

УДК 541.64:546.22

**ПРОНИЦАЕМОСТЬ, ДИФФУЗИЯ И СОРБЦИЯ SO₂
В МЕМБРАНАХ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА**

**Ямпольский Ю. П., Волков В. В., Калюжный Н. Э.,
Дургарьян С. Г.**

Изучена проницаемость SO₂ через сплошные и асимметричные мембранны поливинилтритиметилсилана при 10–50° и давлениях 0–250 кПа. Особенностью переноса SO₂ в поливинилтритиметилсилане являются высокие значения коэффициентов проницаемости P и зависимость проницаемости через асимметричные мембранны от давления (выше 100 кПа), что обусловлено концентрационной зависимостью коэффициентов диффузии SO₂, пластифицирующими эффектами SO₂ и нелинейным характером ее изотермы сорбции. Вид изотермы сорбции согласуется с моделью двойной сорбции. Определены параметры указанной модели, и для ряда полимеров установлена корреляция между адсорбционной емкостью и температурой стеклования. Высокие значения P для SO₂ в поливинилтритиметилсилане определяются значительными коэффициентами диффузии.

Выделение SO₂ из отходящих и дымовых газов химических, нефтеперерабатывающих и металлургических производств, а также энергетических установок является одной из важнейших задач, связанных с извлечением из отходящих потоков ценного сырья и одновременно охраной окружающей среды. Решение ее традиционными методами наталкивается на значительные трудности. Это стимулирует поиск новых методов извлечения SO₂, к числу которых относятся методы, основанные на использовании высокопроизводительных полимерных мембранны. В качестве материала для полимерных мембранны интерес вызывают полидиметилсилоксан (ПДМС) [1, 2], ПТФЭ [3] и ряд стеклообразных полимеров – полиамиды, поликарбонаты [4], сложные эфиры целлюлозы [5], полиимиды [6].

В настоящем сообщении приведены данные о проницаемости, диффузии и сорбции SO₂ в поливинилтритиметилсилане (ПВТМС) – стеклообразном полимере ($T_c=170^\circ$), высокопроизводительные мембранны на основе которого нашли промышленное применение при разделении газовых смесей [7].

Были изучены гомогенные мембранны ПВТМС, толщину которых варьировали в пределах 64–170 мкм, и асимметричные мембранны с эквивалентной толщиной диффузионного слоя, оцениваемой по проницаемости кислорода Q_{O_2} (моль/м²·с·Па) и коэффициенту проницаемости P_{O_2} , равной 0,3–0,4 мкм. Фактор $\alpha=P_{O_2}/P_{N_2}$, характеризующий селективность асимметричной мембранны, для исследуемых образцов составлял 3,2–3,6 (для гомогенных мембранны он равен 4,0–4,1). Гомогенные мембранны готовили отливкой из раствора полимера в толуоле с последующим длительным вакуумированием при 60° до постоянного веса. Для сравнения были проведены измерения с мембранный из ПДМС (марка RP-60, толщина 1 мм). Измерения коэффициентов проницаемости и диффузии через гомогенные мембранны проводили по масс-спектрометрической методике [8] при давлениях до мембранны $p_2=3$ –90 кПа и давлении после мембранны $p_1<1$ Па. Коэффициенты диффузии определяли двумя методами: в интегральном варианте по Дэйнесу – Барреру и в дифференциальном варианте с использованием программы линеаризации кинетических кривых проницаемости [9]. Измерения проницаемости Q асимметричных мембранны проводили волюметрическим и манометрическим методами. При измерениях изотерм сорбции была использована описанная ранее методика [10]. SO₂ был предварительно очищен от влаги и воздуха, он не содержал примесей в пределах точности масс-спектрометрического анализа (0,05%).

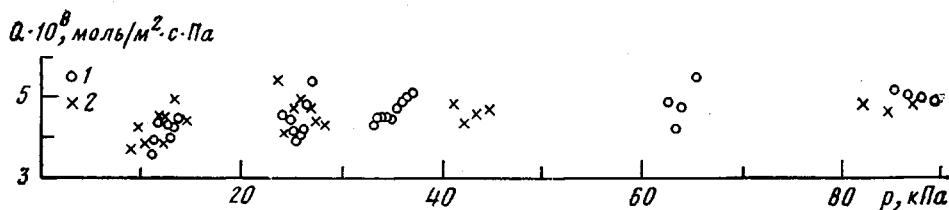


Рис. 1. Влияние давления на проницаемость SO_2 через асимметричную мембрану ПВТМС Q при давлении ниже атмосферного и температурах 22° (1) и 40° (2)

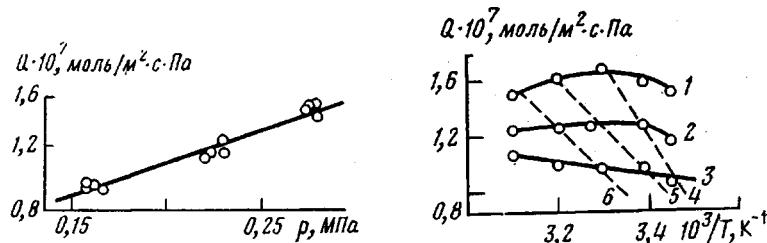


Рис. 2

Рис. 2. Влияние давления на проницаемость Q через асимметричную мембрану ПВТМС при давлении выше атмосферного и температуре 17°

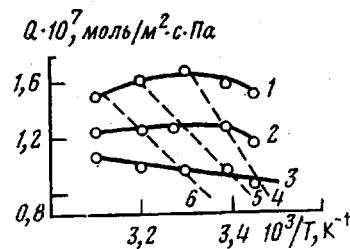


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости проницаемости Q через асимметричную мембрану ПВТМС при давлениях $p=0,28$ (1); $0,22$ (2); $0,16$ МПа (3) или приведенных давлениях $p/p_s=0,3$ (4); $0,4$ (5) и $0,55$ (6)

В табл. 1 представлены значения коэффициентов проницаемости SO_2 в ПВТМС и других полимерах. Хотя максимальными значениями P_{so} , обладает ПДМС, в то же время для ПВТМС значения коэффициента проницаемости выше, чем у большинства известных полимеров, находящихся при 25° в стеклообразном и высокомодулем состоянии. Для одних полимеров P_{so} , увеличивается с ростом давления (полиамид-11, ПЭ), для других (поликарбонат) несколько снижается, для третьих не зависит от давления. Все это делает необходимым изучение изотерм сорбции и концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии.

Как известно, асимметричные мембранны ПВТМС состоят из пористого слоя (суппорта) и сплошного слоя. Ввиду их сложной морфологии перенос газов через них может протекать как по диффузионному механизму (сорбция — диффузия — десорбция), так и по фазовому механизму (перенос через дефекты или капилляры). Это могло бы отразиться на характере зависимости Q_{so} от давления. На рис. 1 показано влияние на Q_{so} , давления над мембраной ПВТМС при $p_2 < 100$ кПа и $p_1 \approx 10$ Па. Видно, что величина Q_{so} , как и P_{so} , слабо зависит от давления. Это показывает, что в указанном диапазоне давлений физическим переносом SO_2 через асимметричные мембранны можно пренебречь.

Существенно более резкая зависимость Q_{so} от давления наблюдается при $p_2 = 100$ –300 и $p_1 = 100$ кПа. Как видно из рис. 2, проницаемость экспоненциально возрастает с перепадом давления $\Delta p = p_2 - p_1$ или с давлением p_2 . Ниже приводятся параметры зависимости $Q = Q_0 e^{\gamma p_2}$ для разных температур.

T°	17	22	30	40	50
$Q \cdot 10^8$, моль/м ² ·с·Па	4,9	5,5	4,8	5,8	6,9
$\gamma \cdot 10^5$, Па ⁻¹	0,39	0,37	0,43	0,35	0,26

Характер температурных зависимостей P_{so} и Q_{so} зависит от давления, при котором осуществляется перенос. Для коэффициентов проницаемости аррениусовские зависимости наблюдаются только при давлениях $p_2 < 15$ кПа (при 10 кПа энергия активации проницаемости составляет 4,2 кДж/моль). При более высоких давлениях температурная зависимость P_{so} проходит через максимум. Аналогичным образом влияет давление на характер температурных зависимостей проницаемости Q_{so} .

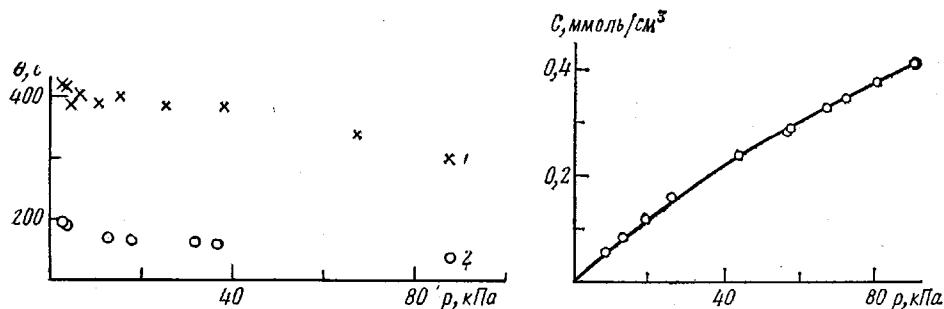


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Влияние давления на время запаздывания θ при диффузии SO_2 через гомогенные мембранны ПВТМС при 10 (1) и 40° (2)

Рис. 5. Изотерма сорбции SO_2 в ПВТМС при 25°

через асимметричные мембранны ПВТМС (рис. 3). Поскольку SO_2 в условиях эксперимента не является постоянным газом ($T_{kp}=158^\circ$), то изменение температуры при постоянном давлении SO_2 должно приводить к изменению активности ее паров p/p_s (p_s – давление насыщенных паров), которая может влиять на P_{SO_2} и Q_{SO_2} [11]. Действительно, если рассматривать в качестве параметра не постоянные значения p_2 , а величины p_2/p_s (рис. 3, пунктир), то аномалии температурных зависимостей Q_{SO_2} исчезают, и для нормированных значений $Q_{\text{SO}_2}/(p_2/p_s)$ может быть получена единая аррениусовская зависимость. Отрицательные температурные коэффициенты P и Q могут быть связаны с концентрационной зависимостью теплоты сорбции SO_2 (ее снижением при уменьшении концентрации сорбата). На существование подобной зависимости в стеклообразных полимерах указывают данные работы [12].

Таким образом, особенностью переноса SO_2 через гомогенные и асимметричные мембранны ПВТМС является влияние давления SO_2 на параметры переноса (P, Q) и их температурные зависимости.

Зависимость P и Q от давления может быть связана с рядом факторов. К ним относятся: концентрационная зависимость коэффициентов диффузии; нелинейный характер изотерм сорбции; изменение свойств мембранны при контакте с пенетрантом.

Рассмотрим роль каждого из перечисленных факторов по отдельности. Согласно работе [13], для коэффициентов диффузии в стеклообразных полимерах формула Дэйнеса – Баррера $D=l^2/6\theta$ (l – толщина мембранны, а θ – время запаздывания) строго не применима, а величина θ должна зависеть от давления. Действительно, при диффузии SO_2 в гомогенных мембранных ПВТМС время запаздывания снижается с давлением (рис. 4), а эффективный коэффициент диффузии D_s , рассчитываемый по этой формуле и вычисляемый при линеаризации дифференциальных кривых проницаемости, линейно возрастает с давлением в пределах 3–80 кПа (угол наклона $(0,75–1,5) \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ при 10 – 40°). Экстраполяция зависимости D_s от давления к нулевому давлению привела к следующей аррениусовской зависимости для коэффициентов диффузии при малых давлениях: $D=1,24 \cdot 10^{-4} \exp(-E/RT) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, где $E=20,5 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 1
Коэффициенты проницаемости SO_2 в различных полимерах при 25°

Полимер	$P \cdot 10^{17}$, моль/см·с·Па	Полимер	$P \cdot 10^{17}$, моль/см·с·Па
Полиамид-11 [4]	0,53/1,7	ПДМС	3850/3850
Поликарбонат [4]	4,7/4,0	ПЭ (плотность 0,92 г/см ³) [4]	6,0/6,5
ПВТМС	30/30	ПТФЭ [3]	1,7/–
Полиимид [4]	0,18/0,18		

Примечание. В числителе – при давлении 5, в знаменателе – при 50 Па.

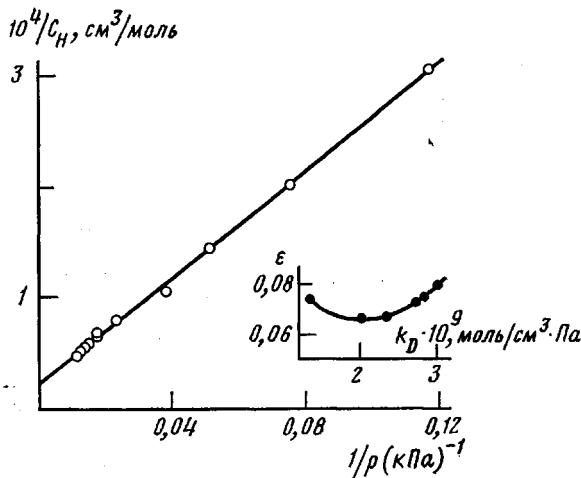


Рис. 6. Линеаризация уравнения модели двойной сорбции

На рис. 5 представлена изотерма сорбции SO_2 в ПВТМС при 25° . Как следует из рисунка, изотерма сорбции нелинейна (выпукла к оси ординат) и имеет вид, качественно согласующийся с формулой изотермы двойной сорбции [13]

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C_H' b p}{1 + b p}, \quad (1)$$

где C_D и C_H — концентрации сорбата, физически растворенного в полимере и адсорбированного соответственно, причем адсорбция следует закону Лэнгмюра, а k_D , C_H' и b — параметры уравнения двойной сорбции. Определение параметров уравнения (1) путем графического построения асимптоты при больших давлениях, определяемых неравенством $p \gg 1/b$, может приводить к существенным ошибкам, так как имеющиеся экспериментальные данные, как правило, перекрывают диапазон давлений, недостаточно широкий, чтобы уверенно отличить криволинейный и линейный участки изотермы. Соответственно было предложено несколько вариантов регрессионного анализа экспериментальных данных для определения параметров уравнения двойной сорбции [12, 14, 15]. Используя предложенный в работе [15] графико-аналитический метод нахождения наилучшего набора параметров, задавались необходимым графическим уравнением асимптоты при больших давлениях $C = C_H' + k_D p$ и определяли k_D и адсорбционную (лэнгмюровскую) составляющую растворимости в уравнении (1) как функцию давления $C_H = C - k_D p$.

Зная C_H , уравнение (1) можно линеаризовать

$$\frac{1}{C_H} = \frac{1}{C_H'} + \frac{1}{C_H' b p} \quad (2)$$

и найти по методу наименьших квадратов первое приближение значений параметров C_H' и b , а также стандартную ошибку определения ϵ . Далее, задаваясь новыми значениями k_D и повторяя расчет, можно достичь минимума значений ϵ .

Хорошим критерием справедливости уравнения двойной сорбции считается выполнимость уравнения (2) [15, 13]. Рис. 6 свидетельствует о том, что экспериментальная изотерма сорбции вполне удовлетворительно согласуется с видом изотермы, предсказываемым уравнением (1) или (2). Показанная на рис. 6 прямая отвечает параметрам уравнения (2), соответствующим минимуму ϵ . На рисунке также показано, как меняется ϵ при изменении k_D . Значения параметров уравнения двойной сорбции приведены в табл. 2, где они сопоставлены с параметрами изотерм сорбции SO_2 в других полимерах.

Таблица 2

Параметры изотермы сорбции, коэффициенты растворимости и диффузии SO_2 в полимерах *

Полимер	T_c°	$k_D \cdot 10^4$, моль/см ³ · Па	C_{H}' , ммоль/см ³	b , кПа ⁻¹	$D \cdot 10^{10}$, см ² /см ⁻¹	$S_{\text{eff}} \cdot 10^4$, моль/см ³ · Па
Полиамид-41	46	8,4	0,26	0,129	4	4,2
Поликарбонат [4]	150	17,7	0,45	0,183	10	10,0
ПВТМС	170	2,0	0,45	0,01	200	0,65
Полиимид [6]	300	14,5	0,95	0,20	0,2	20,8

* При 25°; значения D относятся к давлению ниже 5 кПа.

Представляет интерес рассмотреть, как меняются параметры уравнения двойной сорбции при переходе от одного полимера к другому и согласуются ли эти изменения с физическим смыслом отдельных параметров. Согласно работе [16], величину C_{H}' можно рассматривать как неотрелаксированный объем в полимере ниже его температуры стеклования.

Величину C_{H}' измеряли для заданных полимеров и сорбатов при различных температурах [16]. При этом было показано, что значения C_{H}' снижаются с ростом температуры, достигая нуля при T_c . Таким образом, при постоянной T_c значения C_{H}' уменьшаются при снижении разности $T_c - T$. Данные табл. 2 показывают, что величина C_{H}' снижается также с разностью $T_c - T$ и при постоянной T , но переменных T_c (т. е. для разных полимеров). Это согласуется и с данными работы [17], где для различных полимеров была установлена взаимосвязь T_c и коэффициентов поступательной и вращательной диффузии (величин, которые, согласно теории двойной сорбции, должны зависеть от C_{H}'). Корреляция C_{H}' и T_c была, кроме того, продемонстрирована в недавней работе [18].

Среди рассмотренных полимеров наименьшие величины k_D и b найдены для ПВТМС. Можно предполагать, что низкое значение k_D отражает малое термодинамическое сродство между полярным сорбатом SO_2 и неполярным ПВТМС.

Коэффициент физической растворимости k_D и константа равновесия адсорбции (константа сродства) b варьируются в более широких пределах, чем C_{H}' . Хотя для заданной системы полимер — сорбат увеличение T или уменьшение $T_c - T$ приводит к снижению k_D и b [16], эти величины, как видно из табл. 2, для разных полимеров никак не коррелируют с T_c . Можно предполагать, что в отличие от C_{H}' для них отсутствует универсальная зависимость от $T_c - T$ для различных полимеров. В то же время значения k_D и b коррелируют между собой: большим значениям k_D отвечают большие значения b . Выполнение такого рода взаимосвязи представляется естественным, так как k_D и b характеризуют родственные величины: сродство сорбат — полимер в процессах абсорбции и адсорбции.

Найденные значения параметров модели двойной сорбции SO_2 в ПВТМС позволяют объяснить возможную природу высоких коэффициентов переноса SO_2 в ПВТМС по сравнению с другими стеклообразными полимерами (табл. 2): хотя эффективные коэффициенты растворимости SO_2 в ПВТМС заметно ниже, чем в других представленных полимерах, существенно более высокие значения коэффициентов диффузии SO_2 в ПВТМС обусловливают значительные величины коэффициентов проницаемости SO_2 в ПВТМС. Далее низкие значения эффективных коэффициентов растворимости SO_2 в ПВТМС, несмотря на сравнимые с другими стеклообразными полимерами значения C_{H}' , связаны с низкими значениями k_D и b . Это может также быть причиной высокой подвижности молекул SO_2 , сорбированных по обоим механизмам.

Для изучения влияния контакта мембранны с SO_2 на ее свойства были проведены следующие эксперименты. Гомогенную мембрану ПВТМС, подготовленную по стандартной методике, выдерживали при 25° в контакте с насыщенными парами SO_2 (3,8 кПа) 2 сут, после чего в течение

1 сут откачивали при комнатной температуре и затем проводили измерения P , $D_{\text{аф}}$ и $S_{\text{аф}}$, а также изотерм сорбции. Результаты сравнивали с соответствующими значениями, измеренными на той же мембране до обработки SO_2 . Затем мембрану подвергали отжигу в течение 2 сут при температуре несколько ниже T_c (при 160°) и вновь проводили измерения P , $D_{\text{аф}}$ и изотерм сорбции.

При этом получили, что отношение P после обработки к исходному значению P составляет 2,0, а после отжига это отношение снижается до 0,8. Аналогичным образом отношение D после обработки к исходному значению D составляет 1,4, а после отжига восстанавливается прежнее значение D . Таким образом, обработка парами SO_2 приводит к заметному возрастанию коэффициентов проницаемости и диффузии. Последующий отжиг снижает параметры переноса до исходного или даже несколько более низкого уровня. Обработка парами SO_2 увеличивает, а отжиг снижает также и равновесную сорбцию SO_2 . При этом изотермы сорбции сохраняют вид, характерный для модели двойной сорбции. Коэффициенты проницаемости и диффузии кислорода и азота изменяются после обработки парами SO_2 и отжига так же, как и коэффициенты проницаемости и диффузии SO_2 .

Контакт с SO_2 способен, кроме того, вызывать и нестационарные изменения свойств мембран. Была изучена проницаемость смесей SO_2 с малыми добавками индикаторного газа — аргона. Коэффициент проницаемости аргона не зависит от давления в пределах 4–70 кПа и составляет, например, при 40° , $1,3 \cdot 10^{16}$ моль/см \cdot с \cdot Па, а времена запаздывания при той же температуре составляют: $\theta_{\text{Ar}}=144$ с, $\theta_{\text{SO}_2}=930$ с (для мембранны толщиной 147 мкм). Это означает, что поток аргона через мембрану выходит на стационарный режим через ~ 430 с, т. е. гораздо быстрее, чем поток SO_2 , для которого стационарный режим должен установиться через ~ 3000 с. Из приведенных ниже данных для диффузии через мембрану ПВТМС смеси с парциальными давлениями $p_{\text{Ar}}=4$ кПа, $p_{\text{SO}_2}=62,5$ кПа видно, что процесс нестационарной диффузии SO_2 через мембрану характеризуется существенным воздействием на ее свойства, проявляющимся в возрастании наблюдаемых значений P_{Ar}

$t \cdot 10^{-3}$, с		0,54	1,4	2,4	3,0	18
$P \cdot 10^{16}$,	моль см \cdot с \cdot Па	2,5	1,6	1,4	1,4	1,3

Лишь после установления стационарного потока SO_2 через мембрану значения P_{Ar} стабилизируются и становятся равными значению коэффициента проницаемости индивидуального аргона. Таким образом, контакт ПВТМС с SO_2 приводит к отчетливому изменению свойств мембраны, причем при более высоких давлениях эти изменения имеют характер обратимого последействия.

Те изменения, которые претерпевают транспортные свойства мембраны в результате ее отжига и обработки парами SO_2 , также согласуются с физико-химическими представлениями, лежащими в основе теории двойной сорбции.

Известно, что давление пенетранта влияет на коэффициенты проницаемости и диффузии тем сильнее, чем выше отношение p/p_s , что часто связывают с эффектом пластификации [19]. Влияние давления паров SO_2 на ее проницаемость позволяет предположить, что, хотя термодинамическое средство SO_2 и ПВТМС невелико, SO_2 все же, вероятно, оказывает некоторое пластифицирующее действие на ПВТМС. С этим предположением согласуется факт нестационарного изменения проницаемости аргона в процессе сорбции SO_2 . Согласно Бойеру [20], хорошие пластификаторы должны обладать большим средством к полимеру и высокой молекуллярной подвижностью. В случае SO_2 низкое термодинамическое средство к полимеру, вероятно, компенсируется высокими коэффициентами диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robb W. L. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1968, № 146, p. 119.
2. Felder R. M., Spence R. D., Ferrell J. K. J. Chem. Engng Data, 1975, v. 20, № 3, p. 235.
3. Rodes C. E., Felder R. M., Ferrell J. K. Environ. Sci. Technol., 1973, v. 7, № 3, p. 545.
4. Davis E. G., Rooney M. L. Kolloid-Z., 1971, B. 249, № 1–2, S. 1043.
5. Kuehne D. L., Friedlander S. K. Ind. Engng Chem. Process Des. Dev., 1980, v. 19, № 4, p. 609.
6. Koros W. J., Patton C. J., Felder R. M., Fincher S. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 7, p. 1485.
7. Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С., Ямпольский Ю. П., Бык С. С., Аканова Г. Н., Краев В. М. В кн.: Тез. докл. II симп. по нефтехимии соц. стран. Лейпциг, 1980, с. 80.
8. Ямпольский Ю. П., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Заводск. лаб., 1980, № 3, с. 256.
9. Шевырлев А. А., Бекман И. Н. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 4647-80.
10. Волков В. В., Наметкин Н. С., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 920.
11. Santos M. L., Pinto G. F., Leitao D. M. J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 3, p. 727.
12. Barrie J. A., Willims M. J., Munday K. Polymer Engng Sci., 1980, v. 20, № 1, p. 2029.
13. Paul D. R. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1979, B. 83, № 3, S. 294.
14. Koros W. J., Paul D. R., Rocha A. A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 4, p. 687.
15. Stern S. A., De Meringo A. H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 4, p. 735.
16. Koros W. J., Paul D. R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 11, p. 1947.
17. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 536.
18. Toi K., Morel G., Paul D. R. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 8, p. 2997.
19. Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968, с. 229.
20. Boyer R. F. J. Appl. Phys., 1949, v. 20, № 3, p. 540.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
3.II.1983

PERMEABILITY, DIFFUSION AND SORPTION OF SO₂ IN POLYVINYLTRIMETHYL SILANE MEMBRANES

*Yampol'skii Yu. P., Volkov V. V., Kalyuzhnyi N. E.,
Durgar'yan S. G.*

Summary

Permeability of SO₂ through uniform and asymmetric polyvinyltrimethyl silane membranes at 10–50° and 0–250 kPa pressure has been studied. The feature of SO₂ transfer in this polymer are the high values of coefficients of permeability P , and dependence of permeability through asymmetric membranes on the pressure (above 100 kPa). This dependence is related with concentrational dependence of coefficients of diffusion of SO₂, its plasticizing action and non-linear character of its sorption isotherms. The type of the sorption isotherm is in agreement with the model of dual sorption. The parameters of this model are determined, and correlation between adsorptional capacity and T_g is shown. The high values of P for SO₂ in polyvinyltrimethyl silane are due to the high coefficients of diffusion.