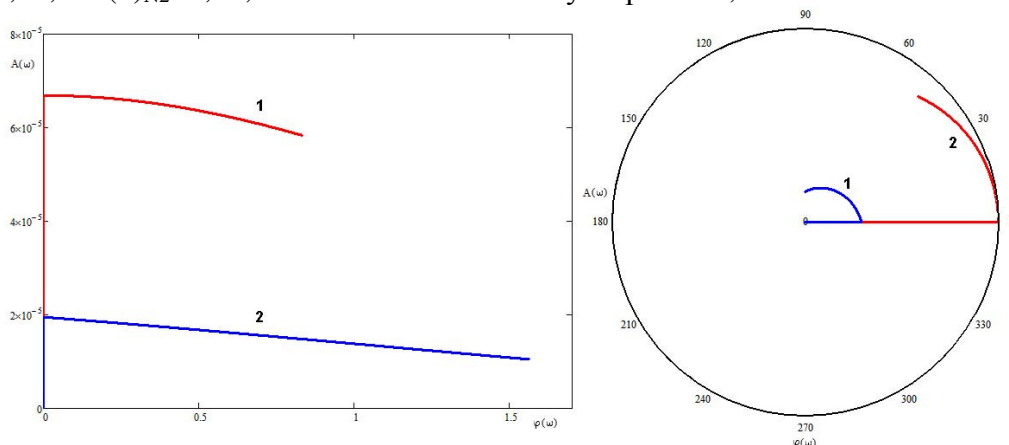


Рис. 35. Амплитудно-фазовая характеристика мембраны (потoki кислорода и азота) в декартовых (а) и полярных (б) координатах: 1 – кислород, 2 – азот.

Фактор селективности также испытывает периодические колебания во времени (не синусоидальные) рис. 36.

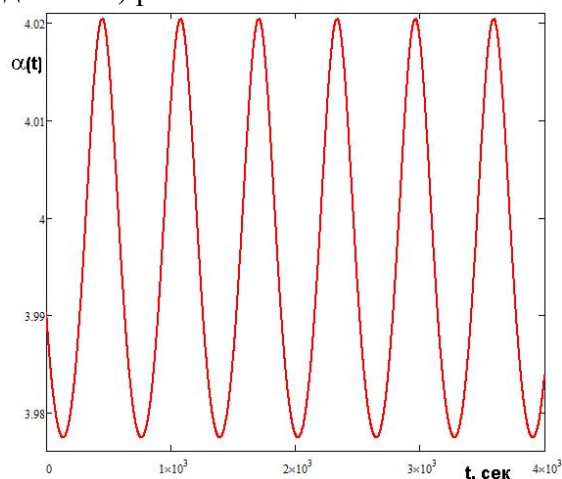


Рис. 36. Зависимость селективности разделения смеси кислород/азоту от времени в режиме концентрационных волн. (Стационарный фактор селективности $\alpha=4$).

Разделение кислорода и азота мембраной из ПВТМС в квазистационарном режиме концентрационных волн управляется тремя параметрами:

- 1) Уровень, относительно которого происходят колебания, зависящий от величин констант проницаемости индивидуальных газов. Для системы кислород-азот-ПВТМС он равен:

$$\alpha = \frac{P_{O_2}}{P_{N_2}} = 4. \quad (52)$$

- 2) Амплитуды колебаний, зависящие от величин коэффициентов проницаемости. Как следует из нашего примера, колебания имеют размах $\alpha=4 \pm 0,1$, т.е. 2,5%. Это – при колебаниях на входе (управляемых, кстати, лишь константой растворимости, без какого-либо участия коэффициента диффузии) $4,5 \pm 0,5$, т.е. 11%.
- 3) Сдвиг фазы, определяемый исключительно коэффициентом диффузии (от растворимости фаза не зависит). При частоте $\omega=0,04 \text{ сек}^{-1}$, сдвиг фазы потока азота почти в два раза выше сдвига фазы потока кислорода.

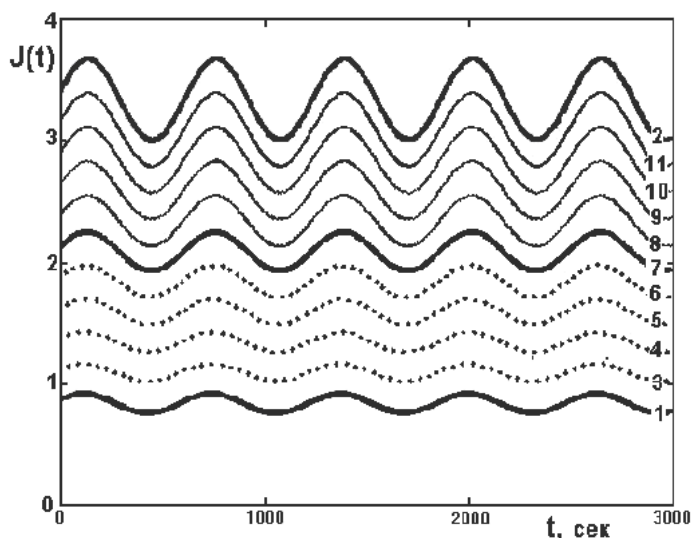


Рис. 37. Концентрационные волны бинарных смесей азот-кислород различного состава на выходе из мембраны. Здесь и далее: 1 – кислород (100%), 2 – азот (100%), точки – содержание кислорода 10 (3), 20 (4), 30 (5), и 40% (6), широкая линия (7) – 50%, сплошные тонкие линии: содержание кислорода 60 (8), 70 (9), 80 (10) и 90 (11)%. Для дополнительной информации, на некоторых графиках штрих-пунктирной линией представлены значения для содержания кислорода в смеси 5%.

Математическое моделирование показало, что, несмотря на сравнительно небольшие эффекты, метод концентрационных волн позволяет осуществлять разделение газов в управляемом режиме, регулируя количество собранного газа и его чистоту путём изменения частоты колебаний на входе в мембрану. При этом на разных стадиях процесса может быть задействована разница в константах проницаемости $P=D \cdot S$, а также отдельно термодинамический (основанный на S), и кинетический (основанный на D) фактор селективности. Можно проиллюстрировать это на разделении бинарных смесей кислород-азот различного состава (в том числе – воздуха).

Колебания выходных потоков смесей кислород-азот различного состава представлены на рис. 37. Видно, что по мере роста содержания кислорода в смеси увеличивается как уровень, относительно которого происходят колебания, так и амплитуда колебаний суммарного выходного потока. Несколько увеличивается и сдвиг фазы. Зависимости амплитуды и фазы колебаний смесей от частоты представлены на рис. 38, амплитудно-фазовые характеристики – на рис. 39, а фигуры Лиссажу – на рис. 40.

При использовании мембран в сенсорных датчиках, вид амплитудно-фазовых характеристик позволяет обнаружить наличие смеси газа и оценить её состав. На рис. 38 представлен график изменения во времени селективности (по азоту) разделения рассматриваемой здесь смеси азот-кислород. Видно, что селективность флуктуирует во времени по почти гармоническому закону. Стационарный фактор селективности для газов азот и кислород равен 4, а размах колебаний составляет всего 1,1%. Уровень, относительно которого происходят колебания, возрастает при увеличении содержания кислорода, а размах колебаний падает. Так для смеси с 10% O_2 , колебания осуществляются относительно уровня $\alpha=1,13$ с интервалом колебаний 11,45%, а для смеси с 90% O_2 колебание идёт относительно уровня 3,7 при размахе 2%. Для чистого кислорода уровень 4 при размахе 1,1%.

Нами также рассмотрено диффузионное поведение другой медицинской смеси газов: ксенон-кислород (и, отчасти, ксенон-азот). Расчёты проводили при тех же значениях параметров, однако, из-за свойств ксенона, опорная частота была выбрана намного меньше, $\omega=0,001$, диапазон частот 0-0,003 сек⁻¹, диапазон времён $t=0-10000$ сек, коэффициент диффузии ксенона $2,7 \cdot 10^{-8}$, константа растворимости $S=0,63$, коэффициент проницаемости $P=1,7 \cdot 10^{-9}$. Стационарный фактор селективности кислород/ксенон $\alpha=2,59$. Поскольку в ПВТМС $P_{O_2} > P_{Xe} > P_{N_2}$, то максимальный стационарный поток выше всего у кислорода ($3,34 \cdot 10^{-3}$), затем следует ксенон ($8,37 \cdot 10^{-5}$) и меньше всего поток азота ($1,28 \cdot 10^{-4}$). Колебания выходной волны потока газа с амплитудами: $6,69 \cdot 10^{-5}$, $1,67 \cdot 10^{-5}$, $2,41 \cdot 10^{-5}$, и со сдвигом фазы 0,022, 0,046 и 0,685 для кислорода, ксенона и азота. Таким

образом, колебания ксенона происходят с меньшим размахом, чем колебания кислорода, а сдвиг фазы у ксенона выше, чем у кислорода (т.к. $D_{O_2} > D_{N_2} > D_{Xe}$).

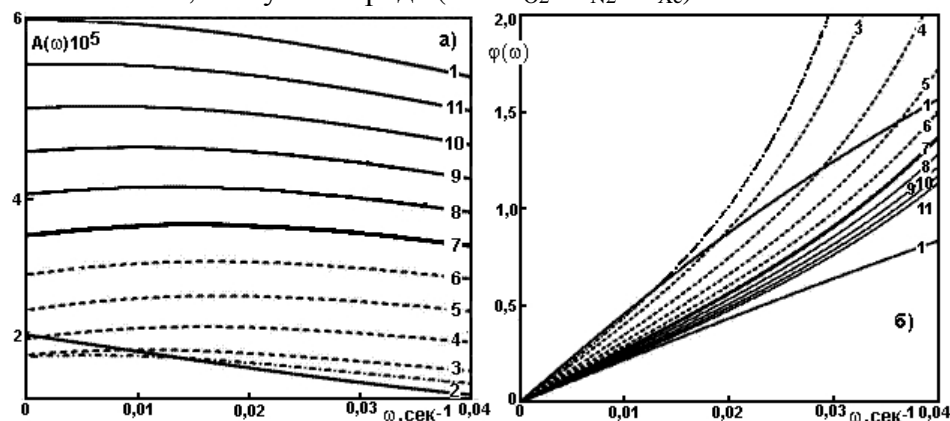


Рис. 38. Амплитудно-частотные (а) и фазо-частотные (б) характеристики для бинарных смесей кислород-азот различного состава (Обозначения – на рис.37).

Рис. 41 а, б демонстрирует особенности флуктуации потоков смесей ксенон-кислород различного состава на выходе из мембраны (ПВТМС). Потоки, относительно которых происходят колебания, изменяются от $1,623 \cdot 10^{-4}$ для смеси 10% Xe до $3,166 \cdot 10^{-4}$ для смеси 90% Xe, амплитуда колебаний: от $2,593 \cdot 10^{-5}$ для смеси 10% Xe до $6,154 \cdot 10^{-5}$ для смеси 90% Xe, сдвиг фазы: от 0,505 для смеси 10% Xe до 0,043 для смеси 90% Xe (рис.42). Фактор селективности смесей флуктуирует по периодическому (но не синусоидальному!) закону (рис.43): флуктуации значительны для смесей, обогащённых Xe, для смесей с малым содержанием ксенона флуктуации меньше (рис. 44).

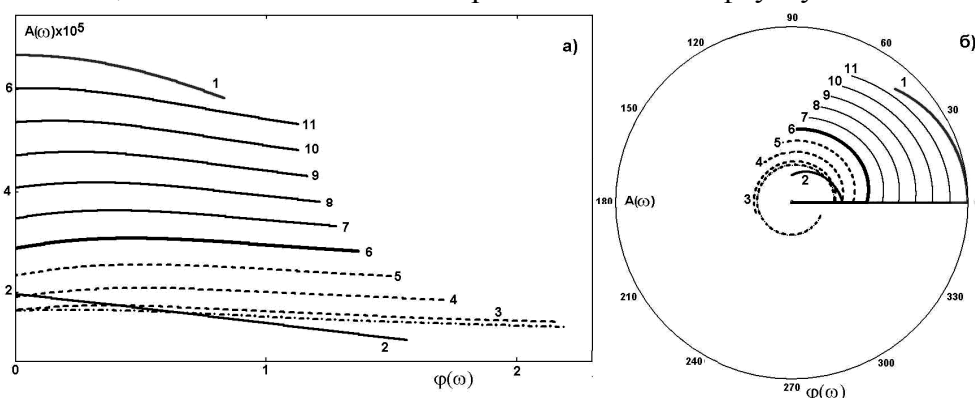


Рис. 39. Амплитудно-фазовые характеристики для бинарных смесей кислород-азот различного состава: а – декартовы координаты; б - полярные координаты. (Обозначения кривых – на рис. 37).

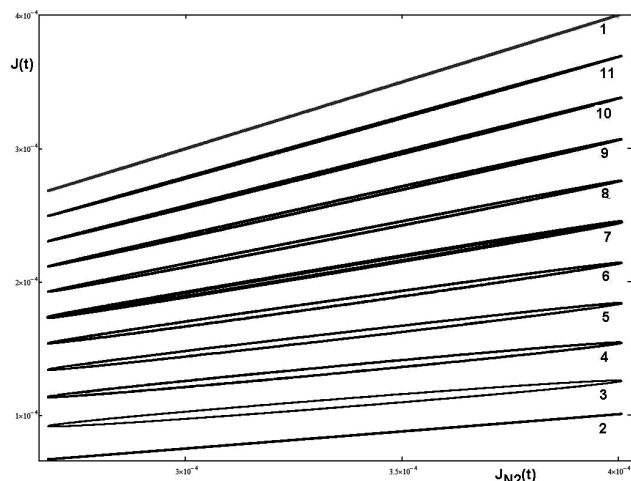


Рис. 40. Зависимости потоков газа (бинарные смеси кислород-азот различного состава) через мембрану от потока азота в режиме концентрационных волн (фигуры Лиссажу).

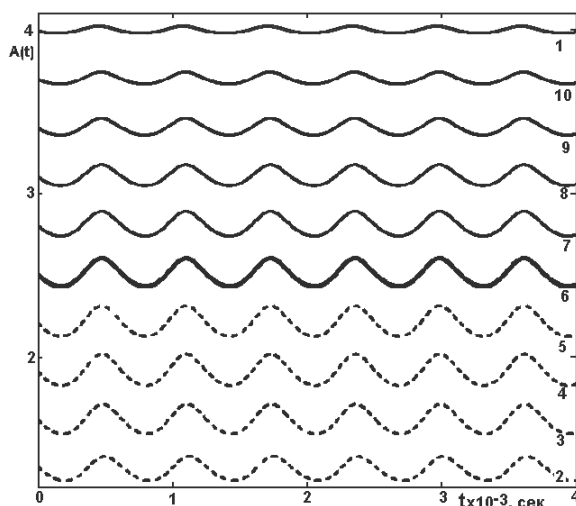


Рис. 41. Флуктуации во времени факторы селективности $\alpha=J_i/J_{N_2}$ смесей азот-кислород различного состава.

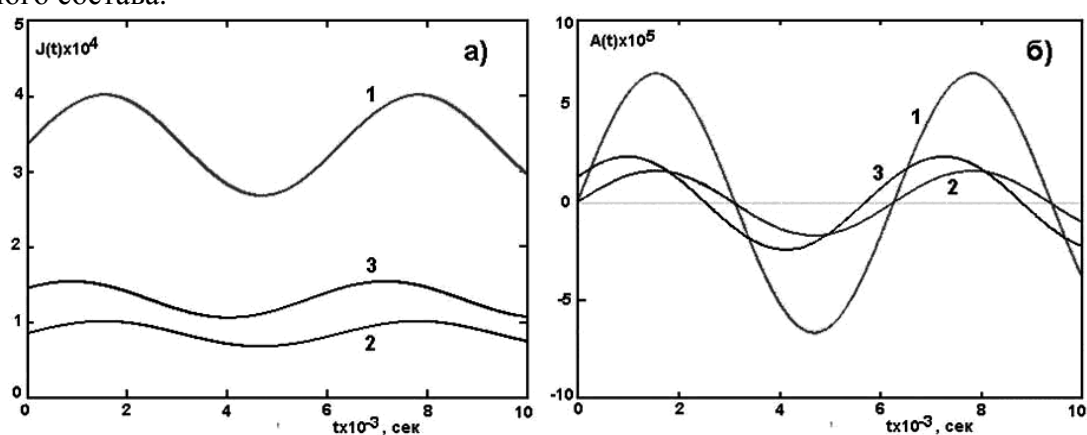


Рис. 42. Концентрационные волны на выходе мембраны: а) флуктуации потока, б) изменение во времени размаха осцилляций различных газов. 1 – кислород, 2 – азот, 3 – ксенон.

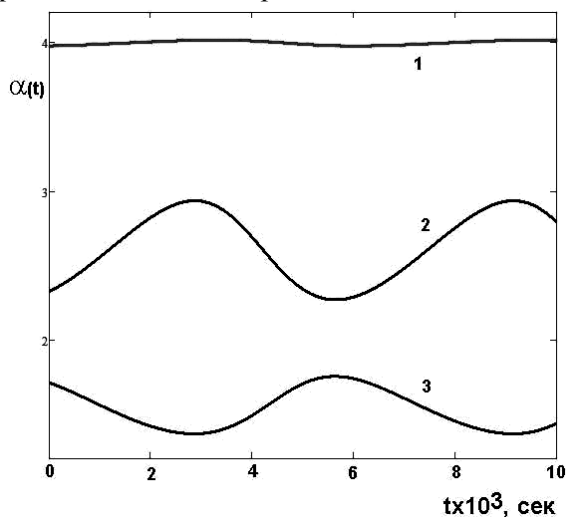


Рис. 43. Факторы селективности пар кислород-азот (1), ксенон-кислород (2) и ксенон-азот (3)

*__*__*

Проведённое в работе математическое моделирование показало, что использование нестационарных режимов позволяет эффективно управлять селективным переносом газов сквозь полимерную мембрану непосредственно в ходе разделения смеси газов. Продемонстрировано, что при ранних временах диффузии могут быть достигнуты значения факторов разделения, в сотни раз превышающие стационарные факторы селективности. К сожалению, эти эффекты сопровождаются падением производительности мембранного модуля (в десятки раз).

Нам представляется, что нестационарные режимы мембранного разделения газовых смесей можно рекомендовать к использованию в ситуациях, когда производительность системы не имеет критерильного значения, но важна чистота целевого продукта.

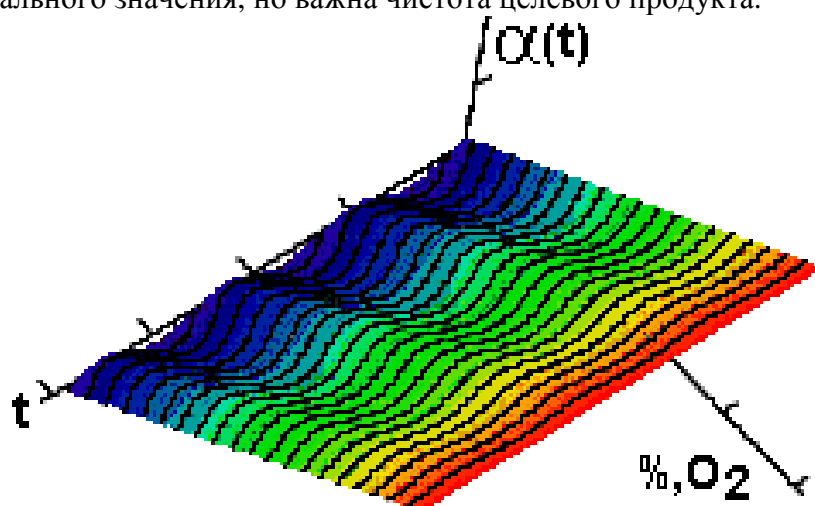


Рис. 44. Флуктуации факторов селективностей ксенон-кислородных смесей различного состава.

IV. Заключение

Анализ опубликованных данных показал, что некоторые газы и их смеси достаточно широко используются в медицине как безлекарственные средства борьбы с разными болезнями. Так, смеси воздуха, обогащённые по кислороду, применяются для снятия острых состояний больных бронхиальной астмы и реабилитации прооперированных больных. Смеси воздуха, обеднённые по кислороду - для тренировки лёгочных больных. Искусственная гипоксия используется для повышения иммунного статуса населения, спортсменов и космонавтов. Ксенон - для наркоза и специальной терапии. На базе мембранных технологий промышленность выпускает компактные генераторы кислорода и азота, доступные как в клинике, так и в домашних условиях. В современной аппаратуре разделение воздуха мембранами осуществляется исключительно в стационарных условиях. Для подготовки смесей ксенон-кислород и их последующей переработки мембранные способы в настоящее время не используются.

В настоящей работе методами математического моделирования проведено сравнение эффективности мембранных методов стационарного и нестационарного разделения воздушных смесей различного состава, а также рассмотрены перспективы использования методов мембранной технологии для разделения смеси ксенон-кислород.

Проведённый в работе статистический анализ транспортных параметров, собранных в Базе данных ИНХС, показал, что к настоящему времени опубликовано достаточно много экспериментально измеренных коэффициентов проницаемости компонентов воздуха (кислород, азот) сквозь мембранные (как правило, стеклообразные) полимеры. Измерений, касающихся ксенона, намного меньше. Обработка массивов данных продемонстрировала, что распределения коэффициентов проницаемости различных газов достаточно хорошо аппроксимируются логнормальным статистическим распределением. Парные корреляции типа $\lg P_{O_2} - \lg P_{N_2}$, $\lg P_{Xe} - \lg P_{N_2}$ и т.п. описываются прямолинейными зависимостями. Это обстоятельство позволяет уточнять транспортные параметры малоизученных газов по аналогичным данным для хорошо изученных газов.

Для предсказания транспортных параметров неизученных газов (токсичных, радиоактивных, взрывоопасных, неустойчивых и т.п.), т.е. для экстраполяции имеющейся информации за её пределы, стоились корреляции таких параметров, как коэффициенты диффузии, растворимости и проницаемости от физико-химических параметров газов (диаметр молекулы, силовая постоянная в потенциале Леннарда-Джонса и др.). Подобные зависимости найдены нами для медицинских газов (кислород, азот, ксенон) в поливинилтриметилсилане (ПВТМС), как типичном представителе стеклообразных мембранных полимеров.

Серьёзной проблемой при таком подходе является правильный выбор шкалы используемых в расчётах диаметров молекул газов. Поскольку традиционные для материаловедения Ван-дер-ваальсовы диаметры для описания диффузии газов не подходят, то использовали газокINETические диаметры молекул. Но и эти диаметры были модифицированы. Сначала, с учётом данных по коэффициентам диффузии лёгких инертных газов, были уточнены газокINETические диаметры молекул O_2 , N_2 и Xe , затем были рассчитаны их высокотемпературные газокINETические диаметры (диаметр Стюарта). Для моделирования использовали так называемые диффузионные диаметры, т.е. диаметры Стюарта, модифицированные с учётом транспортных параметров лёгких инертных газов в ПВТМС. Оказалось, что полученный таким образом диаметр атома ксенона на 20% отличается от общепринятого. Отметим, что с помощью данной методики удалось впервые определить диаметр атома радона, газа, совершенно не изученного с точки зрения селективной диффузии.

Важным этапом работы явилась установка законов, связывающих коэффициенты диффузии газов в ПВТМС с размерами молекул этих газов. С этой целью методом МНК к экспериментальным данным подгонялись зависимости типа $\lg D - d^n$, где D – коэффициент диффузии газа, d – «диффузионный» диаметр молекулы газа, n – произвольное число. Статистическая проверка гипотез показала, что наилучшие результаты получаются при $n=2$. Подгонку данных по константам растворимости проводили по формуле $\lg S - \epsilon/k$, где S – константа растворимости газа в полимере, ϵ/k – нормированная на постоянную Больцмана силовая постоянная в потенциале Леннарда-Джонса. Показано, что для всех газов в ПВТМС, корреляции хорошо описываются прямолинейными

зависимостями. Аналогичный подход к константе проницаемости приводит к неудовлетворительным результатам.

Проведённое математическое моделирование показало, что в стационарном режиме с использованием ПВТМС возможно разделение как смеси кислород/азот, так и смеси ксенон/кислород с достаточно хорошей производительностью при малых толщинах мембраны. Поскольку медицинские аппараты в некоторых случаях должны работать в нестационарных режимах, причём требуется обеспечение возможности оперативного управления процессом газоразделения с целью создания газовой смеси с изменяющимся во времени по заданному закону качественному и количественному составу, то значительная часть работы была посвящена моделированию нестационарной селективной диффузии медицинских газов в ПВТМС.

В работе рассмотрены три способа изменения парциального давления газа на входе в мембраны: ступенчатое изменение, дельта-функция и синусоидальное колебание. Рассматривалась нестационарная проницаемость, как отдельных газов, так и их бинарных смесей. Для всех случаев рассчитаны потоки газов на выходе из мембраны, $J(t)$ и нестационарные факторы селективности $\alpha(t)$. Предложена номограмма для определения состава смеси на входе в мембрану по параметрам прошедшего сквозь мембрану пика смеси газов. Для гармонических колебаний рассчитывали амплитудно-частотные, фазо-частотные и амплитудно-фазовые характеристики, а также фигуры Лиссажу. Показано, что при малых временах диффузии возможно достижение весьма высоких степеней разделения газовой смеси, правда, за счёт снижения производительности мембраной системы по целевому газу.

Результаты математического моделирования показали, что использование гармонических колебаний концентраций газа на входе в мембрану позволяет управлять процессом мембранного разделения: изменяя частоту колебаний, и, следовательно, амплитуду и фазу прошедшей волны, можно изменять как производительность, так и селективность разделения. В результате, на выходе из мембранной системы генерируется газовая смесь заданного количества и состава.

Нам представляется возможным рекомендовать мембраны из ПВТМС для разделения смесей медицинских газов (кислород-азот и кислород-ксенон) в нестационарных условиях.

ВЫВОДЫ

1. Проведён статистический анализ транспортных параметров газов в полимерах. Показано, что данные по коэффициентам проницаемости распределены по логнормальному закону.
2. Построены парные корреляции коэффициентов диффузии различных газов относительно тестового газа. Установлено, что все корреляционные зависимости в двойном логарифмическом масштабе близки к линейным.
3. Получены корреляции коэффициентов диффузии в поливинилтриметилсилане газов, используемых в медицине (кислород, азот и ксенон), с высокотемпературными диаметрами молекул этих газов, а также корреляции констант растворимости с силовой постоянной в потенциале Леннарда-Джонса.
4. Методами математического моделирования изучена нестационарная проницаемость газов сквозь полимерные мембраны при различных режимах изменения парциального давления газа на входной поверхности мембраны: ступенчатое изменение, дельта-функция, гармоническое колебание. Обнаружено, что при малых временах диффузии возможно достижение весьма высоких значений факторов селективности, но при одновременном снижении производительности мембранной системы.
5. Продемонстрирована перспективность использования переменных граничных условий для приготовления смесей медицинских газов заданного состава, изменяющегося во времени по требуемому закону.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зальцман Г. Л., Кучук Г. А., Гургенидзе А. Г. Основы гипербарической физиологии, 1979. 320 с.
2. Никольский Б.П. (ред.) Справочник химика, т.1, Химия, М. 1966, С. 564
3. Кошкин Н.И., М.Г. Ширкевич М.Г. Справочник по элементарной физике // Издание девятое, М.: "Наука", 1982 г.
4. <http://meduniver.com/Medical/Biology/> Биология: дыхание организмов.
5. Степанов Е.В. Диодная лазерная спектроскопия и анализ молекул-биомаркеров 2009. Физматлит, 416 с.
6. С.Н. Авдеев. Длительная кислородотерапия при хронической дыхательной недостаточности, М., 2006. -14 с.
7. Браунвальд Ю. Гипоксия, эритроцитоз и цианоз. From Harrison's Principles of Internal Medicine. 14-th edition, 2002.
8. Чирков А.И. и Довгань В.Г. Использование сжатых и сжиженных газов в лечебно-профилактических учреждениях, М., 1984, с. 13.
9. <http://www.medafarm.ru/php/content.php?id=14760>
10. Синглетно-кислородная терапия, научно-методическое пособие, НИИ Мединтех, 2007, Киев.
11. Чарный А.М. Патофизиология гипоксических состояний. Медгиз, М., 1961. - 24 с.
12. Агаджанян Н.А., Чижов А.Я. Гипоксические, гипокапнические и гиперкапнические состояния: Учебное пособие для медицинских вузов Учебная литература для студентов медицинских вузов, Медицина, 2003. -96 с.
13. Чижов А.Я., Потиевская В.И. Прерывистая нормобарическая гипоксия в профилактике и лечении гипертонической болезни. - М.: Изд-во РУДН, 2002. - 187 с.
14. Горанчук В.В., Сапова Н.И., Иванов А.О. Гипокситерапия. - СПб., 2003. - 536 с.
15. Прерывистая нормобарическая гипокситерапия. ДАН, т.1// - М.: ПАИМС, 1997 - 304 с.
16. Дудко В.А., Соколов А.А. Моделированная гипоксия в клинической практике. Томск: STT, 2000. - 352 с
17. Стрелков Р.Б., Чижов А.Я. Прерывистая нормобарическая гипоксия в профилактике, лечении и реабилитации. - Екатеринбург: Уральский рабочий, 2001. - 400 с.
18. Колчинская А.З., Цыганова Т.Н., Остапенко Л.А. Нормобарическая интервальная гипоксическая тренировка в медицине и спорте: Руководство для врачей. - М.: Медицина, 2003. - 408 с.
19. Профилактика метеопатических реакций у больных бронхиальной астмой методом интервальных гипоксических тренировок. Пособие для врачей, М., 2003. – 10 с.
20. Адаптационный эффект интервальной гипоксической тренировки у больных бронхиальной астмой. Пособие для врачей, М., 1999. -15 с.
21. Бровко А.П., Бугаев С.А., Волков Н.И.//Технические устройства: методика интервальной гипоксической тренировки в современной медицине//Материалы II международной конференции «Физиотерапия и спорт. Современные методы реабилитации и профилактики». М., 1997, с. 32-35.
22. <http://www.gramekom.ru/amg1.html>
23. Павлов Б.Н., Павлов Н.Б., Куссмауль А.Р., Богачёва М.А., Григорьев А.И.//Физиологические эффекты газовых сред, содержащих ксенон и криптон.// Сб. док. Научн.-прикл. Конф. Ксенон и ксеноносберегающие технологии в медицине-2005. М., 2005, с.14-21.
24. Буров Н.Е., Потапов В.Н.//Ксенон в практической анестезиологии. Состояние и перспективы применения//Там же, с. 59-65
25. Шамов С.А., Рыхлецкий П.З.//Возможности применения ксенонового наркоза в паталогенетической терапии экстремальных состояний у больных наркологического профиля (клиническая эффективность и безопасность)//Там же, с. 87-93.
26. Сметанников В.П., Габараев Б.А., Орлов А.Н.//Развитие тематики «Ксенон в медицине» в ФГРУП НИКИЭТ им. Н.А.Доллежала//Там же, с. 14-21.
27. Орлов А.Н., Сметанников В.Н., Горошкин Г.Н., Вовк С.М., Дмитрук А.И., Бутаков Г.Л., Рошин И.Н.//Ксеноносберегающий комплекс//Там же, с. 143-157.
28. Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика, ИЛ, М., 1955, с.213.
29. Сивухин Д.В. Общий курс физики. - М.: Наука, 1975. — Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. — 519 с.

30. Гиршфельдер Дж., Кертисс, Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, М., 1961, с. 124.
31. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. 312 с.
32. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. Ван-дер-ваальсовы радиусы и их применение в химии// Успехи химии, т.58, 713 (1989).
33. С. Глесстон С., К. Лейдлер К. Г. Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций// ИЛ, М, 580 с.
34. Stuart H.A. Physikalische methoden zur bestimmung der structur von molekulen und ihre wichtigsten ergebnisse. Molekulstructur. — Berlin: Springer, 1967. p. 562.
35. А. Васильева, Д.П.Волков, Ю.П. Заричняк, Теплофизические свойства веществ. Учебное пособие. — СПб: СПбГУ ИТМО, 2004. с.42
36. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Стеклование полимеров, Л., 1987
37. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. — М.: Изд. АН СССР, 1945, с. 460.
38. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение, М.: Мир, 1978.
39. Тагер А.А. Физико-химия полимеров.-М.: Химия, 1978, с.544.
40. N.A.Plate, Yu.P.Yampolskii. Relationship between structure and transport properties for high free volume polymeric materials. In "Polymeric Gas separation Membranes"/ Yu.P.Yampolskii, D.R.Paul. Eds. CRC Press. Boca Raton, 1994. P. 155.
41. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/goodilin/07.pdf>
42. Ямпольский Ю.П., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г., Намёткин Н.С. Проницаемость и диффузия углеводородов через поливинилтриметилсилан//Высокомолек. Соед., Б-21, №8, (1979) 616-621.
43. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов//М.: Химия, 1974, с. .
44. Alentiev A.Y., Yampolskii Y.P. Free volume model and tradeoff relations of gas permeability and selectivity in glassy polymers//J. Membr. Sci., (2002) 206-211.
45. Robeson L.M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes//J. Membr. Sci., v.62 (1991), p. 165
46. Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. Корреляционный анализ параметров газопроницаемости полимеров//Высокомолек. Соед., А-26, №7 (1984) 1498-1505.
47. Д. Худсон Д. Статистика для физиков// М.: Мир, 1970, 293 с.
48. Crank J. The mathematics of diffusion//Clarendon Press, Oxford, 1975, 411 p.
49. Beckman I.N. Unusual membrane processes: non-steady state regims, nonhomogeneous and moving membranes//Polymeric gas separation membranes (Eds .D.R.Paul, Y.P.Yampolskii),chap.5, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA,1994, p.301-352
50. Бекман И.Н., Шелехин А.Б., Тепляков В.В. Мембранное разделение газовой смеси в нестационарных условиях//ДАН СССР, т.308, N.3 (1989) 635-637
51. Бекман И.Н, Железнов А.В., Лоза К.А. Метод концентрационных волн в диагностике неоднородностей структуры материала//Вестник МГУ, серия 2: химия, т.37, No.2 (1996) 173-176.