

УДК 66.081.6

МЕЖСЛОЙНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ БИСЛОЙНОЙ МЕМБРАНЫ ГАЗОПЕРЕНОСУ

© 2024 г. В. В. Угрозов^{а, *}

^аФинансовый университет при Правительстве Российской Федерации,
Ленинградский пр. 49, Москва, 125993 Россия

*e-mail: vugr@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

Для описания газопереноса через бислойную мембрану с тонким селективным слоем на поверхности высокопроницаемого промежуточного слоя впервые предложено учитывать межслойное сопротивление, возникающее на границе двух мембранных слоев, и разработана модель газопереноса через бислойную мембрану. Получены аналитические выражения для проницаемости и селективности такой мембраны с учетом этого сопротивления. Показано, что межслойное сопротивление может заметно влиять на транспортные характеристики мембраны. Установлено, что даже в случае малого диффузионного сопротивления газопереносу промежуточного слоя, его сорбционные и кинетические параметры влияют на проницаемость и селективность мембраны в целом.

Ключевые слова: бислойная мембрана, межслойное сопротивление, газоперенос, диффузия, кинетика адсорбции, селективность

DOI: 10.31857/S2218117224010028, **EDN:** OKZCGC

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно разрабатываются композиционные мембраны, состоящие из двух и более разделительных (как правило, непористых) мембранных слоев, нанесенных на пористую подложку [1–8]. Простейшим вариантом разделительных слоев является бислойная мембрана, состоящая из верхнего тонкого селективного слоя на поверхности промежуточного слоя, сформированного из полимерного материала с высокой газопроницаемостью (рис. 1а). Наиболее часто в качестве промежуточного слоя используется высокопроницаемый каучук – сшитый полидиметилсилоксан. Промежуточный слой обеспечивает доставку проникших через селективный слой молекул газа к устьям пор на поверхности пористой подложки. Для повышения проницаемости селективного слоя в настоящее время активно разрабатываются композиционные мембраны с тонким селективным слоем.

В обзоре [9] подробно показано, что существенным фактором, влияющим на свойства композиционной мембраны, является межслойная структура ее полимерных слоев. Экспериментальные исследования и анализ газопереноса через

композиционные мембраны показали [10–11], что они не могут быть адекватно описаны в рамках известной модели “последовательных сопротивлений” [12], в которой поток газа через мембрану моделируется электрическим током, протекающим через два последовательно соединенных сопротивления r_1 и r_2 , моделирующих диффузионные сопротивления мембранных слоев мембраны (рис. 1б). Обнаруженные отклонения могут быть вызваны дополнительным сопротивлением, возникающим на границе двух мембранных слоев бислойной мембраны, величина которого может оказаться сравнимой и даже больше диффузионного сопротивления селективного слоя мембраны, которое заметно убывает с толщиной этого слоя.

Как известно, при теплопереносе через бислойный материал, состоящий из двух различных сред, на их границе возникает так называемое тепловое сопротивление [13–15] (впервые обнаруженное И.П. Капицей). В силу сходства процессов тепло- и массопереноса возможно допустить, что, подобно тепловому сопротивлению, при массопереносе через две различные среды на их границе также возникает сопротивление массопереносу. Отметим, что эффект теплового сопротивления в

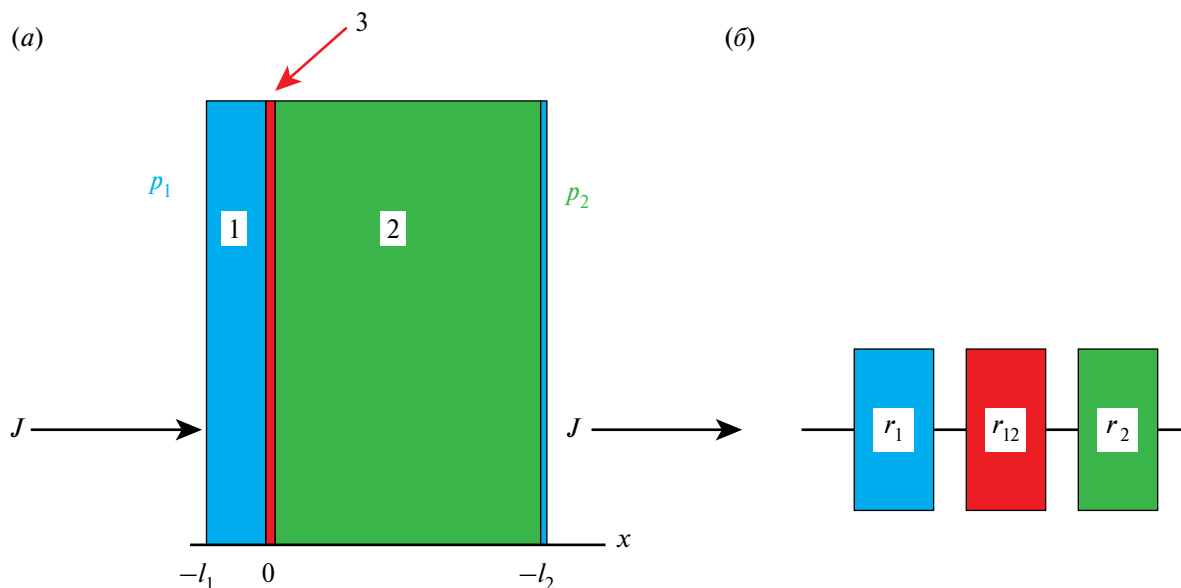


Рис. 1. *a* – схематическое изображение бислойной мембраны. 1 – селективный слой, 2 – промежуточный слой, 3 – граница между мембранными слоями. *b* – модель «последовательных сопротивлений» с учетом межслоевого сопротивления.

различных композиционных материалах продолжают интенсивно исследовать теоретически и экспериментально [16–17], в то время как межслойное сопротивление и его влияние на массоперенос через композиционную мембрану до настоящего времени не изучались.

В данной работе будем предполагать, что при газопереносе через бислойную мембрану на границе между селективным и промежуточным слоями возникает сопротивление, которое в дальнейшем мы будем называть межслойным сопротивлением и обозначать – r_{12} (рис. 1б). Заметим, что в рамках вышеуказанной модели «последовательных сопротивлений» данное сопротивление не учитывалось (т.е. $r_{12} = 0$).

Целью данной работы является разработка модели газопереноса через бислойную мембрану с учетом межслоевого сопротивления и оценка его влияния на проницаемость и селективность бислойной мембраны.

МОДЕЛЬ ГАЗОПЕРЕНОСА

В дальнейшем будем исследовать газоперенос через плоскую бислойную мембрану, состоящую из селективного непористого полимерного слоя – $i = 1$, контактирующего с газом при давлении – p_1 и промежуточного слоя из другого непористого полимера – $i = 2$, поверхность которого контактирует с газом при давлении – p_2 , причем $p_1 \gg p_2$ (рис. 1а).

Для простоты рассмотрения будем предполагать, что на межфазных границах мембраны (газ/

внешняя поверхность мембраны) перенос протекает значительно быстрее, чем диффузия в слоях мембраны и на границе контакта этих слоев. Тогда на межфазных границах устанавливается термодинамическое равновесие, и из равенства химических потенциалов на них следует:

$$\varphi_{0g}(p, T) + k_B T \ln(p_i) = \varphi_{0i}(p, T) + k_B T \ln(c_i(x_i)), \quad (1)$$

где $i = 1, 2$ индекс мембранных слоев, $\varphi_{0g}(p, T)$, $\varphi_{0i}(p, T)$ – стандартные химические потенциалы газа и мембранных слоев при нормальных условиях, p, T, c – давление, абсолютная температура, концентрация газа в мембране соответственно, $x_1 = -l_1$, $x_2 = l_2$, k_B – постоянная Больцмана.

Отсюда из (1) получим, что на внешних границах выполняются следующие соотношения:

$$c_1(-l_1) = K_{1g} p_1, \quad c_2(l_2) = K_{2g} p_2, \quad (2)$$

где $K_{1g} = \frac{e^{\varphi_{0g}/k_B T}}{e^{\varphi_{01}/k_B T}}$, $K_{2g} = \frac{e^{\varphi_{0g}/k_B T}}{e^{\varphi_{02}/k_B T}}$ – коэффициенты растворимости (Генри) в мембранных слоях, $K_g = e^{\varphi_{0g}/k_B T}$.

Будем полагать, что граница между мембранными слоями бислойной мембраны представляет гладкую поверхность бесконечно малой толщины, а скорость газопереноса через нее определяется конечными скоростями адсорбции и десорбции (рис. 2).

Тогда массоперенос газа через данную границу описывается уравнениями вида:

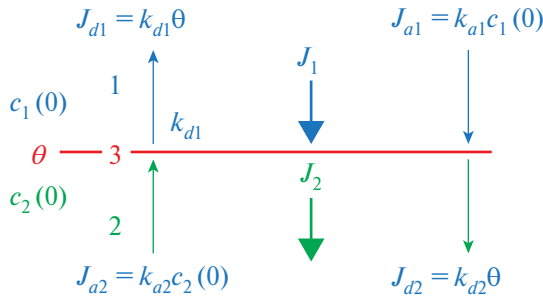


Рис. 2. Механизм возникновения межслоевого сопротивления на границе двух мембранных слоев. 1 – селективный слой, 2 – промежуточный слой, 3 – граница между мембранными слоями.

$$J_{a1} - J_{d1} = k_{a1}c_1(0) - k_{d1}\theta = J_1, \quad (3)$$

$$-J_{a2} + J_{d2} = -k_{a2}c_2(0) + k_{d2}\theta = J_2, \quad (4)$$

$$J_1 = D_1 \frac{c_1(-l_1) - c_1(0)}{l_1}, \quad (5)$$

$$J_2 = D_2 \frac{c_2(0) - c_2(l_2)}{l_2}, \quad (6)$$

где k_{ai}, k_{di} – коэффициенты адсорбции и десорбции i -го слоя на границе мембранных слоев, θ – концентрация газа на границе между слоями, $c_1(0)$ и $c_2(0)$ – концентрация газа вблизи границы между слоями в 1-м и 2-м мембранных слоях соответственно, J_i – диффузионный поток через i -й мембранный слой, l_i – толщина i -го слоя, D_i – коэффициент диффузии газа в i -м слое, $l = l_1 + l_2$ – толщина бислойной мембраны, $c_1(-l_1)$ и $c_2(l_2)$ – концентрации газа на внешних границах 1-го и 2-го слоя, $J_{ai} = k_{ai}c_i(0)$ и $J_{di} = k_{di}\theta$ – адсорбционные и десорбционные потоки соответственно.

Поделив уравнения (3)–(4) соответственно на k_{d1} и k_{d2} , получим:

$$K_1c_1(0) - \theta = \frac{J_1}{k_{d1}}, \quad (7)$$

$$-K_2c_2(0) + \theta = \frac{J_2}{k_{d2}}, \quad (8)$$

где $K_i = \frac{k_{ai}}{k_{di}}$.

Сложив уравнения (7)–(8), с учетом непрерывности диффузионных потоков ($J_1 = J_2 = J$) получим:

$$K_1c_1(0) - K_2c_2(0) = J \left(\frac{1}{k_{d1}} + \frac{1}{k_{d2}} \right), \quad (9)$$

где J – диффузионный поток через бислойную мембрану.

Заметим, что при одинаковом давлении на внешних границах мембраны (т.е. $p_1 = p_2 = p$)

поток через мембрану равен нулю – $J = 0$ и на границе мембранных слоев устанавливается термодинамическое равновесие, т.е. равенство химических потенциалов:

$$\varphi_{01}(p, T) + k_B T \ln(c_1(0)) = \varphi_{02}(p, T) + k_B T \ln(c_2(0)) \quad (10)$$

Из соотношения (10) с учетом (1) следует, что на границе двух слоев возникает скачок концентрации:

$$c_1(0)e^{\varphi_{01}/k_B T} = c_2(0)e^{\varphi_{02}/k_B T}. \quad (11)$$

Соответственно, из (9) следует, что на границе мембранных слоев в условии равновесия выполняется следующее соотношение:

$$K_1c_1(0) = K_2c_2(0). \quad (12)$$

Из сравнения (11) и (12) следует, что $K_1 = e^{\varphi_{01}/k_B T}$,

$$K_2 = e^{\varphi_{02}/k_B T} \text{ и } K_{1g} = \frac{K_g}{K_1}, \quad K_{2g} = \frac{K_g}{K_2}.$$

Соотношения (5)–(6) с учетом (12) запишем в виде:

$$\frac{K_g}{K_1} p_1 - c_1(0) = \frac{J_1 l_1}{D_1}, \quad (13)$$

$$c_2(0) - \frac{K_g}{K_2} p_2 = \frac{J_2 l_2}{D_2}. \quad (14)$$

Умножив уравнение (13) на K_1 , а (14) на K_2 , и их сложив, получим с учетом непрерывности потока ($J_1 = J_2 = J$).

$$J \left(\frac{l_1 K_1}{D_1} + \frac{K_2 l_2}{D_2} \right) = K_g (p_1 - p_2) - (K_1 c_1(0) - K_2 c_2(0)). \quad (15)$$

С учетом (9) перепишем (15) в виде

$$J \left(\frac{l_1 K_1}{D_1} + \frac{K_2 l_2}{D_2} + \left(\frac{1}{k_{d1}} + \frac{1}{k_{d2}} \right) \right) = K_g (p_1 - p_2) \quad (16)$$

С учетом найденных ранее соотношений:

$$K_{1g} = \frac{K_g}{K_1}, \quad K_{2g} = \frac{K_g}{K_2}, \text{ поделив обе части (16) на } K_1, \text{ получим:}$$

$$J \left(\frac{l_1}{D_1 K_{g1}} + \frac{l_2}{D_2 K_{g2}} + \left(\frac{1}{k_{a1} K_{g1}} + \frac{1}{k_{a2} K_{g2}} \right) \right) = (p_1 - p_2), \quad (17)$$

где $P_i = D_i K_{gi}$ – коэффициент проницаемости i -го слоя, $k_{gai} = k_{ai} K_{gi}$ – эффективные коэффициенты кинетики адсорбции в i -м слое.

Учтем, что

$$J = \frac{P(p_1 - p_2)}{l}, \quad (18)$$

где P – коэффициент проницаемости бислойной мембраны.

Из (18) с учетом (17) находим:

$$\frac{P}{l} = \left(\frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2} + \frac{1}{k_{ea1}} + \frac{1}{k_{ea2}} \right)^{-1}. \quad (19)$$

Перепишем (19) в следующем виде

$$R = \frac{l}{P} = \frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2} + \frac{1}{k_{ea1}} + \frac{1}{k_{ea2}} = r_1 + r_2 + r_{12}, \quad (20)$$

где R – коэффициент сопротивления газопереносу через бислойную мембрану, $r_i = \frac{l_i}{P_i}$ – диффузионное сопротивление в i -м слое, $r_{12} = \frac{1}{k_{ea1}} + \frac{1}{k_{ea2}}$ – межслойное сопротивление газопереносу через бислойную мембрану.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из (20) следует, что на границе между двумя мембранными слоями может возникать межслойное сопротивление газопереносу, обусловленное конечной скоростью кинетики адсорбции на границе мембранных слоев.

Заметим, что в случае, когда межслойное сопротивление незначительно по сравнению с диффузионными сопротивлениями мембранных слоев (т.е. $r_1 + r_2 > r_{12}$), из (20) следует известное выражение для проницаемости бислойной мембраны:

$$\frac{P}{l} \approx \left(\frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2} \right)^{-1}. \quad (21)$$

Следует отметить, что поскольку коэффициент проницаемости промежуточного слоя заметно превосходит коэффициент проницаемости селективного слоя ($P_2 \gg P_1$), то, несмотря на малость толщины селективного слоя, часто диффузионное сопротивление промежуточного слоя заметно меньше активного слоя (т.е. $\frac{l_2}{P_2} \ll \frac{l_1}{P_1}$). В этом случае соотношение (20) принимает вид

$$R = \frac{l}{P} \approx \frac{l_1}{P_1} + \frac{1}{k_{ea1}} + \frac{1}{k_{ea2}} = r_1 + r_{12}. \quad (22)$$

Из (22) следует, что сопротивление бислойной мембраны линейно зависит от толщины селективного слоя. В этом случае из экспериментальных данных по проницаемости бислойной мембраны с различными толщинами селективного слоя возможно оценить межслойное сопротивление (рис. 3). Следует также отметить, что на сопротивление мембраны влияют кинетические и термодинамические параметры подложки, так как

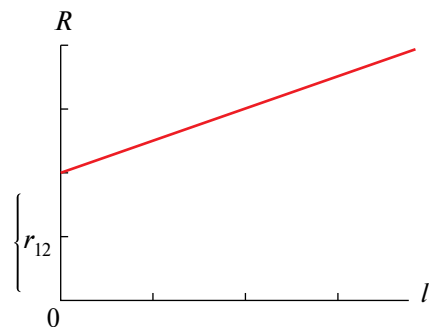


Рис. 3. Зависимость сопротивления бислойной мембраны от толщины селективного слоя в случае, когда диффузионное сопротивление промежуточного слоя существенно меньше сопротивления селективного слоя ($\frac{l_2}{P_2} \ll \frac{l_1}{P_1}$).

межслойное сопротивление зависит от ее характеристик (k_{a2} и K_{g2}). Так, с ростом коэффициента растворимости газа в промежуточном слое K_{g2} сопротивление мембраны уменьшается.

В случае, когда межслойное сопротивление заметно больше диффузионных сопротивлений слоев мембраны (т.е. $r_1 + r_2 < r_{12}$), проницаемость бислойной мембраны описывается следующим выражением:

$$\frac{P}{l} \approx \left(\frac{1}{k_{ea1}} + \frac{1}{k_{ea2}} \right)^{-1}. \quad (23)$$

В этом случае сопротивление мембраны не зависит от толщины селективного слоя, а ее величина определяется величинами коэффициентов кинетики адсорбции (т.е. k_{ai}) газа и растворимости газа в мембранных слоях (т.е. K_{gi}), и чем они больше, тем меньше межслойное сопротивление.

Рассмотрим влияние межслойного сопротивления на селективность газоразделения. С учетом (19) идеальный коэффициент разделения двух газов – A и B – $\hat{\alpha}_{AB}$ описывается следующим выражением:

$$\hat{\alpha}_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{\frac{l_1}{P_{1B}} + \frac{l_2}{P_{2B}} + \frac{1}{k_{e1B}} + \frac{1}{k_{e2B}}}{\frac{l_1}{P_{1A}} + \frac{l_2}{P_{2A}} + \frac{1}{k_{e1A}} + \frac{1}{k_{e2A}}}, \quad (24)$$

где P_{1A} , P_{1B} и P_A , P_B – проницаемости газов A и B в селективном слое и в бислойной мембране.

В случае, когда диффузионные сопротивления промежуточного слоя для газов A и B малы по сравнению с соответствующими диффузионными сопротивлениями селективного слоя и межслойными сопротивлениями для обоих газов (т.е. $\frac{l_2}{P_{2j}} \ll \frac{l_1}{P_{1j}} + \frac{1}{k_{e1j}} + \frac{1}{k_{e2j}}$, $j = A, B$) получим:

$$\hat{\alpha}_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \approx \alpha_{AB} \frac{(1 + x_B)}{(1 + x_A)}, \quad (25)$$

где $x_A = \frac{r_{12A}}{r_{1A}}$, $x_B = \frac{r_{12B}}{r_{1B}}$, $\alpha_{AB} = \frac{P_{1A}}{P_{1B}}$ – идеальный коэффициент селективности двух газов без учета межслоевого сопротивления, r_{12A} , r_{12B} и r_{1A} , r_{1B} – межслойные и диффузионные сопротивления в селективном слое газов А и В соответственно.

Из (25) следует, что межслойное сопротивление может заметно влиять на селективность процесса разделения, причем она тем больше, чем больше межслойное сопротивление газа В и меньше соответствующее сопротивление газа А (рис. 4).

С учетом (20) запишем (25) в следующем виде

$$\hat{\alpha}_{AB} \approx \frac{D_{1A} K_{g1A} \left(1 + \frac{D_{1B}}{l_1} \left(\frac{1}{k_{a1B}} + \frac{1}{k_{a2B}} \frac{K_{g1B}}{K_{g2B}} \right) \right)}{D_{1B} K_{g1B} \left(1 + \frac{D_{1A}}{l_1} \left(\frac{1}{k_{a1A}} + \frac{1}{k_{a2A}} \frac{K_{g1A}}{K_{g2A}} \right) \right)}. \quad (26)$$

Из (26) следует, что на селективность газоразделения влияют характеристики промежуточного слоя. Так, селективность газоразделения тем больше, чем меньше коэффициент растворимости газа В и больше коэффициент растворимости газа А в промежуточном слое мембраны. Кроме того, селективность газоразделения зависит от толщины селективного слоя.

В случае, если межслоевые сопротивления двух газов заметно превосходят их диффузионные сопротивления ($x_A \gg 1$ и $x_B \gg 1$), то

$$\hat{\alpha}_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \approx \frac{r_{12B}}{r_{12A}}. \quad (27)$$

Как видно из (27), селективность газоразделения не зависит от толщины селективного слоя, и оно тем больше, чем больше межслоевое сопротивление газа В и меньше соответствующее сопротивление газа А.

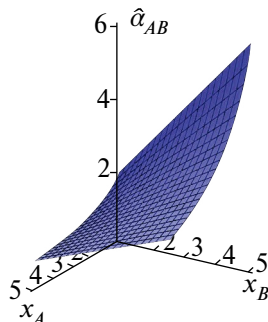


Рис. 4. Зависимость идеального коэффициента селективности бислойной мембраны от межслойных сопротивлений газов А и В.

В случае многослойной мембраны аналогичным образом можно показать, что ее общее сопротивление имеет вид

$$R = \frac{l}{p} = R_D + R_C = \sum_{j=1}^n r_j + \sum_{j=1}^{n-1} r_{j,j+1}, \quad (28)$$

где R – общее сопротивление массопереносу через многослойную мембрану, $R_D = r_1 + r_2 + \dots + r_n$ – диффузионное сопротивление многослойной мембраны, n – число мембранных слоев, $r_j = \frac{l_j}{P_j}$ – диффузионное сопротивление j -го слоя, l_j и P_j – толщина и проницаемость j -го слоя, $R_C = r_{12} + r_{23} + \dots + r_{(n-1)n}$, R_C – межслойное сопротивление многослойной мембраны, $r_{j-1,j} = \frac{1}{k_{eaj-1}} + \frac{1}{k_{eaj}}$ – межслойное сопротивление между мембранными слоями $j-1$ и j .

Отметим, что полученное выражение (28) представляет обобщение известного уравнения газопереноса через композиционную мембрану [12], в котором в качестве дополнительного сопротивления току выступает межслоевое сопротивление, аналогичное контактному сопротивлению, возникающему на границе двух различных сред при протекании электрического тока [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для корректного описания массопереноса через бислойную мембрану с малой толщиной селективного слоя следует учитывать влияние межслоевого сопротивления на газоперенос через мембрану. Получено аналитическое выражение проницаемости бислойной мембраны с учетом данного сопротивления, которое является обобщением известного уравнения модели “последовательных сопротивлений”. Показано, что межслоевое сопротивление может заметно влиять на проницаемость и селективность газопереноса через бислойную мембрану. Установлено, что даже в случае малого диффузионного сопротивления газопереносу промежуточного слоя мембраны, его сорбционные и кинетические параметры влияют на проницаемость и селективность мембраны.

Полученные результаты работы могут быть применены для описания массопереноса через композиционные мембраны, используемые не только в газоразделении, но и других мембранных процессах.

Автор благодарит профессора Волкова В.В. за ценные замечания.

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. Verry M.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. P. 101–141.
6. Selyanchyn R., Ariyoshi M., Fujikawa S. // Membranes. 2018. V. 8. P. 121.
7. Ma C., Wang M., Wang Z., Gao M., Wang J. // Journal of CO₂ Utilization. 2020. V. 42. 101296.
8. Ming Y., Foster A.B., Alshurafa M., Luque-Alled J.M., Gorgojo P., Kentish S.E., Scholes C. A., Budd P. M. // J. Membr. Sci. 2019. V. 679. N5. P. 121697.
9. Zhao J., Hea G., Liua G., Pana F., Wua H., Jinc W., Jianga Z. // Progress in Polymer Sci. 2018. V. 80. P. 125.
10. Borisov I., Bakhtin D., Luque-Alled J.M., Rybakova A., Makarova V., Foster A.B., Harrison W.J., Volkov V., Polevaya V., Gorgojo P., Prestat E., Budd P.M., Volkov A. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 6417.
11. Jiang L.Y., Song Z.W. // J. Polym. Res. 2011. V. 18. P. 2505.
12. Henis J.M.S., Tripodi M.K. // J. Membr. Sci. 1981. V. 8. P. 233.
13. Dettori R., Melis C., Cartoixa X., Rurali R., Colombo L. // Advances in Physics: X. 2016. V. 1. N2. P. 246.
14. Chen J., Xu X., Zhou J., Li B. // Rev. Mod. Phys. 2022. V. 94. 025002
15. Weng C., Li J., Lai J., Liu J., Wang H. // Polymers. 2020. V. 12. № 10. P. 2409.
16. Ma D., Yuheng Xing Y., Zhang L. // J. Phys. Cond. Matter. 2022. V. 35. № 5. 053001.
17. Li X., Park W., Wang Y., Chen Y., Ruan X. // J. Appl. Phys. 2019. V. 125, 045302.
18. Persson B.N.J. // Tribology Letters. 2022. V. 70. № 3. P. 88.

Interlayer Resistance of Bilayer Membrane to Gas Permeation

V. V. Ugrozov^{1, *}¹Financial University under the Government of the Russian Federation, Leningradsky pr., 49., Moscow, 125993 Russia

*e-mail: vugr@rambler.ru

To describe gas transfer through a bilayer membrane with a thin selective layer on the surface of a highly permeable gutter layer, it was first proposed to take into account the interlayer resistance arising at the boundary of this membrane layers and a model of gas transfer through a bilayer membrane was developed. An analytical expressions for permeability and selectivity of such a membrane taking into account this resistance is obtained. It is shown that the interlayer resistance can noticeably affect the transport characteristics of the membrane. It is found that even in the case of small diffusion resistance to gas permeation of the gutter layer, its sorption and kinetic parameters influence the permeability and selectivity of the membrane as a whole.

Keywords: bilayer membrane, gutter layer, gas transfer, diffusion, adsorption kinetics, selectivity