

УДК 541.64:542.22

МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ И МАССОПЕРЕНОСА ДВУОКИСИ СЕРЫ

*Смирнов С. И., Беляков В. К., Семенова С. И.,
Караваевцев В. Г.*

Изучена сорбция SO_2 в модельных соединениях и в полимерах, содержащих основные сорбирующие центры. Установлена корреляция коэффициента сорбции SO_2 с основностью сорбционного центра, выраженной донорным числом Гутмана. Исследован массоперенос смесей SO_2 в полимерах различного химического и физического строения, содержащих основные группы. Массоперенос SO_2 в этих системах может быть описан с использованием модифицированной модели двойной сорбции с частичной иммобилизацией пениетранта. Установлены оптимальные физико-химические характеристики полимерных материалов для выделения SO_2 из смесей газов при низких и высоких парциальных давлениях двуокиси серы.

Исследование механизма сорбции низкомолекулярных веществ в полимерных системах, содержащих специфические сорбирующие центры, и установление зависимости величины сорбции от электронных и термодинамических характеристик полимера представляет большой теоретический и практический интерес, например, для описания массопереноса в подобных системах пениетрантов обратимо взаимодействующих с полимерной матрицей, для предсказания изменений физико-химических свойств полимера, находящегося в сорбционном равновесии с газом или паром, и т. п. Исследование этих вопросов требуется, в частности, при разработке высокоселективных диффузационных мембран. В данной работе эти вопросы рассмотрены на примере изучения сорбции и массопереноса двуокиси серы в полимерах с различными основными центрами.

Коэффициенты сорбции SO_2 в модельных соединениях определяли на манометрической установке, аналогичной описанной в работе [1]; коэффициенты сорбции SO_2 в полимерах определяли на весах Мак-Бена, модернизированных для работы при давлении до 10 атм; чувствительность кварцевой пружины составляла 1,5–2,0 мг/мм. ИК-спектры SO_2 , находящегося в сорбционном равновесии с полимером, определяли на спектрофотометре ИКС-29 с помощью специально сконструированной кюветы. Коэффициенты проницаемости смеси газов SO_2 и N_2 определяли на газоразделительной установке, включающей газовый хроматограф «Цвет-100», описанной в работе [2].

Двуокись серы — сильный электроноакцептор по атому серы и слабый электронодонор по атому кислорода — обладает значительным дипольным моментом ($\mu=1,67D$ [3]). Следовало ожидать, что повышение коэффициента сорбции SO_2 осуществимо в основном путем использования электроноакцепторных свойств молекулы SO_2 . Действительно, как видно из данных по сорбции SO_2 , в модельных соединениях с приблизительно одинаковой основностью, но с различной величиной дипольного момента наблюдаемое возрастание коэффициента сорбции SO_2 на моделях, имеющих дипольный момент, незначительно (табл. 1). Не имеют практического значения и электронодонорные свойства молекулы SO_2 , это, в частности, проявляется в отсутствии повышенной сорбции SO_2 в модельных соединениях с подвижным протоном, например, гидроксилсодержащих соединений или даже кислот (рис. 1).

Возможность использования π -электронодонорных соединений для повышения сорбции SO_2 известна давно [5], но, как видно из экспериментальных данных (табл. 1, рис. 1), использование π -электронодоноров не позволяет в существенной степени повысить значение мольного коэффи-

циента сорбции σ_m . Так, для бензола σ_m лишь незначительно превосходит по величине значение σ_m , соответствующее идеальной растворимости SO_2 .

Из вышесказанного следует, что для повышения сорбции SO_2 необходимо применение высокоосновных σ - и v -электронодоноров, что и подтверждается экспериментом (рис. 1, 2).

В работе [6] отмечалось, что даже при исследовании сорбции SO_2 в π -электронодонорных системах не удается предсказать значение коэффициента сорбции исходя из существующих теорий растворимости газов в

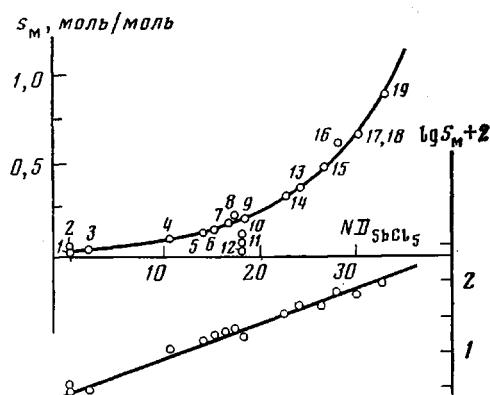


Рис. 1

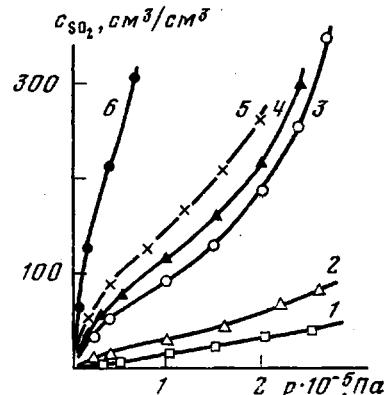


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость удельной сорбции SO_2 (в расчете на 1 моль сорбирующего центра) σ_m и $\lg \sigma_m$ в модельных соединениях от донорного числа модели (значения ND_{SBCl_5} , взятые из работы [4]): CCl_4 (1), CHCl_3 (2), C_6H_6 (3), $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$ (4), CH_3CN (5), $(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2$ (6), $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (7), $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (8), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (9), CH_3COOH (10), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (11), H_2O (12), $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ (13), $(\text{CH}_3)_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5$ (14), $(\text{CH}_2)_2\text{NCOH}$ (15), $(\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}_3$ (16), $(\text{CH}_3)_2\text{NCON}(\text{CH}_3)_2$ (17), $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (18), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (19). Давление SO_2 составляет $3 \cdot 10^4$ Па

Рис. 2. Изотермы сорбции SO_2 при 20° для поливинилтриметилсилана (1), силара 10 : 100 (2), полизифируретана с группой $\text{N}-\text{CH}_3$ (1,7% N) (3), поливиниладетата (4), поли- N -винилпирролидона (5), поли-2-метил-4-ванилпиридину (6)

жидкостях. В связи с этим было интересно поставить задачу несколько уже: попытаться найти корреляцию коэффициента сорбции двуокиси серы с энергетическими характеристиками взаимодействующих с SO_2 основных центров. Как показывают исследования сорбции SO_2 на модельных соединениях, наблюдается экспоненциальная зависимость σ_m SO_2 и соответственно линейная зависимость $\lg \sigma_m$ от донорного числа Гутмана ND (рис. 1). Заметим, что, безусловно, более строгим было бы проведение корреляции $\lg \sigma_m$ SO_2 с энталпийей образующегося донорно-акцепторного комплекса, определяемой по четырехпараметровому уравнению Драго — Вейланда [7]: $-\Delta H = C_A \cdot C_D + E_A \cdot E_D$, где E и C — электростатический и ковалентный вклады в энергию комплекса донора и акцептора. Такая корреляция действительно наблюдается, но для SO_2 удается применить более простой двухпараметровой подход с использованием концепции донорного

Таблица 1

Коэффициент сорбции SO_2 в модельных соединениях при давлении $0,3 \cdot 10^5$ Па и 20°

Параметр	Идеальная сорбция	Коэффициент сорбции SO_2 в модельных соединениях			
		CCl_4	CHCl_3	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
$\sigma_m \cdot 10^5$, моль/моль·Па	0,30	0,10	0,18	0,33	0,57
$\mu, \text{Дж}$	—	0	1,0	0	3,9
ND_{SBCl_5}	—	0	0	1,7	2,7

нениях, наблюдается экспоненциальная зависимость σ_m SO_2 и соответственно линейная зависимость $\lg \sigma_m$ от донорного числа Гутмана ND (рис. 1). Заметим, что, безусловно, более строгим было бы проведение корреляции $\lg \sigma_m$ SO_2 с энталпийей образующегося донорно-акцепторного комплекса, определяемой по четырехпараметровому уравнению Драго — Вейланда [7]: $-\Delta H = C_A \cdot C_D + E_A \cdot E_D$, где E и C — электростатический и ковалентный вклады в энергию комплекса донора и акцептора. Такая корреляция действительно наблюдается, но для SO_2 удается применить более простой двухпараметровой подход с использованием концепции донорного

числа Гутмана. Это обусловлено тем фактом, что соотношения электростатического и ковалентного вкладов для SO_2 и SbCl_5 близки между собой: $C_A/E_A=0,88$ для SO_2 и $C_A/E_A=0,70$ для SbCl_5 [8].

В ряду соединений с приблизительно одинаковой основностью сорбирующего центра (например, в ряду $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O или в ряду $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CH_3COOH , HCOOH) объемный коэффициент сорбции SO_2 снижается по мере возрастания удельной энергии водородного связывания (табл. 2), за меру которой в первом приближении можно принять квадрат водородного параметра растворимости по Хансену [9]. Наблюдаемый эффект обусловлен тем, что донорные числа этих соединений (т. е. энталпии

Таблица 2
Сорбция SO_2 в модельных соединениях с различной энергией водородного связывания

Соединение	δ_h^2 , Дж/см ³	$\sigma \cdot 10^5$, см ² /см ³ .Па	Соединение	δ_h^2 , Дж/см ³	$\sigma \cdot 10^5$, см ² /см ³ .Па
20°			0°		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	26,2	130	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	48,6	570
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	378	110	CH_3COOH	183	370
H_2O	1170	40	HCOOH	275	300

ии взаимодействия с SbCl_5) определяли в разбавленных растворах инертных растворителей, когда было нивелировано влияние межмолекулярного водородного связывания. При исследовании же сорбции SO_2 в конденсированных модельных соединениях, межмолекулярное водородное связывание сорбирующей среды является одним из основных факторов, определяющих величину сорбции. Это обусловлено как уменьшением энталпийной составляющей свободной энергии (вследствие неполновалентного взаимодействия SO_2 с основным центром, участвующим в водородной связи), так и снижением энтропийной составляющей (вследствие образования флюктуационной сетки водородных связей).

Снижение коэффициентов сорбции в жидкостях, имеющих сетку водородных связей, наблюдается также для инертных и постоянных газов, в то же время для газов NH_3 , HF , HBr наблюдается противоположная картина [10], свидетельствующая о разрыве сетки водородных связей этими сорбатами.

С практической и теоретической точек зрения наибольший интерес вызывает исследование возможности использования высокой сорбции двуокиси среды по основным центрам для повышения производительности и селективности массопереноса SO_2 через полимерные мембранны. Рассмотрим основные закономерности этого процесса.

Как показывает изучение сорбции SO_2 в полимерных материалах, содержащих активные сорбционные центры, изотермы сорбции SO_2 имеют S-образный характер, присущий как стеклообразным, так и высокоэластичным полимерам (рис. 2). Точка перегиба на изотермах соответствует сорбции ~ 1 моля SO_2 на 1 моль сорбирующих центров и совпадает с давлением стеклования на баромеханических кривых исследуемых полимеров [11]. При этом, как и следовало ожидать, парциальная мольная энталпия сорбции SO_2 отрицательна для начального участка изотерм (когда происходит сорбция преимущественно по основным центрам) и близка к нулю или незначительно положительна для участка изотерм сорбции справа от точки перегиба (когда определяющим механизмом растворения SO_2 становится процесс молекулярного смешения). Отметим, что точка перегиба на изотермах сорбции SO_2 в высокоэластичных полимерах, как правило, как и для стеклообразных полимеров, характеризуется скачкообразным изменением механических свойств полимера, фиксируемым баромеханическим методом [11]. S-образный характер изотерм сорбции тем менее выражен, чем ниже основность и концентрация сорбирующих

центров. Для полимеров, не содержащих активных центров, наблюдается изотерма с непрерывно нарастающей скоростью сорбции, вогнутая по отношению к оси давления пара (рис. 2).

Представляется, что в настоящее время наиболее адекватным математическим описанием сорбции и массопереноса пенетранта в полимерах со специфическими сорбирующими центрами является подход, основанный на модели двойной сорбции с частичной иммобилизацией пенетранта [12, 13]. В соответствии с этой моделью изотерма сорбции записывается в виде уравнения

$$c = c_d + c_a = k_d p + c_a' b p / (1 + b p), \quad (1)$$

где c_d — концентрация «свободно диффундирующего» вещества и c_a — концентрация частично иммобилизованного вещества, c_a' — константа насыщения, b — константа сродства, k_d — константа Генри.

Для потока пенетранта записывается уравнение

$$I = -D_d \frac{\partial c_d}{\partial x} - D_a \frac{\partial c_a}{\partial x}, \quad (2)$$

где D_d — коэффициент диффузии «свободно» сорбированного вещества и D_a — коэффициент диффузии частично иммобилизованного вещества.

На основании уравнений (1) и (2) в предположении отсутствия эффекта пластификации можно записать выражения для эффективного коэффициента диффузии D_s и для среднеинтегрального коэффициента диффузии взаимодействующего пенетранта \bar{D}_s

$$D_s = \frac{D_d [1 + FK / (1 + \alpha c_d)^2]}{1 + K(1 + \alpha c_d)^2} \quad (3)$$

$$\bar{D}_s = \int_{c_1}^{c_2} D_s dc / (c_2 - c_1), \quad (4)$$

где $K = c_a' b / k_d$, $F = D_a / D_d$, $\alpha = b / k_d$, c_1 и c_2 — концентрации пенетранта над мембраной и под мемброй.

Применение модели двойной сорбции с частичной иммобилизацией пенетранта к описанию сорбции и массопереноса в полимерных системах, где наблюдается химическое взаимодействие пенетранта со специфическими сорбирующими центрами, вызывает необходимость сделать ряд замечаний и уточнений.

Вторая составляющая уравнения (1) в соответствии с законом действующих масс для реакции комплексообразования, выражаемой уравнением $a + d \rightleftharpoons ad$, может быть записана в виде уравнения Ленгмюра [14]. При этом, как показано в работе [15], константа c_a' определяется отношением ММ пенетранта и ММ полимера, приходящейся на один специфический сорбирующий центр M_u , а b — константой равновесия реакции взаимодействия пенетранта с центром.

В соответствии с законом Рауля должна наблюдаться линейная зависимость от давления концентрации сорбированного вещества, выраженной в виде мольной доли $s = sp$. Таким образом, для концентрации сорбата, выраженной в объемных единицах, можно записать

$$c = \frac{s_0 k_1 p}{1 - s_0 p}, \quad (5)$$

где k_1 — константа, определяемая величиной термодинамического сегмента гибкости полимера. Для сорбции газов в стеклообразных полимерах уравнение (5) можно достаточно корректно упростить до общепринятого выражения $c = k_d p$; для сорбции в высокоэластичных полимерах первый член уравнения (1) должен быть записан в виде выражения (5).

Модель двойной сорбции с частичной иммобилизацией пенетранта, как указывают ее авторы, описывает перенос в случае отсутствия эффекта пластификации. Однако при исследовании массопереноса пенетрантов, об-

ратимо взаимодействующих с полимером, в достаточно широком диапазоне давлений эффект пластификации является одним из основных факторов, определяющих массоперенос.

В общем случае требуется учет конечности величин констант прямой и обратной реакций взаимодействия пенетранта с сорбирующим центром, как это предлагалось в работе [16]. Однако с целью значительного упрощения математического описания процесса обычно полагают, что в среде всегда поддерживается локальное равновесие между подвижными и частично иммобилизованными молекулами, что соответствует предположению

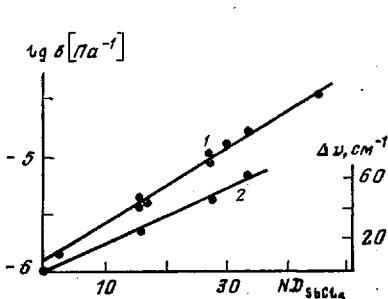


Рис. 3

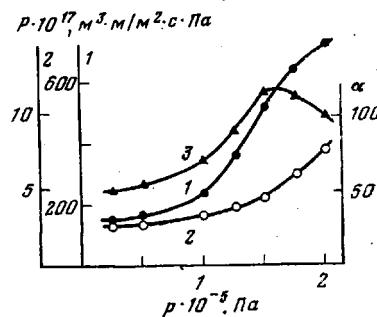


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость логарифма константы насыщения $lg b$ (1) и величины сдвига частот $\Delta\nu$ (2) антисимметричных валентных колебаний сорбированной двуокиси серы (при $p \rightarrow 0$) от донорного числа основного центра

Рис. 4. Зависимость коэффициентов проницаемости P (1, 2) и селективности α (3) переноса смеси SO_2 (1) и N_2 (2) в полиарилатбутадиене от парциального давления SO_2

о том, что скорость реакции взаимодействия значительно превышает скорость миграции сорбированных молекул.

Математическое описание изотермы сорбции двуокиси серы в форме уравнения (1), с учетом сделанного замечания о том, что вторая составляющая правой части этого уравнения обусловлена реакцией комплексообразования, позволяет ожидать симбатность в изменении $lg b$ с изменением основности сорбирующего центра, определяемой донорным числом Гутмана. Для сорбции SO_2 в полимерах следовало ожидать только качественной корреляции $lg b$ с ND , так как на процесс растворения SO_2 в полимерах накладываются побочные факторы — влияние физического состояния и структуры полимера, жесткости полимерных цепей, влияние водородного связывания. Однако, как показали исследования, для серии полимеров, не имеющих сетки водородных связей и находящихся в определенном физическом состоянии, наблюдается линейная зависимость $lg b$ от ND сорбирующего центра, как это, например, представлено на рис. 3 для стеклообразных полимеров.

Тангенс угла наклона данной зависимости несколько меньше, чем тангенс угла наклона аналогичной зависимости для модельных соединений (рис. 1). Это, очевидно, обусловлено разницей в энтропийной составляющей свободной энергии сорбции двуокиси серы в жидких модельных соединениях и в рассматриваемой серии стеклообразных полимеров. Из сопоставления рис. 1 и 3 видно, что для полимерного ряда парциальная энтропия сорбции SO_2 более отрицательна.

Проведенная корреляция $lg b$ от ND для большей физической наглядности может быть дополнена ИК-спектроскопическими данными исследования локализованной сорбции SO_2 по основным центрам. Как видно из рис. 2, наблюдается симбатность между $lg b$ (и соответственно ND) и $\Delta\nu$ — величиной сдвига частоты антисимметричных валентных колебаний SO_2 , экстраполированных к нулевому давлению SO_2 . С повышением давления двуокиси серы $\Delta\nu$ уменьшается вследствие возрастания доли молекулярного сорбированного SO_2 ; это приводит к уменьшению сдвига в низкочастотную область смешанной полосы валентных колебаний моле-

кул SO_2 , участвующих в донорно-акцепторном взаимодействии, и молекул SO_2 , сорбированных со спектроскопическими характеристиками, соответствующими жидкой фазе.

На основании установленной корреляции $\lg b$ с ND и оценки k_d из экспериментальных данных или расчета по величине термодинамического сегмента гибкости, можно достаточно корректно описать изотерму сорбции SO_2 , по крайней мере, в диапазоне давлений до точки перегиба.

Из уравнений (1) и (4) с учетом сделанных выше замечаний относительно модели частичной иммобилизации пенетранта для коэффициента проницаемости можно записать выражение (предполагая, что давление под мембранный близко к нулю)

$$\bar{P} = D_d(c)k_d + D_a(b, c) \cdot \frac{V\rho}{M_a} \cdot \frac{b}{1+bp}, \quad (6)$$

где ρ — плотность полимера, V — мольный объем SO_2 .

Как видно из этого уравнения, эффективность введения специфических сорбционных центров определяется как основностью, так и компактностью их введения (определенной значением M_a), а также параметром $F = D_a/D_d$, являющимся функцией b . Из уравнения (6) следует, что при отсутствии эффекта пластификации \bar{P} должно быть убывающей функцией давления, что действительно наблюдали для ряда систем в узком диапазоне давлений. Это, например, наблюдали при изучении переноса SO_2 в полиимиде [17] или, по собственным данным авторов, в стеклообразных поликарбонатах.

Однако, как правило, при переносе SO_2 в полимерах наблюдается возрастание \bar{P} с повышением давления, что обусловлено концентрационной зависимостью D_d и D_a вследствие эффекта пластификации. Выражение для концентрационной зависимости \bar{P} в рамках модели двойной сорбции было представлено в работе [18] в предположении, что параметр F не зависит от концентрации пенетранта. Отметим, однако, что с повышением давления наблюдается снижение параметра F , так как величина D_a в отличие от D_d определяется не только диффузионными характеристиками среды, а в значительной степени «временем жизни» комплекса SO_2 — основный центр, слабо зависящим от изменения диффузионных характеристик полимера.

Выделение SO_2 из газовых смесей при низких парциальных давлениях SO_2 , когда можно пренебречь эффектом пластификации, наиболее целесообразно осуществлять на высокоэластичных полимерах. Применение последних позволяет также повысить значение диффузионной составляющей селективности, так как выделение SO_2 , как правило, осуществляется из смесей сопутствующих газов с меньшим, чем у SO_2 , кинетическим диаметром молекулы. С повышением основности сорбционного центра, как и следовало ожидать, возрастание коэффициента селективности α (который служит мерой эффективности действия данного специфического центра) происходит только до значений $ND=20-23$ (табл. 3). Это соответствует величинам парциальной мольной энталпии комплекса $-\Delta H \approx 15-17$ кДж/моль. Введение 2-метилпиридиния уже не приводит к возрастанию α по сравнению с исходным полимером, а введение групп $N - \text{CH}_3$ приводит даже к снижению проницаемости полимера не только по отношению к SO_2 , но и к сопутствующему газу N_2 , что, очевидно, связано с образованием прочных донорно-акцепторных комплексов, ограничивающих подвижность полимерных цепей.

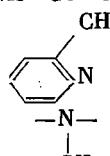
Высокая сорбционная способность по отношению к SO_2 полимеров, содержащих специфические сорбирующие центры, наиболее эффективно реализуются при разделении газовых смесей, содержащих SO_2 , в области повышенных парциальных давлений SO_2 , когда одним из основных определяющих факторов переноса становится пластификация полимера сорбированным SO_2 . При этом наблюдается как значительное повышение коэффициента проницаемости SO_2 , так и возрастание коэффициента селективности по отношению к сопутствующим газам с меньшим кинетическим диаметром молекул. Это, например, показано на рис. 4 для переноса

смеси SO_2 и N_2 в полиарилатбутадиене. Ясно, что в этом случае селективность массопереноса должна определяться непосредственно для смеси газов SO_2/N_2 , как, впрочем, и для других газовых смесей, содержащих высокосорбируемый пенетрант. Однако это часто не учитывается, как, например, в работе [19], где изучали разделение газовых смесей с SO_2 в кремнийсодержащих полимерах.

Пластификация сорбированным SO_2 может привести к переходу полимера в вязкотекучее состояние, поэтому возникает необходимость поиска путей расширения диапазона работоспособности полимеров в среде SO_2 .

Таблица 3

Селективность α переноса смеси SO_2 и N_2 в эластомере, содержащем различные основные центры
($p_{\text{SO}_2} = 10^4 \text{ Па}$)

Сорбирующий центр	ND_{SbC_6}	$\sigma_{\text{SO}_2} \cdot 10^6$, $\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{Па}$	$\alpha_{\text{SO}_2\text{LN}_2}$
Исходный полимер	—	12	50
$-\text{C}\equiv\text{N}-$	14,1	20	100
$-\text{SO}_2-$	14,8	28	160
$-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{O}}}-$	25,6	55	200
$-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{O}}}-$	27,8	60	200
$-\text{NHCOO}-$	29,6	85	250
$-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$			
	33,1	95	30
$-\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}-$	~45	120	3

при сохранении высокой сорбционной емкости полимера. Для SO_2 это удается достичь не только за счет создания сетки связей путем химической спшивки полимера, но и как следует из вышеприведенного анализа сорбции SO_2 в модельных соединениях, более простым способом — применением полимеров, имеющих мощную сетку водородных связей. Это эффективно осуществляется, например, в полизэфируретановых, полизэфируретанмочевинных и других подобных эластомерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков В. В., Дугарьян С. Г., Новицкий Э. Г., Наметкин Н. С. Докл. АН ССР, 1977, т. 232, № 4, с. 838.
2. Дубляга Б. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембранны. М.: Химия, 1981, с. 54.
3. Осипов О. Й., Минкин В. И., Гарновский Д. Д. Справочник по дипольным моментам. 3-е изд. М.: Высшая школа, 1971, с. 34.
4. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
5. Schroeter L. C. Sulfur dioxyde. Oxford — Frankfurt: Pergamon Press, 1966, p. 19.
6. Пальм Б. А., Фурмер И. Э., Макранци И., Садулленко А. С., Степанова З. Г., Беренгертен М. Г. Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, № 6, с. 1296.
7. Drago R. S., Vogel G. C., Needham T. E. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 23, p. 6014.
8. Пальм Б. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977, с. 336.
9. Hansen C. M., Skaarup K. J. Paint. Technol., 1967, v. 39, № 511, p. 511.
10. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973, с. 57.
11. Смирнов С. И., Беляков В. К., Семенова С. И., Каракеевцев В. Г., Бондарь В. И. В кн.: Тез. докл. III Всес. конф. по мембранным методам разделения смесей. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1981, ч. 1, с. 85.

12. Paul D. R., Koros W. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 4, p. 675.
13. Koros W. J., Chern R. T., Stannett V., Hopfenberg H. B. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 10, p. 1513.
14. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974, с. 89.
15. Hailwood A. J. Horrobin S. Trans. Faraday Soc. B, 1946, v. 42, p. 84.
16. Tshudi J. A., Frankenberg C. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 10, p. 2027.
17. Koros W. J., Patton S. J., Felder R. M., Fincher S. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 7, p. 1485.
18. Stern S. A., Saxena V. J. Membr. Sci., 1980, v. 7, № 1, p. 47.
19. Беляков В. П., Чекалов Л. Н., Талакин О. Г. Хим. пром-сть, 1980, № 4, с. 226.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
19.IV.1982

MECHANISM OF SORPTION AND MASS TRANSFER OF SULFUR DIOXIDE

*Smirnov S. I., Belyakov V. K., Semenova S. I.,
Karachevtsev V. G.*

Summary

The sorption of SO₂ in model compounds and polymers containing basic sorptional centres has been studied. The correlation of coefficient of sorption of SO₂ with basicity of sorptional centre expressed by Gutman donor number is shown. The mass transfer of SO₂ mixtures in polymers of various chemical and physical structure containing basic groups has been studied. The mass transfer of SO₂ in these systems can be described using modified model of double sorption with partial immobilization of penetrant. The optimal physico-chemical characteristics of polymeric materials for separation of SO₂ from gas mixtures at low and high partial pressures of SO₂ are found.