

УДК 541.64 : 532.893

**М. А. Крыкин, И. А. Барвинский, С. И. Смирнов, В. В. Ломакин,
В. И. Бондарь, А. В. Тарасов, И. Б. Копытова**

КИНЕТИКА ТРАНСПОРТА ГАЗОВ ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Проведено исследование процессов проницаемости, диффузии и сорбции O_2 , N_2 и CO_2 в мембранах на основе ПТФЭ. В изучаемых системах увеличение коэффициентов диффузии газов с ростом давления обусловлено как нелинейностью изотерм сорбции, так и понижением энергетических барьеров для диффузионных перескоков молекул этих газов в полимерной матрице при повышении их концентрации. Различие в характере зависимостей коэффициентов газопроницаемости от давления для разных газов связано с конкурирующим действием снижения коэффициентов растворимости этих газов и роста их коэффициентов диффузии.

Применение мембранных методов разделения в ряде химических производств, использующих различные газовые смеси при высоких (~ 10 МПа) давлениях, требует проведения детальных научных проработок по выявлению специфики влияния давления на процессы трансмембранных переноса компонент этих смесей. Имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные свидетельствуют о значительном влиянии давления газа на процессы его переноса через полимерные мембранны [1–5]. Установлено, в частности, что коэффициенты диффузии D и растворимости газов в полимерных материалах изменяются в несколько раз, в зависимости от давления p в интервале $p = (0,1–15)$ МПа [2–5]. При этом коэффициенты газопроницаемости Π мембран на основе таких материалов могут практически не зависеть от давления [1].

В настоящей работе проведено комплексное исследование процессов проницаемости, диффузии и сорбции простых газов в полимерных мембранных с целью выявления специфики влияния давления на эти процессы.

Исследовали мембранны (пленки толщиной 300–350 мкм) на основе ПТФЭ ГОСТ 100 007-72, плотность 2150 кг/м³, степень кристалличности $\sim 65\%$), что обусловлено перспективностью применения фторопластов для создания мембранных газоразделительных модулей, работающих в условиях высоких давлений [6, 7]. Коэффициенты газопроницаемости таких мембран измеряли по методике, описанной в работах [1, 8]. Относительная погрешность определения коэффициентов проницаемости не превышала 15%.

Процессы сорбции и диффузии газов в этих же мембранных исследовали на сорбционных весах 4436 MP6 фирмы «Sartorius», сопряженных с микро-ЭВМ. Чувствительность таких весов составляет 1 мкг. При получении изотермы сорбции газа рассчитывали выталкивающую силу, действующую на образец полимера, с учетом отклонения состояния газа от идеального. Для этой цели использовали экспериментальные значения плотности газа в зависимости от его давления [9]. Такая процедура позволяет избежать погрешностей, связанных с использованием того или иного уравнения состояния реального газа. В результате, относительная погрешность при определении количества сорбируемого газа не превышала 5%.

Измерения величин D проводили по интервальной методике, учитывая, что экспериментально наблюдаемые коэффициенты диффузии D газов в полимерных матрицах зависят от концентрации с молекул этих газов (а следовательно, и от давления газа). Соответствующие кинетические кривые (изменение веса образца с течением времени) автоматически вводили в микро-ЭВМ для последующей обработки. Величины коэффициентов диффузии D были получены на основе решения уравнения диффузии с граничными условиями первого рода. При этом расчеты проводили по методике, описанной в работе [10].

Изотермы сорбции O_2 , N_2 и CO_2 в ПТФЭ при 295 К приведены на рис. 1. Все изотермы нелинейны в исследуемом диапазоне давлений. За-

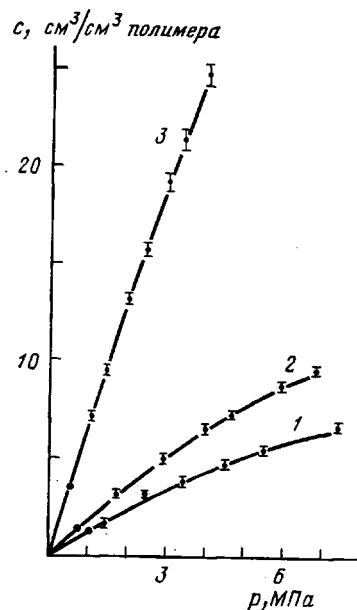


Рис. 1

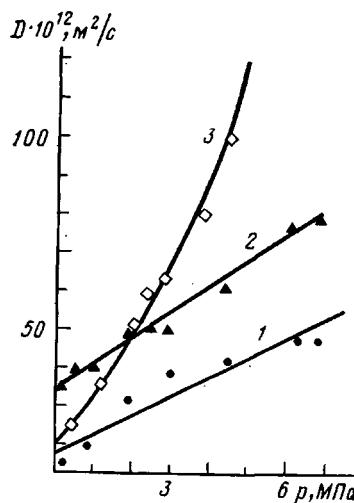


Рис. 2

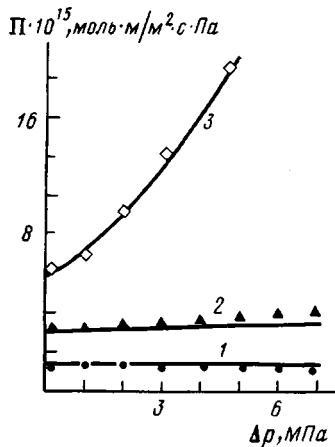


Рис. 3

Рис. 1. Изотермы сорбции N_2 (1), O_2 (2) и CO_2 (3) в ПТФЭ. Сплошные линии – расчет по уравнению (2)

Рис. 2. Зависимости коэффициентов диффузии N_2 (1), O_2 (2) и CO_2 (3) в ПТФЭ от давления p . Сплошные кривые – расчетные при $D_{\text{N}_2}=18 \cdot 10^{-12}$, $D_{\text{O}_2}=35 \cdot 10^{-12}$, $D_{\text{CO}_2}=20 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$

Рис. 3. Зависимости коэффициентов проницаемости ПТФЭ-мембран по N_2 (1), O_2 (2) и CO_2 (3) от перепада давления Δp . Сплошные кривые – расчет по уравнению (4)

метим, что при проведении циклов сорбция – десорбция газа какие-либо гистерезисные явления отсутствовали.

Зависимости коэффициентов диффузии молекул O_2 , N_2 и CO_2 в ПТФЭ (295 К) от давления представлены на рис. 2. Здесь также прослеживается симбатный характер кривых $D(p)$ для всех трех газов.

Для интерпретации полученных результатов используем теорию слабых растворов, разлагая свободную энергию Гиббса G системы полимер – газ в ряд по числу n молекул растворенного газа [11]

$$G = G_0 + n k_B T \ln \frac{n}{eN} + n \Psi(p, T) + \frac{n^2}{2N} \lambda(T) \quad (1)$$

Здесь G_0 – свободная энергия полимерной матрицы; N – количество ее сегментов; Ψ и λ – функции p и T .

Выбор числа членов разложения в выражении для свободной энергии Гиббса G определяется спецификой конкретной задачи. В частности, пренебрежение последним членом в уравнении (1) приводит к линейным изотермам сорбции идеальных газов. Поэтому в ситуации, когда изотермы

сорбции этих газов нелинейны, учет данного члена принципиально необходим. В то же время при описании обсуждаемых в настоящей работе экспериментальных результатов оказывается вполне достаточным ограничиться приближением (1) для свободной энергии Гиббса G , поскольку введение в соотношение для G последующих членов разложения, содержащих n^k/N^{k-1} ($k > 2$), привело бы к завышению точности описания термодинамических свойств раствора в исследуемом диапазоне давлений. Таким образом, представление энергии Гиббса G уравнением (1) позволяет учесть в первом приближении взаимодействие молекул газа друг с другом в полимерной матрице.

Приравнивая химические потенциалы чистого газа

$$\mu_r = k_B T \ln(pv_0/k_B T) + f(T) + p(b-a/k_B T)$$

($v_0 = (2\pi\hbar^2/mk_B T)^{1/2}$; m — масса молекулы газа; \hbar — постоянная Планка; $f(T)$ — функция температуры; a и b — ван-дер-ваальсовы константы [11]) и растворенного газа

$$\mu_p = \partial G / \partial n,$$

получим уравнение изотермы сорбции

$$c \exp(\gamma c) = \sigma p \exp \left[\frac{p}{k_B T} \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \right], \quad (2)$$

$$\text{где } \gamma = \frac{\lambda V_n}{k_B TN}, \quad \sigma = \frac{v_0 N}{k_B T V_n} \exp \left(\frac{f - \Psi}{k_B T} \right),$$

V_n — объем полимера с растворенным газом. Величина γ имеет смысл характерного объема полимерной матрицы, возмущаемого растворенной молекулой газа. При $\lambda = k_B T$ этот объем соответствует объему, приходящемуся на один сегмент полимерной цепи. Функции f и Ψ определяют коэффициент растворимости σ газа в матрице в области низких давлений, когда $\gamma c \ll 1$ и $p(b-a/k_B T)/k_B T \ll 1$. Поскольку объем раствора $V_n = \partial G / \partial p = V_0 + n\Psi / \partial p$, где V_0 — объем полимера в отсутствие растворенного в нем газа, величина $v = \partial \Psi / \partial p$ имеет смысл объема, приходящегося на одну молекулу газа в матрице.

В области высоких давлений состояние газа может отличаться от идеального. При выводе уравнения (2) это отличие учтено в рамках ван-дер-ваальсова приближения. Заметим, что при $a=b=0$ (идеальный газ) уравнение сорбции (2) совпадает с известным полуэмпирическим соотношением между величинами p и c [12]. Таким образом, нелинейность изотермы сорбции газа обусловлена действием двух факторов — взаимодействием молекул газа друг с другом посредством полимерной матрицы и отклонением состояния газа от идеального.

Рассмотрим теперь экспериментальные данные, приведенные на рис. 1, с позиций уравнения сорбции (2). Для кислорода и азота в исследуемом интервале давлений можно положить $a=b=0$, поскольку учет отклонений состояний O_2 и N_2 от идеальных приводит к незначительным поправкам, находящимся в пределах точности эксперимента. Однако CO_2 при 295 К не является постоянным газом. При этом верхний предел исследуемой области давлений приближается к точке конденсации $p_{\text{кл}}$ (при 295 К $p_{\text{кл}} = 6 \text{ МПа}$ [13]). Поэтому при сопоставлении экспериментальных данных по сорбции CO_2 с уравнением (2) учитывали отклонение состояния газа от идеального ($a_{CO_2} = 10^{-48} \text{ Дж} \cdot \text{м}^3$, $b_{CO_2} = 7,1 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ [13]).

Обработка результатов сорбционных измерений, представленных на рис. 1, с учетом указанных обстоятельств позволила найти параметры σ и γ для исследуемых газов: $\sigma_{N_2} = 0,766 \cdot 10^{-4}$, $\sigma_{O_2} = 0,865 \cdot 10^{-4}$, $\sigma_{CO_2} = 2,86 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^3 \cdot \text{Па}$, $\gamma_{N_2} = 3,51 \cdot 10^{-27}$, $\gamma_{O_2} = 1,24 \cdot 10^{-27}$, $\gamma_{CO_2} = -1,72 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$. Следует обратить внимание на следующий нетривиальный результат работы. Если нелинейность изотерм сорбции молекул O_2 и N_2 связана с взаимодействием этих молекул с полимерной матрицей, то нелинейность изотермы сорбции CO_2 обусловлена в основном отклонением состояния газа от

идеального. При этом все три изотермы выпуклы (хотя $\gamma_{\text{CO}_2} < 0$, а $\gamma_{\text{N}_2(\text{O}_2)} > 0$).

Полученные значения величин γ дают возможность оценить характерные размеры R областей полимерной матрицы, возмущаемых растворенными молекулами газов. Действительно, полагая $\gamma \approx 4\pi R^3/3$, получим $R_{\text{N}_2} = 0,94$, $R_{\text{O}_2} = 0,67$, $R_{\text{CO}_2} = 0,34$ нм. Оценим теперь величины характерных расстояний l между ближайшими молекулами газа в полимерной матрице, считая их расположение полностью хаотическим. В этом случае $l \approx 0,5 c^{-1/3}$ и при $p = 4$ МПа имеем $l_{\text{N}_2} = 1,0$, $l_{\text{O}_2} = 0,9$, $l_{\text{CO}_2} = 0,57$ нм. Таким образом, в диапазоне давлений p , соответствующем отклонению изотермы сорбции от линейной, области возмущений полимерной матрицы растворенными молекулами газа перекрываются ($2R > l$). Заметим, что при этом $d < l$, где d — диаметр молекулы газа (для молекул исследуемых газов $d \approx 0,3$ нм).

Используя выражение для потока J газа в полимере $J = -cD_0(k_B T)^{-1} \times \nabla \mu_p = -cD_0(k_B T)^{-1} \nabla \partial G/\partial n$, получим соотношение для «эффективного» коэффициента диффузии $D_{\text{eff}} = D_0(1 + \gamma c)$. В исследованных системах величина D_0 увеличивается с ростом c , что связано с понижением энергетических барьеров для диффузионных перемещений молекул газа при увеличении концентрации последних в матрице (энергия активации диффузии E падает при повышении давления p [3]). Вводя линейную аппроксимацию для зависимости $E(c)$, получим $D_0(c) \approx D e^{\alpha c}$, где $\alpha \approx (k_B T)^{-1} \partial E / \partial c$. Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, позволили найти параметры α (а также величины D) для исследуемых газов ($\alpha_{\text{N}_2} = 3,46 \cdot 10^{-27}$, $\alpha_{\text{O}_2} = 2,15 \cdot 10^{-27}$, $\alpha_{\text{CO}_2} = 2,45 \cdot 10^{-27}$ м³). Представляет интерес сопоставить найденные значения параметров α с аналогичными величинами $\bar{\alpha}$, рассчитанными на основе температурных зависимостей $D(T)$, полученных в работе [3]. Согласно данным работы [3], для ПТФЭ $\partial E_{\text{N}_2}/\partial c = 5,3 \cdot 10^{-47}$ Дж·м³, $\partial E_{\text{CO}_2}/\partial c = 2,6 \cdot 10^{-47}$ Дж·м³ и соответственно $\bar{\alpha}_{\text{N}_2} = 13 \cdot 10^{-27}$, $\bar{\alpha}_{\text{CO}_2} = 6,5 \cdot 10^{-27}$ м³ (данные по O_2 в работе [3] отсутствуют). Различия в значениях α и $\bar{\alpha}$ ($\bar{\alpha} > \alpha$) обусловлены более монотонным характером зависимостей $D(c)$, наблюдавшимся в настоящей работе, по сравнению с данными работы [3].

Параметр α можно связать с микроскопическими характеристиками системы газ — полимер, используя модельные представления, развитые в работе [14]. Согласно этой работе, величина E равна минимальной энергии, необходимой для образования дырки свободного объема полимера, в которую возможен диффузионный перескок молекулы газа диаметром d . Эта энергия уменьшается при увеличении концентрации c вследствие перекрытия возмущенных молекулами газа областей полимерной матрицы [14]. Учитывая по аналогии с работой [14] зависимость E от c , получим $\alpha \approx 10 (k_B T)^{-1} d^2 \beta$, где β — модуль изгиба полимерной цепи [15]. Исходя из последнего соотношения можно оценить величину β для ПТФЭ: $\beta_{\text{ПТФЭ}} = (1-1,6) \cdot 10^{-29}$ Дж·м. Для сравнения приведем значения величин β для ПЭ ($2 \cdot 10^{-29}$ Дж·м) и ПЭТФ ($(0,9-2,7) \cdot 10^{-29}$ Дж·м) [15] (к сожалению, данные для ПТФЭ в работе [15] отсутствуют).

Таким образом, рост коэффициентов диффузии молекул исследуемых газов в ПТФЭ при увеличении давления обусловлен действием двух факторов: взаимным влиянием молекул газов в матрице друг на друга и снижением величин потенциальных барьеров для диффузионных перескоков.

Учитывая явный вид зависимости $D(c)$, легко получить выражение для коэффициента газопроницаемости Π мембранны, определяемого, согласно соотношению $J = \Pi \Delta p / \delta$ (J — поток газа через мембрану толщиной δ в стационарных условиях, $\Delta p = p_{\text{в}} - p_{\text{н}}$ — перепад давления газа по обе стороны мембранны). Действительно, в условиях полного отбора проникшего через мембрану газа ($p_{\text{н}} = 0$) имеем

$$J = \delta^{-1} \int_0^{c_0} D(c) dc, \quad (3)$$

где c_0 — концентрация молекул газа в мембране со стороны высокого давления $p_{\text{в}} = \Delta p$. Из формулы (3) окончательно получим искомое выражение

для II

$$\Pi = \bar{D}\sigma \exp \left[\frac{\Delta p}{k_B T} \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) - \gamma c_0 \right] \left\{ \exp(\alpha c_0) \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{\gamma}{\alpha} + \frac{1}{\alpha c_0} \left(1 - \frac{\gamma}{\alpha} \right) \right] - \frac{1}{\alpha c_0} \left(1 - \frac{\gamma}{\alpha} \right) \right\} \quad (4)$$

Уравнение (4) с учетом изотермы сорбции (2) определяет зависимость $\Pi(\Delta p)$. Из явного вида соотношения (4) следует, что при $\alpha > \gamma$ величина Π повышается при увеличении давления, а при $\alpha < \gamma$ — понижается. С точки зрения обработки экспериментальных данных по газопроницаемости мембран представляет интерес ход зависимости $\Pi(\Delta p)$ в области сравнительно малых (реально ≤ 1 МПа) перепадов давления газа Δp . В этом случае, раскладывая выражение (4) в ряд по Δp и ограничиваясь линейным членом, получим

$$\Pi \approx \Pi_0(1 + \Omega \Delta p), \quad \Pi_0 = \bar{D}\sigma, \quad \Omega = 0.5(\alpha - \gamma)\sigma \quad (5)$$

На основе соотношения (4) с учетом найденных значений входящих в него параметров σ , γ , \bar{D} , α были рассчитаны зависимости $\Pi(\Delta p)$ для всех исследованных газов. Результаты расчетов наряду с экспериментальными данными приведены на рис. 3. Достаточно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных свидетельствует об адекватности развитых представлений.

Эксперименты проведены при $p_a = 0.098$ МПа, в то время как уравнение (4) получено в предположении $p_a = 0$. Введение соответствующей поправки в расчеты только усложняет вид конечной формулы для коэффициента проницаемости мембранны, незначительно (практически в пределах погрешности эксперимента) изменяя ход расчетных кривых $\Pi(\Delta p)$. Действительно, влияние давления на коэффициент проницаемости Π реально проявляется при $\Delta p \geq 1$ МПа, когда $p_a \ll p_b$ и можно приближенно полагать $p_a \approx 0$.

При трансмембранным переносе азота и кислорода величина $\Omega \Delta p$ достаточно мала в исследуемом диапазоне давлений, в результате чего коэффициенты проницаемости исследуемых мембран по этим газам практически не зависят от давления. Иная ситуация реализуется при транспорте молекул CO₂. В этом случае $\Omega \Delta p \sim 1$ при $\Delta p \geq 3$ МПа, и величина Π монотонно возрастает с повышением давления. При этом тангенс угла наклона начального участка кривой Π/Π_0 равен $\Omega_{CO_2} = 0.23$ МПа⁻¹.

При интерпретации экспериментальных данных систему аморфно-кристаллический ПТФЭ — газ рассматривали, как и в работах [16, 17], как двухфазную. Поэтому найденные значения параметров изученных систем ПТФЭ — газ имеют смысл усредненных по объему всего полимера величин. Такой подход оправдан при не слишком различающихся коэффициентах растворимости и диффузии газов в аморфной и кристаллической фазах (как, например, в ПЭТФ [17]). В случае же значительных различий этих коэффициентов (как, например, в ПЭ [18]) их необходимо отнести с объемной долей аморфной фазы в полимере [18]. Детальная проработка вопроса о роли аморфной и кристаллической фаз в сорбционно-диффузионных процессах газов в ПТФЭ встречает ряд трудностей, связанных с особенностями физико-химических свойств этого полимера [19].

Таким образом, все исследуемые газы одинаково сильно взаимодействуют с полимерной матрицей при высоких давлениях, что приводит к нелинейности их изотерм сорбции и зависимости коэффициентов диффузии от давления. Различие в характере кривых $\Pi(\Delta p)$ обусловлено конкурирующим действием последних двух факторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломакин В. В. Дис. канд. тех. наук. М.: МИХМ, 1985. 101 с.
2. Koros W. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 5. P. 981.
3. Тигина О. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Государственный институт азотной

- промышленности, 1984. 165 с.
4. Chern R. T., Koros W. J., Yui B., Hopfenberg H. B., Stannet V. T. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 6. P. 1061.
 5. Fleming G. K., Koros W. J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2285.
 6. Иоффе С. М., Шилова О. Н., Бондаренко А. Г., Голубев И. Ф., Костров Ю. А., Бакунов В. А., Будницкий Г. А., Карпова Г. И., Великанова И. М. // III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Ч. 2. Владимир, 1981. С. 6.
 7. Костров Ю. А., Великанова И. М., Панерник Р. Г., Рейбарх Ф. З. // IV Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Т. 2. М., 1987. С. 101.
 8. Ломакин В. В., Крыкин М. А. // Теорет. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 3. С. 323.
 9. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1972. 720 с.
 10. Швыряев А. А., Бекман И. Н. М., 1980. 14 с. – Деп. в ВИНИТИ 03.11.80. № 4647-80.
 11. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1964. 567 с.
 12. Raucher D., Sefcik M. D. // Industrial Gas Separation Symposia. Washington. 1983. P. 111.
 13. Никонин И. К., Никонин А. К. Молекулярная физика. М., 1963. 500 с.
 14. Pace R. J., Datyner A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 10. P. 1675.
 15. Pace R. J., Datyner A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 3. P. 453.
 16. Pasternak R. A., Christensen M. V. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 3. P. 366.
 17. Yasuda H., Stannet V. // Polymer Handbook. N. Y., 1975. P. 111.
 18. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М., 1980. 232 с.
 19. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М., 1977. С. 644.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Научно-производственное
объединение «Полимерсинтез»

Поступила в редакцию
8.XII.1987

KINETICS OF GASES TRANSPORT THROUGHOUT POLYMER MEMBRANES UNDER HIGH PRESSURES

**Krykin M. A., Barvinskii I. A., Smirnov S. I., Lomakin V. V.,
Bondar' V. I., Tarasov A. V., Kopytova I. B.**

S u m m a r y

Permeability, diffusion and sorption of O₂, N₂ and CO₂ in PTFE membranes has been studied. An increase of coefficients of diffusion of gases with increase of pressure is shown to be a result both of the nonlinear character of sorption isotherms and of the decrease of energetic barriers for diffusional migrations of gas molecules in a polymer matrix with increase of their concentration. The difference in the character of dependences of coefficients of gas permeability on pressure for various gases is related with competing action of the decrease of coefficients of solubility of these gases and the increase of their coefficients of diffusion.