

УДК 66.081.6

## АСИММЕТРИЧНОСТЬ ГАЗОПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ КОМПОЗИЦИОННУЮ МЕМБРАНУ

© 2020 г. В. В. Угрозов<sup>1, 2, \*</sup>, А. В. Волков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,  
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации,  
департамент анализа данных, принятия решений и финансовых технологий,  
ул. Щербаковская, 38, Москва, 123995 Россия

\*e-mail: vugr@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.09.2019 г.

После доработки 24.09.2019 г.

Принята к публикации 30.09.2019 г.

Исследован газоперенос через композиционную мембрану. Определены основные параметры, влияющие на ее проницаемость. Показано, что при наличии вязкого течения газа через пористую подложку, величина его потока через композиционную мембрану зависит от направления переноса. Интенсивность этого эффекта возрастает с увеличением сопротивления подложки кнудсеновскому течению и убывает с уменьшением сопротивления подложки вязкому течению или перепада давления на мембране. Установлено, что величина потока газа через композиционную мембрану при наличии эффекта асимметрии будет меньше при переносе газа от селективного слоя к подложке.

DOI: 10.31857/S0023291220020147

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения высоких значений производительности мембран в газоразделении используются мембраны композиционного или асимметричного типа, когда селективный непористый слой мембранного материала располагается на пористой подложке, выполняющей армирующую роль [1–5]. Это позволяет достигать высоких значений газопроницаемости, близких к значениям для исходного мембранного материала, при сохранении селективности разделения газов. В то же время пористая структура подложки может заметно влиять на проницаемость композиционной мембраны. Также было обнаружено, что для полимерных и неорганических мембран с асимметричной пористой структурой наблюдается зависимость проницаемости газов и паров от направления переноса в мембране [6–13]. На примере трековых мембран на основе поликарбоната и полисульфона было показано, что при формировании асимметричных пор наблюдается асимметрия транспорта водорода и углекислого газа, при этом проницаемость газа со стороны узких устьев пор может превышать аналогичные значения, полученные при подаче газа со стороны широких устьев пор, практически в два раза [6]. Однако превышение проницаемости для других мембран может наблюдаться и при подаче газа со

стороны слоя-подложки. Так, в работе [9] было установлено, что при такой подаче газа в случае асимметричной мембраны из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) значение газопроницаемости возрастает в 1.41 раза для гелия и 3.05 раза для азота. К сожалению, отсутствие детального описания эксперимента не позволяет определить причины возникновения данного эффекта.

Отметим также, что двукратная разница в проницаемости газов в зависимости от ориентации мембраны в измерительной ячейке была обнаружена и для газоплотных мембран, когда измерялась проницаемость по гелию промышленной асимметричной газоразделительной мембраны на основе ПВТМС [7].

В то же время, проявление эффекта асимметрии переноса (ЭАП) зависит не только от геометрии пор мембраны, но и от условий проведения эксперимента и выбранного газа. Так, интенсивность ЭАП снижается при увеличении температуры, перепада давления на мембране (движущей силе) и уменьшении молекулярной массы газа [10, 11]. Кроме того, ЭАП может возникать и в других мембранных процессах разделения смесей [14–16].

Следует отметить, что в литературе практически не уделялось внимания изучению влияния вязкого течения газа в пористой подложке на воз-

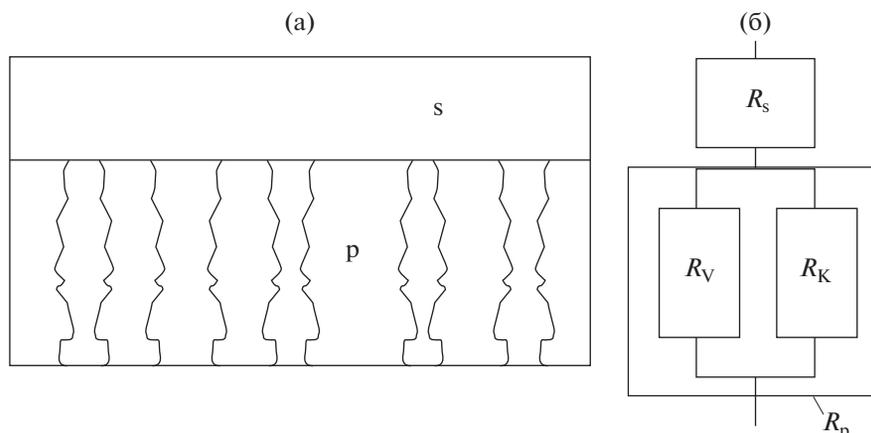


Рис. 1. Схематическое представление композиционной мембраны в рамках модели сопротивлений.  $R_s$  и  $R_p$  – сопротивления газопереносу селективного слоя (а) и подложки (б) соответственно.

возможность возникновения ЭАП и его интенсивность при газопереносе через композиционную мембрану.

Цель данной работы состоит в теоретическом исследовании газопереноса через композиционную мембрану с учетом вязкого течения газа в пористой подложке.

## 2. ПЕРЕНОС ГАЗА ЧЕРЕЗ КОМПОЗИЦИОННУЮ МЕМБРАНУ

Для описания газопереноса через композиционную мембрану воспользуемся моделью сопротивления [17, 18], которая все более активно используется для описания и анализа газопереноса в многослойных мембранах [19–21]. В данной модели перенос газа через композиционную мембрану, состоящую из пористой подложки и нанесенного на нее полимерного слоя, который в дальнейшем будем называть селективным слоем (рис. 1а), моделируется течением электрического тока через эквивалентную электрическую цепь из двух независимых сопротивлений (рис. 1б). Как будет показано далее, сопротивление подложки газопереносу  $R_p$  может быть представлено суммой двух параллельно соединенных сопротивлений:  $R_k$  и  $R_v$  – сопротивления подложки кнудсеновскому и вязкому течениям соответственно.

Рассмотрим перенос газа через композиционную мембрану в двух противоположных направлениях (рис. 2). Будем предполагать, что перенос через подложку осуществляется по порам, в которые не проникает материал селективного слоя.

В рамках данной модели поток газа через плотный селективный слой лимитируется диффузией и описывается выражением вида

$$V_{s+} = (p_{in} - p_+)/R_s = Q_s S_m (p_{in} - p_+), \quad (1)$$

где индекс s относится к селективному слою,  $Q_s$  – его проницаемость,  $S_m$  – площадь мембраны,  $p_{in}$  – давление газа, диффундирующего через мембрану,  $R_s = 1/Q_s S_m$  – сопротивление селективного слоя газопереносу,  $Q_s = P_s/l_s$ ,  $P_s$  и  $l_s$  – коэффициент проницаемости и толщина селективного слоя,  $p_+$  – давление газа на границе между селективным слоем и пористой подложкой при переносе газа от селективного слоя к подложке (рис. 2а).

Соответственно поток газа через пористую подложку описывается выражением вида

$$V_{p+} = (p_+ - p_{out})/R_{p+} = Q_{p+} S_p (p_+ - p_{out}), \quad (2)$$

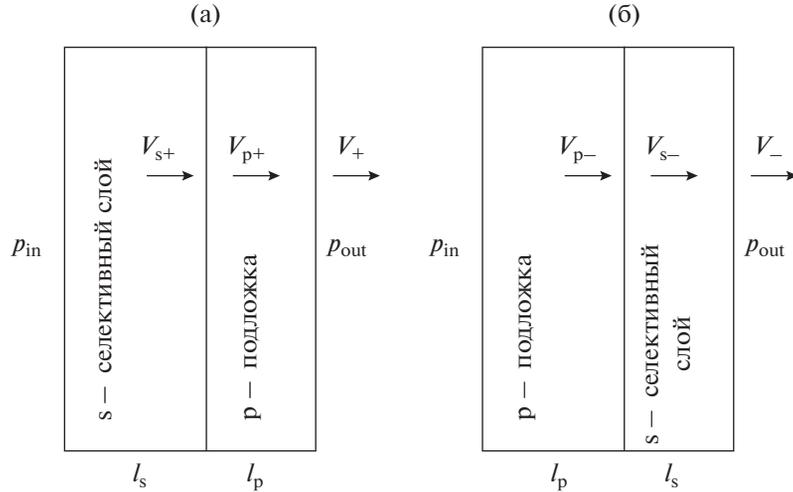
где индекс p относится к подложке,  $Q_{p+}$  – проницаемость подложки,  $S_p$  – площадь всех пор на поверхности подложки, на которую наносится селективный слой,  $R_{p+} = 1/Q_{p+} S_p$  – сопротивление подложки газопереносу,  $p_{out}$  – давление продифундировавшего через мембрану газа (пермеата).

Для описания проницаемости пористой подложки по отношению к индивидуальному газу воспользуемся моделью пылевого газа [22], в рамках которой  $Q_{p+}$  представляет собой сумму проницаемостей, обусловленных кнудсеновским и вязким течениями, и описывается следующим соотношением:

$$Q_{p+} = Q_k + Q_{v+}. \quad (3)$$

Здесь  $Q_k = K$  и  $Q_{v+} = B_+$  – проницаемости подложки, обусловленные кнудсеновским и вязким

течениями,  $K = K_0 \frac{4}{3} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}}$ ,  $B_+ = \frac{B_0}{\mu} \bar{p}_+$ ,  $K_0$  и  $B_0$  – структурные параметры пористой подложки,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура,  $M$  и  $\mu$  –



**Рис. 2.** Схема газопереноса через композиционную мембрану: (а) перенос газа от селективного слоя к пористой подложке, (б) перенос газа от подложки к селективному слою.

молекулярная масса и вязкость газа, соответственно,  $\bar{p}_+ = \frac{(p_+ + p_{out})}{2}$  – среднее давление газа на подложке,  $l_p$  – толщина подложки.

Из (3) с учетом (2) несложно получить, что сопротивление подложки газопереносу равно сумме двух параллельно соединенных сопротивлений указанным выше течениям (рис. 1б):

$$\frac{1}{R_{p+}} = \frac{1}{R_K} + \frac{1}{R_{V+}}, \tag{4}$$

где  $R_K = 1/Q_K S_p$  и  $R_{V+} = 1/Q_{V+} S_p$  – сопротивления подложки кнудсеновскому и вязкому течениям соответственно.

При обратном направлении переноса через композиционную мембрану (рис. 2б), с учетом принятых выше допущений, потоки газа через соответствующие мембранные слои описываются выражениями вида

$$V_{p-} = (p_{in} - p_-) / R_{p-} = Q_{p-} S_p (p_{in} - p_-), \tag{5}$$

$$V_{s-} = (p_- - p_{out}) / R_s = Q_s S_m (p_- - p_{out}), \tag{6}$$

где  $Q_{p-}$  – проницаемость подложки.

С помощью рассуждений, аналогичных приведенных выше, получим следующие соотношения:

$$Q_{p-} = (Q_K + Q_{V-}), \quad \frac{1}{R_{p-}} = \frac{1}{R_K} + \frac{1}{R_{V-}}, \tag{7}$$

где  $R_K = 1/Q_K S_p$  и  $R_{V-} = 1/Q_{V-} S_p$  – сопротивления подложки кнудсеновскому и вязкому течениям соответственно.

Следует отметить, что поскольку давления на границе слоев при различных направлениях переноса могут различаться (т.е.  $p_+ \neq p_-$ ), то воз-

можно возникновение ЭАП [14–16, 23–26], т.е. зависимости потока газа через мембрану от направления его переноса.

Найдем условия возникновения данного эффекта и параметры, определяющие его интенсивность. С этой целью запишем уравнения (1), (2) в безразмерном виде. Имеем соответственно

$$V_{s+} / p_{in} Q_s S_m = (1 - y_+), \tag{8}$$

$$V_{p+} / p_{in} Q_s S_m = (a y_+ - a x_{oi} + b y_+^2 - b x_{oi}^2), \tag{9}$$

где  $y_+ = p_+ / p_{in}$ ,  $x_{oi} = p_{out} / p_{in}$ ,  $a = Q_K \epsilon_{sp} / Q_s = R_s / R_K$ ,  $b = B_0 p_{in} \epsilon_{sp} / \mu Q_s$ ,  $\epsilon_{sp} = S_p / S_m$  – поверхностная пористость подложки.

Из (8), (9) с учетом равенства потоков через мембранные слои (т.е.  $V_{s+} = V_{p+} = V_+$ ) получим уравнение для нахождения давления на границе слоев  $p_+$ :

$$b y_+^2 + (a + 1) y_+ - (1 + a x_{oi} + b x_{oi}^2) = 0. \tag{10}$$

При противоположном переносе газа через композитную мембрану из (5), (6) аналогично получим

$$V_{s-} / p_{in} Q_s S_m = y_- - x_{oi}, \tag{11}$$

$$V_{p-} / p_{in} Q_s S_m = (a - a y_- + b - b x_{oi}^2), \tag{12}$$

где  $y_- = p_- / p_{in}$ .

Из (11), (12) с учетом равенства потоков через мембранные слои (т.е.  $V_{s-} = V_{p-} = V_-$ ) имеем уравнение для нахождения давления  $p_-$  на границе слоев

$$b y_-^2 + (a + 1) y_- - (a + b + x_{oi}) = 0. \tag{13}$$

С помощью полученных уравнений найдем также выражения для нахождения газового потока через мембрану при противоположных направлениях переноса. Подставив (8) в (10), а (11) в (13), получим

$$bx_+^2 - (a + 1 + 2b)x_+ + (a + b - ax_{oi} - bx_{oi}^2) = 0, \quad (14)$$

$$bx_-^2 + (a + 1 + 2bx_{oi})x_- - (a + b - ax_{oi} - bx_{oi}^2) = 0, \quad (15)$$

где  $x_+ = V_+/p_{in}Q_sS_m$ ,  $x_- = V_-/p_{in}Q_sS_m$ .

Заметим, что если положительные корни (14), (15) не равны (т.е.  $x_+ \neq x_-$ ), то величина потока газа через композитную мембрану зависит от направления переноса, т.е. возникает ЭАП.

Определим условия возникновения ЭАП в композиционной мембране.

Рассмотрим случай, когда вязким течением можно пренебречь (т.е.  $b = 0$ ). Тогда из уравнений (14) и (15) находим, что они имеют совпадающие корни

$$x_+ = x_- = a(1 - x_{oi})/(a + 1). \quad (16)$$

Из (16) следует, что ЭАП не возникает, так как величина потока газа не зависит от направления, и он равен

$$V = V_+ = V_- = Q_sS_m a/(a + 1)(p_{in} - p_{out}). \quad (17)$$

Заметим, что в случае  $R_s \gg R_K$  ( $a \gg 1$ ), т.е. когда перенос лимитируется диффузией через селективный слой, величина потока газа определяется сопротивлением селективного слоя и описывается выражением вида

$$V_+ = V_- = Q_sS_m(p_{in} - p_{out}). \quad (18)$$

Если  $R_K \gg R_s$  ( $a \ll 1$ ), то перенос лимитируется транспортом газа через подложку, а величина потока газа определяется сопротивлением подложки и описывается выражением вида

$$V_+ = V_- = Q_KS_p(p_{in} - p_{out}). \quad (19)$$

Рассмотрим более общий случай, когда вкладом вязкого течения в поток газа через подложку пренебречь нельзя (т.е.  $b \neq 0$ ). ЭАП возникает, если уравнения (14), (15) не будут иметь общих положительных корней.

Найдем общий/общие корни системы уравнений (14), (15). Сложив уравнения (14), (15), получим

$$2bx^2 - 2bx(1 - x_{oi}) = 0. \quad (20)$$

Из уравнения (20) найдем корни этого уравнения, которые равны  $x = 0$  и  $x = (1 - x_{oi})$ .

Однако нетрудно убедиться, что  $x = 0$  не является корнем уравнений (14) и (15).

Эффект асимметрии также отсутствует, когда корень  $x = (1 - x_{oi})$ . В этом случае потоки равны,

$V_+ = V_- = Q_sS_m(p_{in} - p_{out})$ , и газоперенос, как было показано выше, лимитируется диффузией через селективный слой ( $R_s \gg R_K$ ).

Кроме перечисленных выше случаев уравнения (14) и (15) больше не имеют общих корней, а значит, величина потока газа может зависеть от направления переноса, т.е. возникает ЭАП.

Таким образом, при наличии вязкого течения в подложке возможно возникновение ЭАП.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для количественной оценки влияния различных параметров на интенсивность ЭАП воспользуемся коэффициентом асимметрии переноса в виде [26]

$$\eta = \frac{V_+}{V_-}, \quad (21)$$

С учетом соотношений (8) и (11) запишем коэффициент асимметрии переноса в виде

$$\eta = \frac{1 - y_+}{y_- - x_{oi}}. \quad (22)$$

Из решений уравнений (10) и (13) с учетом, что  $y_+ > 0$  и  $y_- > 0$ , находим

$$y_+ = \frac{-(a + 1) + I_+}{2b}, \quad y_- = \frac{-(a + 1) + I_-}{2b}, \quad (23)$$

где  $I_+ = \sqrt{(a + 1)^2 + 4b(1 + ax_{oi} + bx_{oi}^2)}$ ,  $I_- = \sqrt{(a + 1)^2 + 4b(a + b + x_{oi})}$ .

Подставляя (23) в (22), получим

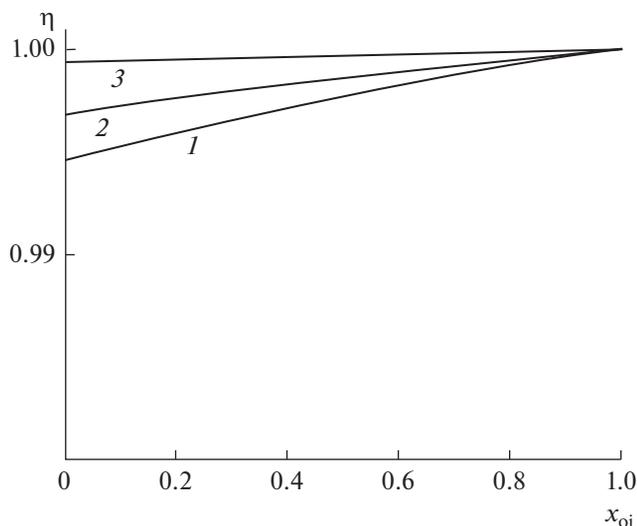
$$\eta = \frac{2b + (a + 1) - I_+}{(I_- - (a + 1) - 2bx_{oi})}. \quad (24)$$

Из соотношений (23), (24) следует, что интенсивность асимметрии переноса зависит от трех безразмерных параметров:  $a = Q_K\varepsilon_{sp}/Q_s = R_s/R_K$ ,  $b = B_0p_{in}\varepsilon_{sp}/\mu Q_s$  и  $x_{oi} = p_{out}/p_{in}$ .

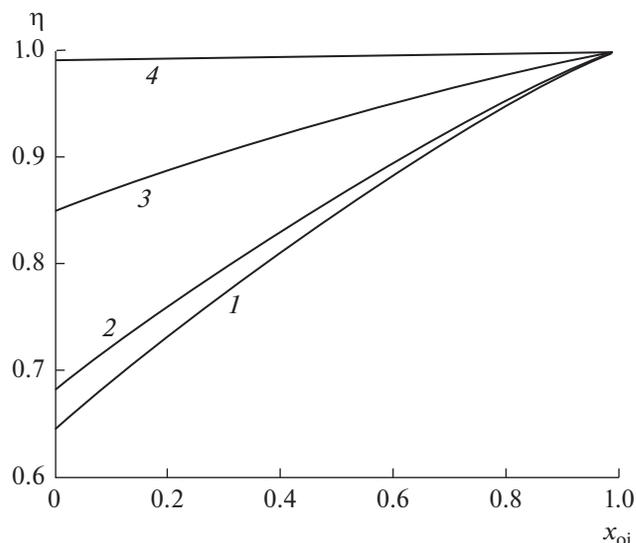
Заметим, что параметр  $b$  можно также записать в виде  $b = B_0p_{in}\varepsilon_{sp}/\mu Q_s = B_V\varepsilon_{sp}/\bar{x}Q_s = R_s/R_P\bar{x}$ , где  $\bar{x} = \bar{p}/p_{in}$ ,  $\bar{p} = (p_{in} + p_{out})/2$  и  $B_P$  – среднее давление и проницаемость подложки без селективного слоя для вязкого течения,  $R_V = 1/B_VS_p$ ,  $B_V = \frac{B_0\bar{p}}{\mu}$ .

С помощью полученных соотношений (23), (24) и пакета MathCAD15 выполнен количественный анализ влияния данных параметров на интенсивность асимметрии переноса.

Было установлено, что когда сопротивление селективного слоя превосходит сопротивление подложки кнудсеновскому течению (при  $a = R_s/R_K \geq 50$ ) при любых конечных значениях па-



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности асимметрии газопереноса  $\eta$  от относительного давления  $x_{oi} = p_{out}/p_{in}$  при значениях  $b$ , равных 10 (1), 5 (2) и 1 (3), в случае, когда  $a = 50$ .



**Рис. 4.** Зависимость интенсивности асимметрии газопереноса  $\eta$  от относительного давления  $x_{oi} = p_{out}/p_{in}$  при значениях  $a$ , равных 0.01 (1), 0.1 (2), 1 (3) и 10 (4), в случае, когда  $b = 0.5$ .

раметра  $b$  ЭАП незначителен (рис. 3). При уменьшении отношения данных сопротивлений (например, путем нанесения более проницаемого или более тонкого селективного слоя на подложку либо уменьшения поверхностной пористости подложки) уже при  $a < 10$  возникает заметный ЭАП, который усиливается с убыванием  $a$  (рис. 4).

Таким образом, при наличии вязкого течения в подложке возникает ЭАП заметной интенсивности, когда сопротивление подложки кнудсеновскому течению сравнимо или больше, чем сопротивление активного слоя диффузии.

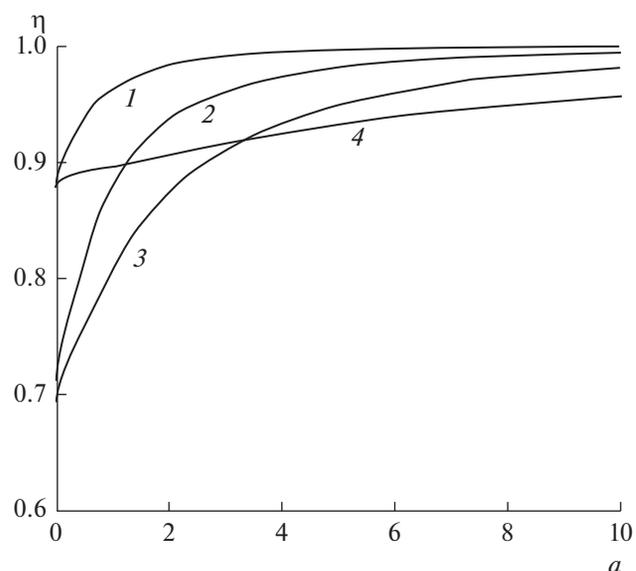
Как видно на рис. 3, 4, интенсивность ЭАП ослабевает с ростом  $x_{oi}$  (т.е. с убыванием перепада давления).

Влияние на интенсивность ЭАП отношения сопротивлений селективного слоя и подложки кнудсеновскому течению,  $a = R_s/R_k$ , при различных отношениях сопротивлений селективного слоя и подложки вязкому течению  $R_s/R_v$  при заданном отношении  $x_{oi}$  представлено на рис. 5. Видно, что с ростом  $a = R_s/R_k$  и уменьшением  $R_s/R_v$  интенсивность ЭАП убывает.

Установлено, что при заметной интенсивности ЭАП поток газа при переносе от селективного слоя к подложке будет меньше, чем при противоположном газопереносе.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования одномерного газопереноса через композиционную мембрану установлено, что при наличии вязкого течения через пористую подложку газоперенос через композиционную мембрану асимметричен, т.е. величина потока газа через композиционную мембрану может зависеть от направления переноса.



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности асимметрии газопереноса  $\eta$  от  $a$  при значениях  $R_s/R_v$ , равных 0.05 (1), 0.25 (2), 1 (3) и 10 (4), при  $x_{oi} = 0.1$ .

Определены параметры, определяющие интенсивность ЭАП. Показано, что интенсивность данного эффекта возрастает с увеличением сопротивления подложки кнудсеновскому течению и убывает с уменьшением сопротивления подложки вязкому течению. Установлено, что ЭАП падает с уменьшением перепада давления на мембране. Обнаружено, что величина потока газа через композитную мембрану при наличии ЭАП будет меньше при газопереносе от селективного слоя к подложке, чем при противоположном газопереносе.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00738).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Membrane Gas Separation. Ed. by Yampolskii Y., Freeman B. Singapore: John Wiley and Sons, 2011.
- Baker R.W. Membrane Technology and Applications. John Wiley and Sons, 2012.
- Galizia M., Chi W.S., Smith Z.P., Merkel T.C., Baker R.W., Freeman B.D. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. P. 7809.
- Zhou J., Tran M.-M., Haldeman A.T., Jin J., Wagener E.H., Husson S.M. // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 450. P. 478.
- Park H.B., Kamcev J., Robeson L.M., Elimelech M., Freeman B.D. // *Science*. 2017. V. 356. P. 1137.
- Awasthi K., Kulshreshtha V., Tripathi B., Acharya N.K., Singh M., Vijay Y.K. // *Bull. Mater. Sci.* 2006. V. 29. P. 261.
- Kurchatov I.M., Laguntsov N.I., Okunev A.Y., Pisarev G.I., Tronin V.N., Uvarov V.I. // *Ars Separatoria Acta*. 2007. P. 45.
- Kurchatov I.M., Laguntsov N.I., Skuridin I.E. // *Phys. Procedia*. 2015. V. 72. P. 113.
- Skuridin I.E., Kurchatov I.M., Laguntsov N.I. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. V. 751. 012042.
- Тепляков В.В., Цодиков М.В., Магсумов М.И., Каптейн Ф. // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. С. 139.
- Kurchatov I.M., Laguntsov N.I., Uvarov V.I., Kurchatova O.V. // *Phys. Procedia*. 2015 V. 72. V. 156.
- Крюков А.В., Курчатова И.М., Лагунцов Н.И. // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. С. 435.
- Курчатова И.М., Лагунцов Н.И., Цодиков М.В., Федотов А.С., Мусеев И.И. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. С. 129.
- Filippov A.N., Starov V.M., Kononenko N.A., Berezhina N.P. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. P. 29.
- Волков В.В., Мчедlishvili Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.В. // *Российские нанотехнологии*. 2008. Т. 3. № 11–12. С. 67.
- Volkov A.V., Tsarkov S.E., Gilman A.V., Khotimsky V.S., Roldughin V.I., Volkov V.V. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 222. P. 716.
- Henis J.M.S., Tripodi M.K. // *Sep. Sci. Technol.* 1980. V. 15. P. 1059.
- Henis J.M.S., Tripodi M.K. // *J. Membr. Sci.* 1981. V. 8. P. 233.
- Zhu L., Yavari M., Jia W., Furlani E.P., Lin H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 351.
- Liu L., Jiang N., Burns C.M., Chakma A., Feng X. // *J. Membr. Sci.* 2009. V. 338. P. 153.
- Lillepärj J., Breitenkamp S., Shishatskiy S., Pohlmann J., Wind J., Scholles C., Brinkmann T. // *Membranes*. 2019. V. 9. № 2. P. 22.
- Ролдугин В.И., Жданов В.М., Шабатин А.В. // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. С. 772.
- Roldughin V.I., Zhdanov V.M. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 168. P. 223.
- Ролдугин В.И., Жданов В.М., Шерышева Е.Е. // *Коллоид. журнал*. 2012. Т. 74. С. 754.
- Угрозов В.В., Филиппов А.Н. // *Коллоид. журн.* 2012. Т. 74. С. 212.
- Угрозов В.В. // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. С. 101.