

УДК 66.081.6

ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ НА ГАЗОПЕРЕНОС ЧЕРЕЗ КОМПОЗИЦИОННУЮ МЕМБРАНУ

© 2021 г. В. В. Угрозов¹, *, А. Н. Филиппов²

¹Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, департамент математики,
ул. Щербаковская, 38, Москва, 123995 Россия

²Губкинский университет,
Ленинский проспект, 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vugr@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.09.2020 г.

После доработки 01.03.2021 г.

Принята к публикации 03.03.2021 г.

В работе предложена модель газопереноса через композиционную полимерную мембрану с учетом влияния кинетики адсорбции на поверхностях селективного слоя. Получено аналитическое выражение, описывающее газоперенос с учетом конечной скорости адсорбции и согласующееся с соответствующими экспериментальными данными по газопроницаемости. Показано, что влияние конечной скорости адсорбции на газоперенос возрастает с уменьшением толщины селективного полимерного слоя и должно учитываться, наряду с диффузией, при описании и анализе процесса переноса через композиционные мембраны с активными слоями толщиной менее 1 мкм. Установлено, что при сопоставимых скоростях адсорбции и диффузии проницаемость композиционной мембраны определяется толщиной селективного слоя и поверхностной пористостью подложки, что согласуется с экспериментальными данными по газопереносу через композиционные мембраны.

DOI: 10.31857/S0023291221040145

1. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивная разработка и исследование новых композиционных мембран с тонкими селективными слоями [1–6] вызвала необходимость уточнения теоретических представлений о газопереносе через такие мембраны. Как известно, газоразделительные полимерные композиционные мембраны состоят, как минимум, из двух слоев, одним из которых является пористая подложка, на которую наносится селективный полимерный слой.

Экспериментальные исследования газопереноса через композиционные мембраны с тонкими активными слоями (толщиной <1 мкм), выполненные в последние годы [7–10], обнаружили сложную нелинейную зависимость их проницаемости по ряду газов от толщины селективного слоя и пористости подложки, которая не может быть предсказана в рамках одномерной диффузионной модели. В работе [10] было предположено, что это обусловлено тем, что диффундирующим через селективный слой композиционной мембраны молекулам газа приходится преодолевать разные диффузионные расстояния, прежде чем попасть в поры подложки. Показано, что в рамках данного подхода необходимо использование

трехмерной диффузионной модели, которая может численно предсказать обнаруженную зависимость газопроницаемости композиционной мембраны от толщины селективного слоя и пористости подложки.

Однако следует отметить, что данная зависимость наблюдается при газопереносе через композиционные мембраны с тонкими селективными слоями, а при уменьшении толщины диффузионного (селективного) слоя, как известно, скорость диффузии газа убывает и может оказаться сравнимой со скоростью его адсорбции на поверхностях селективного слоя, влиянием которой на газоперенос обычно пренебрегают. В этой связи отметим работы [11, 12], в которых впервые теоретически изучено влияние конечной скорости адсорбции на газоперенос через однослойную полимерную мембрану. Экспериментальные исследования газопереноса через такую мембрану с учетом влияния кинетики адсорбции только недавно проведены в работах [13–16], подтвердивших возможность такого влияния. Газоперенос через двухслойную мембрану, состоящую из двух непористых слоев, теоретически исследован в работах [17, 18], в которых предсказана возможность заметного влияния кинетики адсорбции на этот процесс. Влияние кинетики адсорбции на

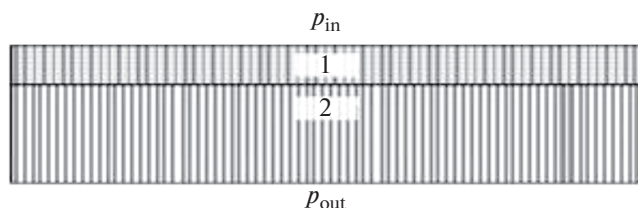


Рис. 1. Схематическое изображение композиционной мембраны: 1 – селективный слой, 2 – пористая подложка.

газоперенос через композиционные мембраны ранее не изучалось.

Поэтому цель данной работы состоит в исследовании переноса газа через композиционную мембрану с учетом его кинетики адсорбции.

2. МОДЕЛЬ ГАЗОПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ КОМПОЗИЦИОННУЮ МЕМБРАНУ С УЧЕТОМ КОНЕЧНОЙ СКОРОСТИ АДсорбЦИИ

Рассмотрим случай, когда газ переносится в композиционной мембране от селективного слоя ($i = 1$), контактирующего с газом при давлении p_{in} , к пористой подложке ($i = 2$), внешняя поверхность которой контактирует с газом при давлении p_{out} , причем $p_{in} > p_{out}$ (рис. 1).

Будем полагать, что перенос газа через композиционную мембрану лимитируется кинетикой его адсорбции на внешней поверхности селективного слоя и диффузией. Тогда поток V_{s1} индивидуального газа, проникающего через внешнюю поверхность селективного слоя, описывается выражением вида

$$V_{s1} = (k_{a1}p_{in} - k_{d1}c_{s1}(0))S_m, \quad (1)$$

где k_{a1} , k_{d1} – коэффициенты адсорбции и десорбции на внешней поверхности селективного слоя, S_m – площадь поверхности селективного слоя, $c_{s1}(0)$ – концентрация газа на внешней поверхности этого слоя.

Диффузионный поток V_s индивидуального газа через селективный слой описывается следующим выражением:

$$V_s = Q_s((c_{s1}(0) - c_{s2}(l_s)))S_m, \quad (2)$$

где $Q_s = \frac{P_s}{l_s}$, $P_s = D_s K_s$ – проницаемость и коэффициент проницаемости селективного слоя, а D_s и K_s – коэффициенты диффузии и растворимости газа в этом слое соответственно, l_s – толщина селективного слоя.

Поток V_{s2} индивидуального газа, проникающий из селективного слоя композиционной мембраны в поры подложки (на границе этого слоя и подложки), будет описываться следующим уравнением:

$$V_{s2} = (k_{d2}c_{s2}(l_s) - k_{a2}\tilde{p}_2)S_p, \quad (3)$$

где k_{a2} , k_{d2} – коэффициенты адсорбции и десорбции на поверхности селективного слоя, контактирующей с подложкой, $c_{s2}(l_s)$ – концентрация газа в селективном слое, \tilde{p}_2 – давление газа в поверхностных порах на границе подложка/селективный слой, S_p – площадь открытых поверхностных пор подложки.

Диффузионный поток газа V_p через пористую подложку описывается выражением

$$V_p = Q_p(\tilde{p}_2 - p_{out})S_p, \quad (4)$$

где Q_p – проницаемость подложки, $\varepsilon = S_p/S_m$ – поверхностная пористость подложки.

Будем предполагать однородность селективного слоя. Тогда $k_{a1} = k_{a2} = k_a$, $k_{d1} = k_{d2} = k_d$ и $K_s = \frac{k_{a1}}{k_{d1}} = \frac{k_{a2}}{k_{d2}} = \frac{k_a}{k_d}$.

Выражение для потока газа, диффундирующего через композиционную мембрану, имеет вид

$$V_c = Q_c(p_{in} - p_{out})S_m, \quad (5)$$

где $Q_c = P_c/l_c$, P_c и l_c – проницаемость, коэффициент проницаемости и толщина мембраны соответственно.

Из системы уравнений (1)–(5), с учетом непрерывности потока газа через слои композиционной мембраны (т.е. при $V_{s1} = V_s = V_{s2} = V_c = V_p$), получим

$$\frac{1}{Q_c} = \left(\frac{1}{Q_{a1}} + \frac{1}{Q_{a2}} + \frac{1}{Q_s} + \frac{1}{Q_p} \right), \quad (6)$$

где $1/Q_{a1} = \frac{1}{k_a}$, $1/Q_{a2} = \frac{1}{k_a\varepsilon}$.

Заметим, что в случае, когда адсорбция на поверхности селективного слоя протекает значительно быстрее, чем диффузия (т.е. при больших значениях k_a) из соотношения (6) следует известное уравнение модели сопротивления газопереносу через композиционную мембрану [19, 20]:

$$\frac{1}{Q_c} = \left(\frac{1}{Q_s} + \frac{1}{Q_p} \right).$$

Таким образом, соотношение (6) является обобщением этого уравнения, поскольку дополнительно учитывает влияние на газоперенос скорости адсорбции газа на поверхностях селективного слоя.

3. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Перепишем уравнение (6) в виде

$$R_c = R_{a1} + R_{a2} + R_s + R_p, \quad (7)$$

где $R_c = \frac{1}{Q_c}$, $R_{a1} = \frac{1}{Q_{a1}}$, $R_{a2} = \frac{1}{Q_{a2}} = \frac{1}{Q_{a1}\epsilon} = R_{a1}/\epsilon$,

$$R_s = \frac{1}{Q_s}, R_p = \frac{1}{Q_p}.$$

Как следует из (7), сопротивление композиционной мембраны газопереносу представляет собой сумму сопротивлений R_{a1} , R_{a2} , обусловленных конечной скоростью адсорбции на поверхностях селективного слоя, а также сопротивлений диффузионному переносу газа в селективном слое R_s и в подложке R_p .

Интересно отметить, что из соотношения (7) следует, что вклад подложки в общее сопротивление композиционной мембраны газопереносу определяется не только величиной R_p , но и слагаемым $R_{a1} \frac{1}{\epsilon}$, представляющим собой произведение сопротивления, обусловленного конечной скоростью адсорбции на поверхности селективного слоя, и величины, обратной поверхностной пористости подложки.

Отметим ряд важных частных случаев, следующих из соотношения (7).

1. Кинетические сопротивления на внешних поверхностях малы: $R_{a1} \ll R_s$, $R_{a1} \ll R_p$ и $R_{a2} \ll R_s$, $R_{a2} \ll R_p$ (т.е. кинетика адсорбции на поверхностях селективного слоя протекает очень быстро по сравнению с диффузионным переносом). Тогда из (7) следует известное уравнение модели сопротивлений $R_c \approx R_s + R_p$.

2. Сопротивления на внешних поверхностях велики, т.е. лимитирующей стадией является кинетика адсорбции: $R_{a1} \gg R_s$, $R_{a1} \gg R_p$ и $R_{a2} \gg R_s$, $R_{a2} \gg R_p$. Тогда из (7) следует, что сопротивление композиционной мембраны газопереносу определяется скоростью адсорбции на поверхностях селективного слоя: $R_c \approx R_{a1} + R_{a2}$. В этом случае на величину газопроницаемости мембраны заметно влияет поверхностная пористость подложки, с уменьшением которой проницаемость возрастает, и при $\epsilon \rightarrow 0$, когда $R_c \approx R_{a2}$, она пропорциональна пористости подложки: $Q_c \approx \frac{1}{R_{a2}} \approx k_a \epsilon$.

Для оценки влияния пористой структуры подложки на проницаемость композиционной мембраны Q_c , воспользуемся предложенным в работе [9], параметром

$$\beta = \frac{Q_c}{Q_{sv}}, \quad (8)$$

где Q_{sv} — проницаемость “свободной” пленки из того же полимера и такой же толщины, что и селективный слой, нанесенный на подложку композиционной мембраны.

Полагаем [9], что $Q_{sv} = Q_s$. тогда, умножив соотношение (6) на Q_{sv} , с учетом (2), (8) получим

$$1/\beta = \left(\frac{\left(1 + \frac{1}{\epsilon}\right) D_s}{k_d l_s} + 1 + \frac{Q_{sv}}{Q_p} \right). \quad (9)$$

Поскольку газопроницаемость подложек обычно заметно больше, чем многих селективных слоев композиционных мембран, т.е. $\frac{Q_{sv}}{Q_p} < 1$, то, пренебрегая последним слагаемым в (9), получим

$$\frac{1}{\beta} \approx \left(\frac{\left(1 + \frac{1}{\epsilon}\right) D_s}{k_d l_s} + 1 \right). \quad (10)$$

Для анализа влияния кинетики адсорбции на газоперенос перепишем уравнение (10) в виде

$$\frac{1}{\beta} \approx \left(1 + \frac{\tau_k}{\tau_D} \left(1 + \frac{1}{\epsilon} \right) \right), \quad (11)$$

где $\tau_D = \frac{l_s^2}{D_s}$, $\tau_k = \frac{l_s}{k_d}$ — характерные времена диффузии и адсорбции.

Из выражения (11) следует, что при сравнимых характерных временах процессов адсорбции и диффузии ($\tau_D \sim \tau_k$) влияние кинетики адсорбции и пористой структуры подложки может быть особенно заметным при малых значениях поверхностной пористости. Если лимитирующей стадией является диффузия, когда $\tau_D \gg \tau_k$ (в случае толстых селективных слоев), подложка не оказывает влияния на газопроницаемость композиционной мембраны, т.к. $\beta \approx 1$, а при $\tau_k \gg \tau_D$ влияние кинетики адсорбции и поверхностной пористости подложки становится определяющим для проницаемости. Из соотношения (11) также следует, что с увеличением толщины селективного слоя влияние кинетики адсорбции и пористой подложки ослабевает.

Для анализа влияния толщины селективного слоя на газоперенос запишем выражение (11) в виде

$$\frac{1}{\beta} - 1 \approx \frac{l_d}{l_s}, \quad (12)$$

где $l_d = \frac{D_s \left(1 + \frac{1}{\epsilon}\right)}{k_d}$ — диффузионно-кинетическая толщина селективного слоя мембраны.

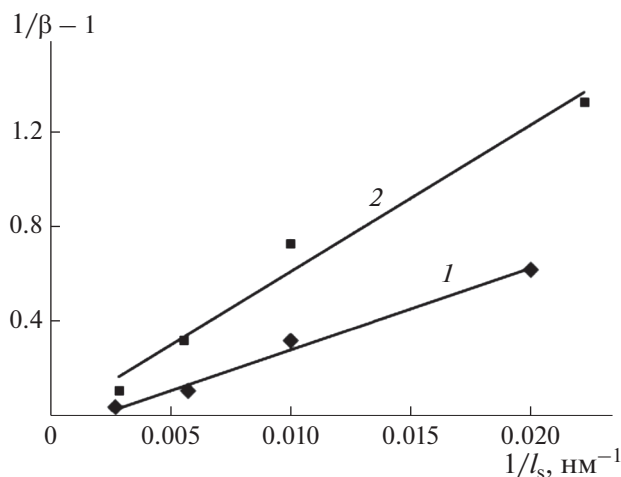


Рис. 2. Аппроксимация с помощью (12) (сплошные прямые) экспериментальных данных (точки) по газопроницаемости композиционных мембран с подложкой из PES и селективными слоями из Teflon[®] AF1600 (1) и Hyflon[®] AD-80 (2) [7].

Полученное выражение (12) предсказывает зависимость проницаемости композиционной мембраны от толщины селективного слоя. Заметим, что в традиционной модели сопротивления композиционной мембраны газопереносу [19, 20] не учитывается влияние кинетики адсорбции (т.е. $k_d \rightarrow \infty$), поэтому из (12) следует, что $\frac{1}{\beta} = 1$. Таким образом, в рамках указанной модели величина $\frac{1}{\beta}$ не должна зависеть от l_s , что не согласуется с экспериментальными данными, приведенными ниже.

Как следует из рис. 2, экспериментальные данные по переносу индивидуальных газов (CO_2 , H_2 и N_2) через мембраны с подложкой из полиэфирсульфона (PES) и селективными слоями из Teflon[®] AF1600 (1) и Hyflon[®] AD-80 (2) [7] согласуются с полученной зависимостью (12). Они хорошо аппроксимируются прямыми при следующих значениях параметров: $l_d = 34.5$ нм для Teflon[®] AF1600 и $l_d = 62.3$ нм для Hyflon[®] AD-80. Экспериментальные данные по переносу CO_2 через композиционную мембрану с селективным слоем из блоксополимера простого полиэфира и полиамида (марки PEVAX[®]) на подложке из полиэфиримида (PEI) (рис. 3), которые были получены в работе [21], также согласуются с (12) и хорошо аппроксимируются прямой при значении $l_d = 728.4$ нм.

Отметим, что заметное отличие длины l_d для данной композиционной мембраны PEI/PEVAX[®] от значений l_d , полученных для мембран на осно-

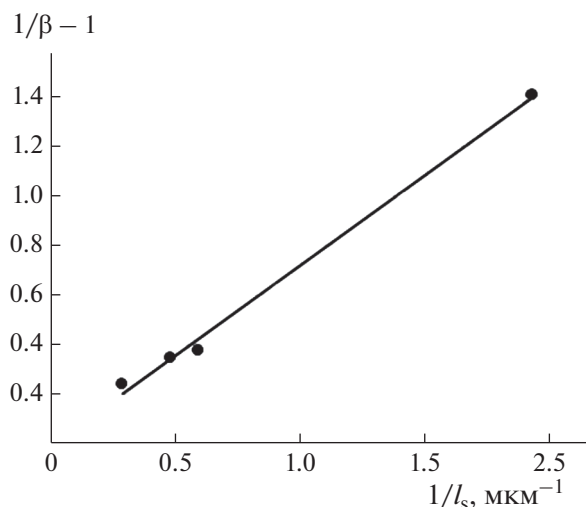


Рис. 3. Аппроксимация с помощью (12) (сплошная прямая) экспериментальных данных (точки) о газопроницаемости по CO_2 композиционной мембраны PEI/PEVAX[®] [21].

ве Teflon[®] AF1600 и Hyflon[®] AD-80, по-видимому, обусловлено почти на порядок меньшей пористостью подложки из PEI по сравнению с подложкой из PES [7, 21].

Из соотношения (12) также следует, что при малой поверхностной пористости, т.е. при $\frac{1}{\epsilon} \gg 1$, справедливо соотношение вида

$$\frac{1}{\beta} - 1 \approx a \frac{1}{\epsilon}, \quad (13)$$

где $a = \frac{D_s}{k_d l_s}$.

Анализ экспериментальных данных по газопереносу через композиционную мембрану с селективным слоем из PEVAX[®] на подложке из PES с различной поверхностной пористостью [9] показал (рис. 4), что они могут быть аппроксимированы прямой (13) при значениях $a(l_{s1} = 1.6 \text{ мкм}) = 0.0016$ и $a(l_{s2} = 3.5 \text{ мкм}) = 0.0033$, отношение которых равно $a(l_{s1})/a(l_{s2}) = 2.06$. Интересно отметить, что полученное на основе экспериментальных данных значение этого отношения согласуется с теоретической оценкой $\frac{a(l_{s1})}{a(l_{s2})} = \frac{l_{s1}}{l_{s2}} = 35/16 = 2.19$, сделанной по (13).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная в работе одномерная модель газопереноса с учетом кинетики адсорбции на

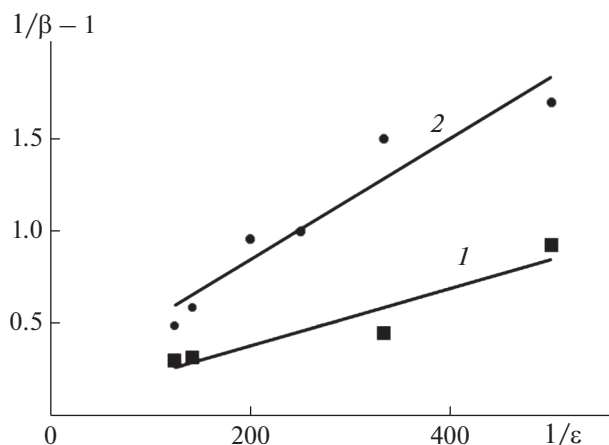


Рис. 4. Аппроксимация с помощью (13) (сплошная прямая) экспериментальных данных (точки) о газопроницаемости по CO_2 композиционной мембраны PEI/PEBAH[®] при $l_s = 1.6$ (1) и 3.5 мкм (2) [9].

поверхности композиционной мембраны и диффузии позволяет предсказывать и аппроксимировать с помощью простых аналитических выражений экспериментальные данные по газопроницаемости КМ с тонкими селективными слоями.

Показано, что влияние скорости адсорбции на газоперенос возрастает с уменьшением толщины селективного слоя.

Предсказана экспериментально наблюдаемая зависимость проницаемости композиционной мембраны от толщины селективного слоя и пористости подложки, которая не может быть описана в рамках традиционной одномерной диффузионной модели.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00661_a).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. С. 59.
2. *Xie K., Fu Q., Qiao G.G., Webley P.A.* // J. Membr. Sci. 2019. V. 572. P. 38.
3. *Liang C.Z., Liu J.T., Lai J.-Y., Chung T.-S.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 93.
4. *McVerry B., Anderson M., He N., Kweon H., Ji C., Xue S., Rao E., Lee C., Lin C.-W., Chen D., Jun D., Sant G., Kaner R.B.* // Nano Lett. 2019. V. 19. P. 5036.
5. *Liang C.Z., Chung T.-S., Lai J.-Y.* // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 97. Article 101141.
6. *Selyanchyn R., Ariyoshi M., Fujikawa S.* // Membranes. 2018. V. 8. P. 121.
7. *Zhu L., Yavari M., Jia W., Furlani E.P., Lin H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. P. 351.
8. *Zhu L., Jia W., Kattula M., Ponnuru K., Furlani E.P., Lin H.* // J. Membr. Sci. 2016. V. 514. P. 684.
9. *Ghadimi A., Norouzbahari S., Lin H., Rabiee H., Sadatnia B.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 643.
10. *Ramon G. Z., Wong M.C.Y., Hoek E.M.V.* // J. Membr. Sci. 2012. V. 415–416. P. 298.
11. *Islam M. A., Buschatz H., Paul D.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 204. P. 379.
12. *Islam M.A., Buschatz H.* // Indian J. Chem. Technol. 2005. V. 12. P. 88.
13. *Firpo G., Angeli E., Repetto L., Valbusa U.* // J. Membr. Sci. 2015. V. 204. P. 379.
14. *Firpo G., Angeli E., Repetto L., Guida P., Lo Savio R., Valbusa U.* // J. Chromatogr. Sep. Tech. 2017. V. 8. P. 23.
15. *Firpo G., Angeli E., Guida P., Lo Savio R., Repetto L., Valbusa U.* // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 6345.
16. *Firpo G., Angeli E., Guida P., Pezzuoli D., Repetto D., Repetto L. Valbusa U.* // Polymers. 2019. V. 11. P. 910.
17. *Угрозов В.В., Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 777.
18. *Угрозов В.В.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 217.
19. *Henis J.M.S., Tripodi M.K.* // Sep. Sci. Technol. 1980. V. 15. P. 1059.
20. *Henis J.M.S., Tripodi M.K.* // J. Membr. Sci. 1981. V. 8. P. 233.
21. *Afshoun H.R., Chenar M.P., Ismail A.F., Matsuura T.* // Korean J. Chem. Eng. 2017. V. 34. P. 3178.