

膜被增塑化时的气体渗透*

庄震万 曾颖群 时 钧

(南京化工学院化工系, 南京, 210009)

摘 要

二氧化碳通过醋酸纤维素膜的渗透系数, 会随气体压力的增加而增大, 这种异常行为是由于二氧化碳使膜产生增塑作用的结果, 渗透系数的这样一种压力相关性使得含二氧化碳的混合气体的渗透行为变得更加复杂, 普通的双重吸附模型不能解释这一现象. 本文提出了一个新的修正双重吸附模型, 它考虑了膜的增塑化, 可以说明渗透系数的这种压力相关性, 并为实验结果所验证.

关键词 气体渗透、模型、增塑作用

醋酸纤维素膜可广泛用于气体分离和净化工艺过程中. 在常温下, 醋酸纤维素膜是一种典型的玻璃态膜, 从许多研究者的工作及本文实验工作可以看到, 当把它用于含有凝聚性气体二氧化碳的气体分离时, 膜会被增塑化, 其明显特征是, 二氧化碳的渗透系数随其分压差的增加而增大. 普通的双重吸附模型不能解释这一现象, 按照这些模型, 渗透系数是随压差的增加而减小或与压力无关的.

不久前, Lee 等人^[1]提出了一个修正双重吸附模型来说明二氧化碳对醋酸纤维素膜的这种增塑作用, 但是当用纯气体实验数据拟合得到的模型参数来推算二元混合气体的渗透时, 其理论值偏离实验值很大, 因此该模型只能用混合气体的实验数据来对模型进行拟合, 这就使模型的预测功能大为减弱. Donohue 等人^[2]应用聚合物活度系数模型, 借助 Flory 理论来研究在增塑化情况下的气体渗透行为, 但也不能用纯气体的数据来推算混合气体的渗透, 且模型复杂, 难于将其推广到三元或三元以上的混合气体-膜体系. 试图说明增塑作用的其它文献模型^{[3][4]}也存在类似的问题.

本文通过引入反映增塑作用的适当浓度表达, 建立一个新的修正双重吸附模型来说明醋酸纤维素膜被增塑化时的气体渗透行为.

模 型 的 建 立

1. 吸附和扩散

按照双重吸附理论, 气体在玻璃态膜中的总浓度由两部分组成,

* 1992 年 5 月 8 日收到; 国家自然科学基金资助课题

$$C_i = C_{Di} + C_{Hi} \quad (1)$$

其中之溶解浓度 C_{Di} 和吸附浓度 C_{Hi} 分别为

$$C_{Di} = k_{Di} p_i \quad (2)$$

$$C_{Hi} = \frac{C'_H b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j p_j} \quad (3)$$

其中下标 i 及 j 表示气体组分 i 及 j , k_D 为溶解度常数, P 为气体压力, C'_H 为饱和吸附浓度, b 为 Langmuir 亲和力常数. 根据 Fick 定律, 气体在膜中的扩散通量为

$$J_i = -D_{Di} \frac{\partial C_{Di}}{\partial x} - D_{Hi} \frac{\partial C_{Hi}}{\partial x} \quad (4)$$

其中 D_D 和 D_H 分别为溶解气体和吸附气体的扩散系数. 当膜被气体增塑化时, 膜的增塑作用对 D_D 和 D_H 的影响可以是不同的, 并可能随渗透浓度而变化. Lee 等人^[1] 提出了一个与总浓度相联系的有效扩散系数来表达扩散通量,

$$J_i = -D_{eff,i} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (5)$$

有效扩散系数 D_{eff} 包含了固有扩散系数 (D_D 与 D_H) 以及溶解和吸附系数 (k_D , b , C'_H) 等的综合影响. Lee 等人还进一步假定 $D_{eff,i}$ 为混合气体总浓度的函数, 各个组分对 $D_{eff,i}$ 的影响不仅独立, 而且可以按以下指数关系式加和,

$$D_{eff,i} = D_i^0 \exp \left(\sum_{j=1}^n \beta_j C_j \right) \quad (6)$$

其中 D^0 是表示浓度趋于零时的扩散系数, β 是模型参数. 基于上述关系式得到的渗透系数表达式, 当用来推算二元混合气体的渗透系数时, 需要用该二元混合气体的渗透实验数据来拟合模型参数^[1], 若采用由纯气体的渗透实验数据拟合得到的模型参数来预测混合气体的渗透系数, 则预测值偏离实验值很大 (见图 1、2 和 3). 这说明上述关系式未能正确反映增塑作用的影响.

二氧化碳对醋酸纤维素膜产生增塑作用, 是因为二氧化碳分子与膜中的羟基发生较强的相互作用, 使气体在膜中的溶解度增加, 这与水蒸气对膜产生的增塑效应相类似, 后者是因为水蒸气与膜中的亲水性基团发生相互作用而使其在膜中的溶解度增加^[5]. 因此, 在浓度模型中应能表达膜-气体间具有较强的相互作用, 故可引用类似于水蒸气增塑作用的下述气体浓度表达,

对纯气体:

$$\text{凝聚性气体: } C = k_D \exp(\alpha C) p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (7)$$

$$\text{非凝聚性气体: } C = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (8)$$

对混合气体:

$$\text{凝聚性气体组分 } i: C_i = k_D \exp(\alpha C_i) p_i + \frac{C'_H b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j p_j} \quad (9)$$

$$\text{非凝聚性气体组分 } j: C_j = k_D p_j + \frac{C'_H b_j p_j}{1 + \sum_{j=1}^n b_j p_j} \quad (10)$$

其中 α 是模型参数. 确定了不同气体的浓度表达后, 再按照包含了综合影响的式(6)来得到混合气体的有效扩散系数, 这时式(6)中的浓度 C_j 按照气体种类的不同分别采用式(9)或(10)来计算.

2. 渗透系数

稳态时, 各组分在膜中的扩散通量是不变的, 于是由式(5)及(6)可知 dC_j/dC_i 不变. 若假定各组分在膜中的浓度分布呈接近于线性规律变化时, 则 C_j/C_i 在膜中可近似视为不变^[1]. 由式(5)积分得

$$J_{is} = \frac{D_i^0 C_i^h}{\delta \left(\sum_{j=1}^n \beta_j C_j^h \right)} \left[\exp \left(\sum_{j=1}^n \beta_j C_j \right) \right]_{p^l}^{p^h} \quad (11)$$

其中下标 s 表示稳态时, 上标 h 代表高压侧, l 代表低压侧, δ 是膜厚度. 根据渗透系数的定义 $P_i = J_{is}/(p_i^h - p_i^l)$, 则将式(7)至(11)代入后可得以下各关系式.

对纯气体:

$$\text{凝聚性气体 CO}_2: P = \frac{D^0/\delta}{\beta(p^h - p^l)} \left\{ \exp \left[\beta \left(k_D \exp(\alpha C) p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \right) \right] \right\}_{p^l}^{p^h} \quad (12)$$

$$\text{非凝聚性气体: } P = \frac{D^0/\delta}{\beta(p^h - p^l)} \left\{ \exp \left[\beta \left(k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \right) \right] \right\}_{p^l}^{p^h} \quad (13)$$

式(12)中的 C 则由以下关系式确定,

$$C = k_D \exp(\alpha C) p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (14)$$

对于含 CO_2 的二元混合气体:

凝聚性气体 CO_2 (组分 1):

$$P_1 = \frac{D_1^0/\delta}{\left(\beta_1 + \beta_2 \frac{C_2^h}{C_1^h} \right) (p_1^h - p_1^l)} \left\{ \exp \left[\left(\beta_1 + \beta_2 \frac{C_2}{C_1} \right) \left(k_{D1} \exp(\alpha C_1) p_1 + \frac{C'_H b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \right) \right] \right\}_{p_1^l}^{p_1^h} \quad (15)$$

非凝聚性气体 (组分 2):

$$P_2 = \frac{D_2^0/\delta}{\left(\beta_1 \frac{C_1^h}{C_2^h} + \beta_2\right)(p_2^h - p_2^l)} \left\{ \exp \left[\left(\frac{\beta_1 C_1}{C_2} + \beta_2 \right) \left(k_{D2} p_2 + \frac{C_{H2}' b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \right) \right] \right\}_{pl}^{ph} \quad (16)$$

式中的 C_1 及 C_2 则由以下关系式确定,

$$C_1 = k_{D1} \exp(\alpha C_1) p_1 + \frac{C_{H1}' b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (17)$$

$$C_2 = k_{D2} p_2 + \frac{C_{H2}' b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (18)$$

对于含 CO_2 的三元混合气体:

凝聚性气体 CO_2 (组分 1):

$$P_1 = \frac{D_1^0/\delta}{\left(\beta_1 + \beta_2 \frac{C_2^h}{C_1^h} + \beta_3 \frac{C_3^h}{C_1^h}\right)(p_1^h - p_1^l)} \left\{ \exp \left[\left(\beta_1 + \beta_2 \frac{C_2}{C_1} + \beta_3 \frac{C_3}{C_1} \right) \left(k_{D1} \exp(\alpha C_1) p_1 + \frac{C_{H1}' b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2 + b_3 p_3} \right) \right] \right\}_{pl}^{ph} \quad (19)$$

非凝聚性气体 (组分 2):

$$P_2 = \frac{D_2^0/\delta}{\left(\beta_1 \frac{C_1^h}{C_2^h} + \beta_2 + \beta_3 \frac{C_3^h}{C_2^h}\right)(p_2^h - p_2^l)} \left\{ \exp \left[\left(\beta_1 \frac{C_1}{C_2} + \beta_2 + \beta_3 \frac{C_3}{C_2} \right) \left(k_{D2} p_2 + \frac{C_{H2}' b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2 + b_3 p_3} \right) \right] \right\}_{pl}^{ph} \quad (20)$$

非凝聚性气体 (组分 3):

$$P_3 = \frac{D_3^0/\delta}{\left(\beta_1 \frac{C_1^h}{C_3^h} + \beta_2 \frac{C_2^h}{C_3^h} + \beta_3\right)(p_3^h - p_3^l)} \left\{ \exp \left[\left(\beta_1 \frac{C_1}{C_3} + \beta_2 \frac{C_2}{C_3} + \beta_3 \right) \left(k_{D3} p_3 + \frac{C_{H3}' b_3 p_3}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2 + b_3 p_3} \right) \right] \right\}_{pl}^{ph} \quad (21)$$

式中的 C_1 、 C_2 及 C_3 由以下关系式确定,

$$C_1=k_{D1}\exp(\alpha C_1)p_1+\frac{C'_Hb_1p_1}{1+b_1p_1+b_2p_2+b_3p_3}\tag{22}$$

$$C_2=k_{D2}p_2+\frac{C'_Hb_2p_2}{1+b_1p_1+b_2p_2+b_3p_3}\tag{23}$$

$$C_3=k_{D3}p_3+\frac{C'_Hb_3p_3}{1+b_1p_1+b_2p_2+b_3p_3}\tag{24}$$

以上模型关系式也不难推广到三元以上的混合气体-膜体系。

实 验 验 证

为了克服普通迭代方法的速度慢或出现假收敛等缺点，采用 Marquardt 方法^[6]对纯气体渗透系数的实验数据进行拟合，求得各气体组分的模型参数。将这些参数代入以上模型的各个表达式，便可推算出纯气体以及二元或三元混合气体各组分的渗透系数。

1. 与文献实验数据及文献模型的比较

为与文献 [1] 的结果进行比较，可根据文献 [1] 的纯气体渗透系数求得本文模型参

Tab.1 Model parameter values (based on the experimental data of pure gases in reference [1])*

参 数	CO ₂	CH ₄
k_D	1.551×10^{-5} (1.43×10^{-2})	1.51×10^{-3} (1.51×10^{-3})
b	4.96×10^{-4} (1.32×10^{-3})	2.22×10^{-4} (2.22×10^{-4})
C'_H	105.97 (37.29)	37.00 (37.00)
D^0/δ	4.42×10^{-4} (4.42×10^{-4})	1.12×10^{-4} (1.12×10^{-4})
β	7.72×10^{-2} (7.72×10^{-2})	7.01×10^{-2} (7.01×10^{-2})
α	0.08236	—

* The values without brackets are obtained from this study, and the values in brackets are quoted from [1]

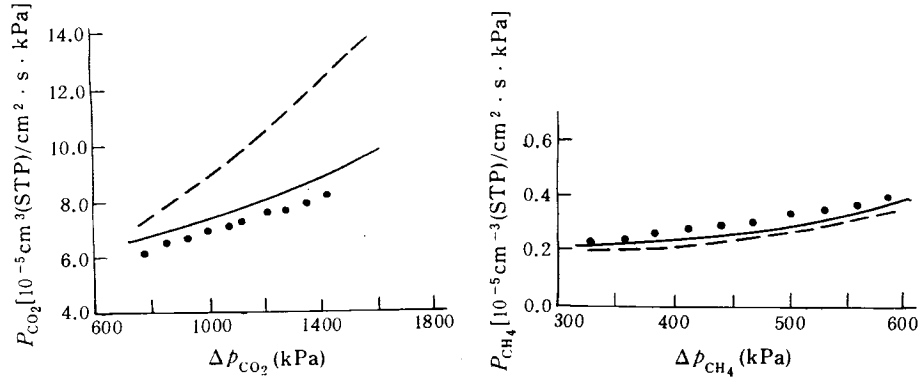


Fig.1 Comparison of calculated and experimental permeabilities. Permeate side total pressure is kept constant at 1.01×10^5 Pa, operating temperature is 23 °C — This study, ... [1], ● experimental; CO₂-CH₄ mol% in feed: 70.6—29.4

数, 所得结果如表 1 所示. 当用表 1 的参数值来推算二元混合气体各组分的渗透系数时, 得到图 1 及 2 所示结果. 从图中可以明显看到, 本文模型理论值与实验值吻合良好, 显著优于文献模型, 文献模型理论值偏离实验值很大, 这也就是文献 [1] 只能用混合气体渗透系数实验数据来得到相应的模型参数的原因.

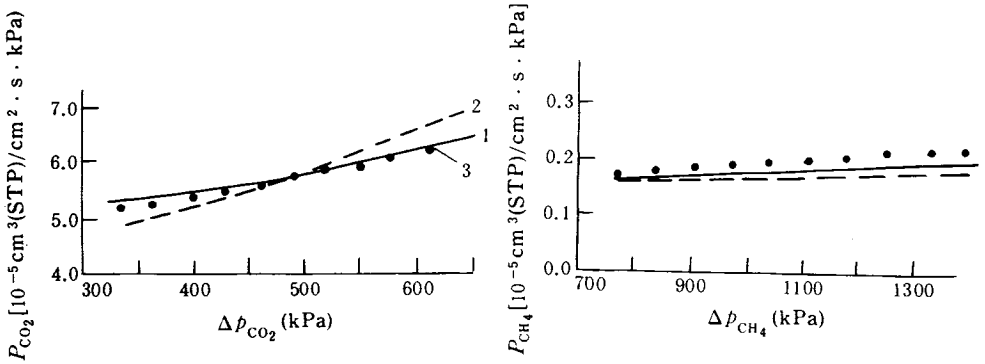


Fig.2 Comparison of calculated and experimental permeabilities. Permeate side total pressure is kept constant at 1.01×10^5 Pa, operating temperature is 23°C —This study, ... [1], ● experimental; $\text{CO}_2\text{--CH}_4$ mol% in feed: 30.6—69.4

2. 与本文实验数据及文献模型的比较

笔者曾进行了含 CO_2 气体在醋酸纤维素膜中的渗透实验, 由于与文献 [1] 的膜在结构和制备上的差异, 其实际渗透性能不一样, 所以模型参数值不应相同. 表2 是根据本文纯气体实验数据拟合得到的模型参数值. 图 3、4 及图 5 是模型理论值与实验值的比较. 从图中可见, 本文模型理论值与实验值吻合良好, 而文献模型^[1]的理论值则与实验值吻合不佳. 此外, 本文模型不仅能够描述发生增塑作用的含 CO_2 的二元混合气体的渗透行为, 也可以描述含 CO_2 的三元混合气体的渗透行为, 可参见图 4 及图 5. 从图中还可以看到, 渗透系数随压差的增加而增大, 混合气中二氧化碳的渗透系数, 在相同的分压差下均比纯二氧化碳的渗透系数低, 且随混合气中 CH_4 含量或 N_2 含量的增大 (或 CO_2 含量的降低) 而减小, 易透组分 CO_2 会加快难透组分 CH_4 或 N_2 的渗透速率. 这种特殊现象不能为普通的双重吸附模型所解释. Lee 等人^[1] 的修正双重吸附模型虽

Tab.2 Model parameter values (based on the experimental data of pure gas in this study)*

参 数	CO_2	CH_4	N_2
k_D	0.839×10^{-2} (2.934×10^{-2})	2.07×10^{-3} (2.07×10^{-3})	2.01×10^{-3} (2.01×10^{-3})
b	9.55×10^{-4} (9.395×10^{-4})	2.33×10^{-4} (2.33×10^{-4})	2.39×10^{-4} (2.39×10^{-4})
C'_H	81.10 (31.01)	36.63 (36.63)	32.28 (32.28)
D^0/δ	3.83×10^{-5} (3.83×10^{-5})	1.50×10^{-3} (1.50×10^{-3})	6.79×10^{-5} (6.79×10^{-5})
β	4.32×10^{-2} (4.32×10^{-2})	4.56×10^{-2} (4.56×10^{-2})	4.47×10^{-2} (4.47×10^{-2})
α	0.629×10^{-2}	—	—

* The values without brackets are obtained from this study, and the values in brackets are obtained from the mathematical model developed in reference [1]

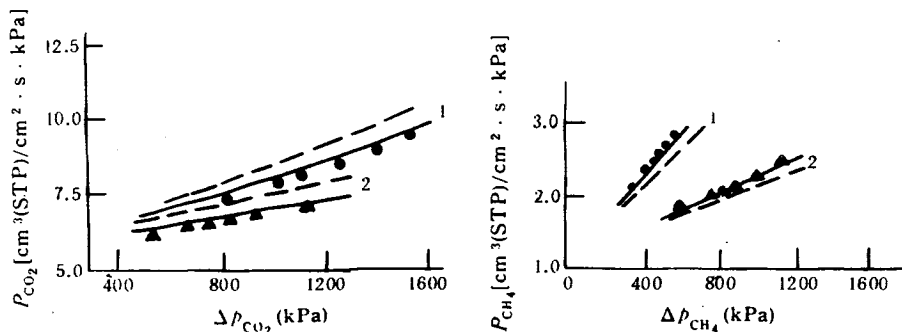


Fig.3 Comparison of calculated and experimental permeabilities. Permeate side total pressure is kept constant at 1.01×10^5 Pa, operating temperature is 20°C . Symbols are experimental data
— This study, ... [1]: CO_2 - CH_4 mol% in feed: 1, 74—26; 2, 49—51

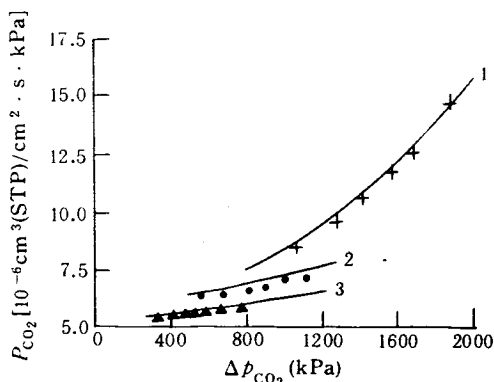


Fig.4 Permeabilities of CO_2 in ternary mixture as a function of partial pressure difference of CO_2 across the membrane. Symbols are experimental data, and curves are calculated values. Permeate side total pressure is kept constant at 1.01×10^5 Pa, operating temperature is 20°C , CO_2 - CH_4 - N_2 mol% in feed: 1: pure CO_2 , 2: 55—27—18, 3: 28—27—45

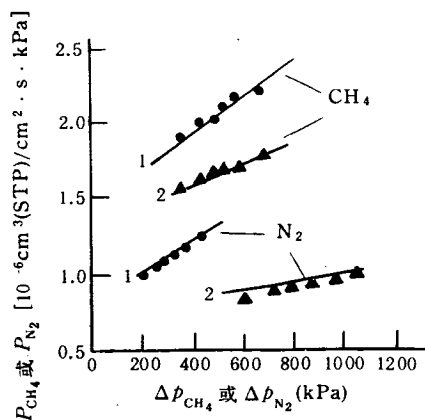


Fig.5 Permeabilities of CH_4 and N_2 in ternary mixture as functions of partial pressure differences of CH_4 and N_2 across the membrane. Symbols are experimental data, and curves are calculated values. Permeate side total pressure is kept constant at 1.01×10^5 Pa, operating temperature is 20°C , CO_2 - CH_4 - N_2 mol% in feed: 1: 55—27—18, 2: 28—27—45

然能够对此做出部分解释,但却不能用由纯气体渗透实验数据得到的模型参数来预测混合气体的渗透行为,而必须基于相应的混合气体渗透实验数据来得到这种模型参数,但这样一来,模型的预测功能便大为减弱,且在某种程度上失去了实际意义.其它文献模型也存在类似的缺点.本文模型能够正确反映 CO_2 对醋酸纤维素膜的增塑作用,可以只用纯气体渗透实验数据得到的模型参数来正确预测混合气体的渗透行为,因而具有较强的预测功能,预测方法也因此简化了,理论值与实验值吻合良好.

参 考 文 献

- [1] Lee S. Y., Minhas B. S., Donohue M. D., *AIChE Symp. Ser.*, **1988**, 84 (261), 93
- [2] Donohue M. D., Minhas B. S., Lee S. Y., *J. Membrane Sci.*, **1989**, 42, 197
- [3] Fujita H., *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **1961**, 3, 1
- [4] Kreituss A., Frisch H. L., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1981**, 18, 889
- [5] Mauze G. R., Stern S. A., *J. Membrane Sci.*, **1982**, 12, 51
- [6] 席少霖, 赵凤治, 最优化计算方法, 上海科学技术出版社, **1983**

PERMEATION BEHAVIOR OF GASES WHEN MEMBRANE PLASTICIZATION OCCURS

ZHUANG Zhenwan, ZENG Yingqun, SHI Jun

(*Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing, 210009*)

ABSTRACT

The permeability of CO_2 through cellulose acetate membranes increases dramatically with gas pressure. This anomalous behavior is due to the membranes plasticization by CO_2 . The unusual pressure dependence of permeability probably makes permeation behavior of gas mixtures containing CO_2 more complex, and such a pressure dependence of permeability cannot be interpreted in terms of conventional dual-mode model. In this paper, a new modified dual-mode model was developed, and was used to explain the pressure dependence of permeability. The new model proposed was verified with experimental data

Key words Gas permeation, Model, Plasticization