

Изучение распределения пор по размерам в полупроницаемых мембранах методами проточной порометрии. Агрест М. М., Рейфман Л. С., Соболев В. Д., Цыганков А. М., Чурев Н. В. — В кн.: Приборы для научных исследований и автоматизации эксперимента. Л. «Наука», 1982, с. 46—53.

Рассматриваются возможности изучения пористой структуры полупроницаемых мембран сорбционно-диффузионными методами. Отработаны методика и получены распределения пор по размерам ядерных фильтров, созданных в лаборатории ядерных реакций ОИЯИ, анизотропных полимерных полупроницаемых мембран, ультрафильтров на бумажной подложке. Выведено интегральное уравнение, связывающее экспериментальные данные с функцией распределения пор по размерам в мембране. Показана применимость математического аппарата газожидкостного метода к сорбционно-диффузионному методу. Предлагаемый разработанный комплекс методов позволит производить экспресс-анализ структурных характеристик широкого класса полупроницаемых мембран. Лит. — 8 назв., ил. — 5.

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ В ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАНАХ МЕТОДАМИ ПРОТОЧНОЙ ПОРОМЕТРИИ

В настоящее время выпускается большое количество разнообразных типов полупроницаемых мембран, предназначенных для осуществления процессов разделения, однако до сих пор практически отсутствуют методы, позволяющие оперативно и достоверно определять их структурные характеристики.

Важнейшей характеристикой пористой структуры полупроницаемых мембран является распределение сквозных пор по размерам (РПР), так как знание его позволяет не только вычислять другие параметры пористой структуры, но и моделировать процессы разделения на мембранах.

Существует ряд методов определения размеров пор в мембранах. К ним относятся метод электронной микроскопии, метод ртутной порометрии, метод малоуглового рентгеновского рассеяния, кондуктометрические, эталонные (контактный и бесконтактный), а также методы жидкостной и газовой фильтрации в различных модификациях. Каждый из этих методов имеет свои пределы применимости. Так, распространенный метод ртутной порометрии не может быть широко применен для определения характеристик мембран как вследствие того, что дает информацию о распределении объема пор по входным отверстиям радиуса R , так и вследствие необходимости приложения высоких давлений, деформирующих образец.

Наиболее полная информация о сквозных порах может быть получена при использовании методов порометрии, основанных на фильтрации газа или жидкости, т. е. методов, наиболее близких к процессам, которые происходят в мембранах при их использовании.

Сущность методов проточной порометрии (МПП) заключается в измерении интегральной характеристики мембраны — расхода газа (или жидкости) через нее. Закрыв часть пор, поры определенного размера, можно экспериментально получить значения этой интегральной характеристики для любой другой части пор мембраны, что дает возможность вычислить РПР.

Механизм открывания—закрывания пор может быть при этом различным, например испарение жидкости, сконденсированной в порах при изменении температуры [1], или преодоление сил поверхностного натяжения путем создания переменного давления газа [2—4]. В работе [5] развит последний метод и выведено уравнение

$$Q_{\text{см}}(\Delta p) = \int_{\frac{2\sigma \cos \theta}{p}}^{r_{\text{max}}} Q(R, \Delta p) f(R) n dR, \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение; θ — угол смачивания; $Q(R, \Delta p)$ — расход газа через одну пору радиусом R при перепаде давления Δp ; $Q_{\text{см}}(\Delta p)$ — расход газа через мембрану, пропитанную жидкостью, в зависимости от перепада давления на ней.

Вид функции $Q(R, \Delta p)$ зависит от выбранной модели пористой среды, а также от характера течения газа через поровые каналы. В частности, если принимать в качестве модели систему параллельных цилиндрических капилляров, то вид функции $Q(R, \Delta p)$ определится в зависимости от значений числа Кнудсена

$$\text{Kn} = l/R, \quad (2)$$

числа Рейнольдса

$$\text{Re} = Rq/\nu \quad (3)$$

и числа Маха

$$\text{M} = q/a, \quad (4)$$

где l — длина свободного пробега молекулы газа; R — радиус капилляра; q — линейная скорость газа; ν — коэффициент кинематической вязкости газа.

Согласно [6], в мембранных фильтрах $\text{M} \leq 0.01$, т. е. газ можно считать несжимаемым; $\text{Re} < 0.01$, т. е. имеет место ламинарный поток.

Следуя Дивени [7], будем различать четыре диапазона чисел Кнудсена:

$$\text{Kn} \in \bigcup_{i=1}^4 (a_i, a_{i+1}). \quad (5)$$

Перейдем к определению соответствующих диапазонов радиусов капилляров. Длина свободного пробега молекул газа при давлении p равна

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (6)$$

где d — диаметр молекул газа; k — постоянная Больцмана.

Вместо (5) получим

$$a_i \leq \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \frac{1}{R} \leq a_{i+1}, \quad (7)$$

откуда

$$\frac{r_{i+1}}{p} \leq R \leq \frac{r_i}{p}, \quad (8)$$

где введено обозначение

$$r_i = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2} \frac{1}{a_i}. \quad (9)$$

Отметим, что $a_1 \rightarrow 0$, $a_5 \rightarrow \infty$, следовательно, $r_1 \rightarrow \infty$, $r_5 \rightarrow 0$. Промежуток $\left(\frac{r_{i+1}}{p}, \frac{r_i}{p}\right)$ соответствует при $i=1$ — случаю классической гидродинамики (Пуазейль); $i=2$ — случаю проскальзывания газа; $i=3$ — переходному режиму (Кнудсен); $i=4$ — свободно-молекулярному течению.

Расход газа $Q_i(R, \Delta p)$ через один капилляр в диапазоне i при перепаде Δp имеет вид (см., например, [8])

$$Q_1(R, \Delta p) = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta L}, \quad R \in \left(\frac{r_2}{p}, \frac{r_1}{p}\right); \quad (10)$$

$$Q_2(R, \Delta p) = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta L} \left(1 + \frac{4\xi}{R}\right), \quad R \in \left(\frac{r_3}{p}, \frac{r_2}{p}\right); \quad (11)$$

$$Q_3(R, \Delta p) = \frac{4}{3} \sqrt{2\pi} \frac{R^3}{L} \sqrt{\frac{\mathcal{R}T}{M}} \frac{\Delta p}{p}, \quad R \in \left(\frac{r_4}{p}, \frac{r_3}{p}\right); \quad (12)$$

$$Q_4(R, \Delta p) = \frac{\pi R^4 \bar{p}}{8\eta L p} \Delta p + \Omega \cdot 1.33 \cdot 10^5 \frac{R^3 \Delta p}{L p}, \quad R \in \left(\frac{r_5}{p}, \frac{r_4}{p}\right), \quad (13)$$

где \mathcal{R} — газовая постоянная; ξ — коэффициент проскальзывания; η — динамическая вязкость газа; L — длина капилляра; Ω — коэффициент Адзуми [8]; \bar{p} — среднее давление газа.

В описанном методе использована модель параллельных цилиндрических пор. Электронно-микроскопические исследования различных мембран, проводимые, в частности, и нами, показывают, что такая модель реализуется лишь в так называемых ядерных мембранах, мембранах, полученных обстрелом полимерной пленки тяжелыми ядрами с последующим химическим протравливанием мест нарушения связей. При изучении других мембран следует выбирать модель в каждом конкретном случае. Следует, однако, отметить, что целый ряд модельных представлений пористой структуры, таких как упаковка сферами или другими элементами, может быть сведен к модели параллельных цилиндров путем введения соответствующих поправок на длину поры.

При заданном перепаде давления Δp открываются лишь те поры, капиллярное давление жидкости в которых преодолевается приложением внешнего давления, т. е. все поры, радиусы которых]

$$R > \frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta p}. \quad (14)$$

Поэтому для получения полного расхода газа через мембрану по формуле (1) необходимо в правой части выполнить интегрирование по всем $R \in (2\sigma \cos \theta/p, r_{\max})$, где $r_{\max} = 2\sigma \cos \theta/p_{\min}$ — пора, открывшаяся при минимальном давлении p_{\min} .

С целью получения экспериментальных данных, необходимых для вычисления РПР полупроницаемых мембран, была создана экспериментальная установка «Поромер-1». Схема установки представлена на рис. 1.

Давление газа (применяется азот), поступающего из баллона 1, регулируется при помощи двух линий редукторов 2 с целью обеспечения плавного увеличения давления: в диапазоне 0.2—2 атм — стабилизатором давления СДВ1-Са; в диапазоне 2—50 атм — редуктором РС-250-50.

Газ очищается от возможных крупных частиц при помощи предфильтра 3 и поступает в камеру для испытания мембран 4, а также в систему измерения давления 5.

Система измерения давления представляет собой набор контактных манометров 6 для различных диапазонов давления, позволяющих осуществлять визуальное наблюдение и автоматическое управление экспериментом. Параллельно с ними установлены манометры типов МСЭ и МПЭ 7 с электрическим выходным сигналом, пропорциональным измеряемому давлению. Эти манометры позволяют передавать информацию на регистрирующие приборы: самописец 8 и цифропечать 9.

После прохождения через мембрану газ попадает в систему измерения расхода $Q(p)$ 10. Эта система также представляет собой набор приборов различной чувствительности для разных рабочих диапазонов по давлению.

Расходы до 1000 мл/мин измеряются при помощи термоанемометрического измерителя расхода ТИР-2 11, разработанного в СКБ аналитического приборостроения; расходы свыше 1000 мл/мин измеряются при помощи тахометрического датчика 12, представляющего собой турбинку, вращающуюся в сопле и перекрывающуюся лопастями луч света, идущий от лампочки к фотодиоду. Частота прерываний луча, характеризующая

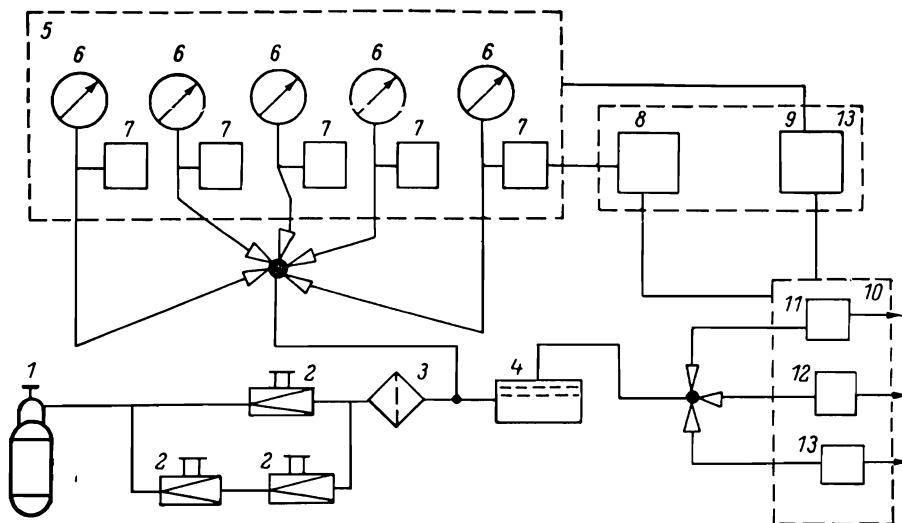


Рис. 1. Газовая схема установки «Поромер 1».

скорость вращения турбинки (а следовательно, и скорость потока), измеряется при помощи частотомера.

Из системы измерения расхода выходные сигналы также поступают в систему регистрации 13.

Система регистрации состоит из цифropечатающего устройства 9, которое печатает значения расхода газа и соответствующие им значения

давления, и двухкоординатного самописца 8, позволяющего наглядно и сравнительно быстро получить информацию о протекающем процессе.

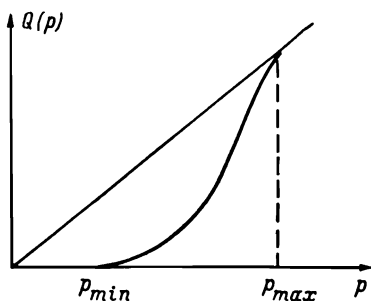


Рис. 2. Зависимость расхода газа от давления, характеризующая процесс открывания пор.

Процесс получения программы заключается в плавном увеличении давления газа перед мембраной, пропитанной жидкостью, и регистрации зависимости расхода газа от давления.

В идеальном случае при работе на одном манометре и одном расходомере самописец выдает кривую, подобную изображенной на рис. 2. Здесь прямая — это зависимость $Q(p)$ для сухой мембраны, S-образная кривая характеризует динамику освобождения пор от жидкости.

Газ начинает проникать через мембрану при достижении определенного давления $p_{\min} = 2\sigma \cos \theta / R_{\max}$, соответствующего открытию пор с максимальным радиусом, имеющимся в данной мембране.

Затем расход газа растет за счет открывания новых, более мелких пор, а также за счет увеличения перепада давления на ранее открытых порах.

Этот процесс протекает до достижения давления $p_{\max} = 2\sigma \cos \theta / R_{\min}$, при котором открываются минимальные поры данной мембраны. При $p > p_{\max}$ зависимость $Q = Q(p)$ является линейной и практически совпадает с зависимостью для сухой мембраны.

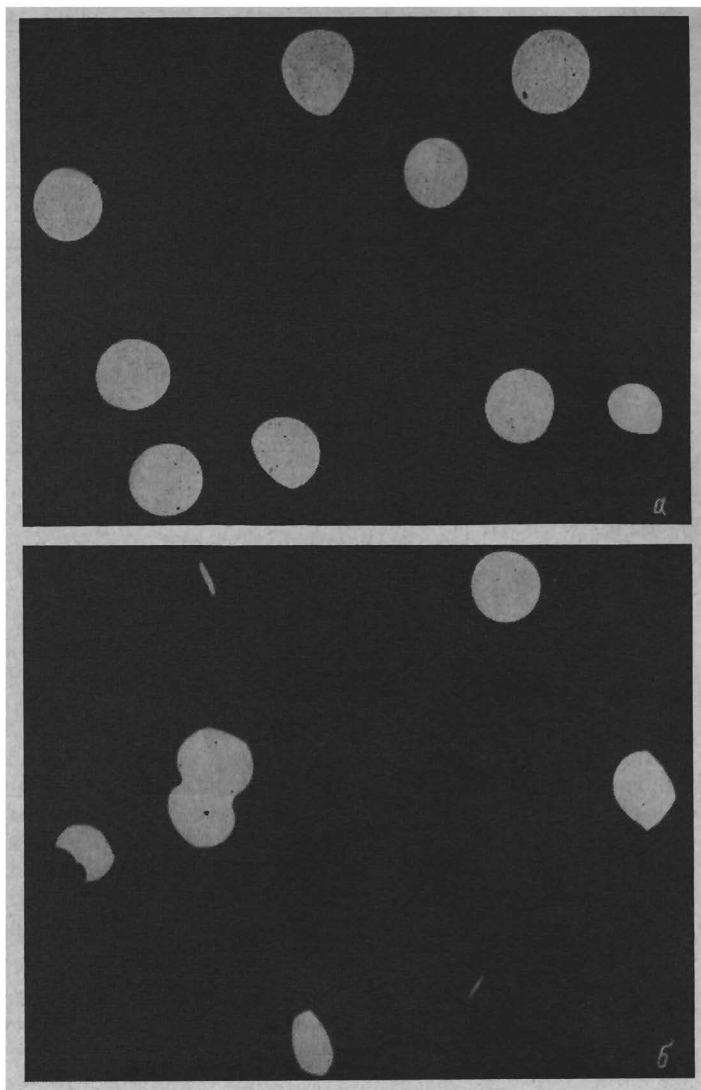


Рис. 3. Электронные фотографии ядерных ультрафильтров.
 а — травление 35 мин ($\times 12\ 000$); б — травление 55 мин ($\times 18\ 000$).

Измерения $Q(p)$ в разных диапазонах производятся на различных измерительных приборах. В результате на самописце для каждого образца получается несколько кривых. На ЭВМ экспериментальная зависимость $Q(p)$ приводится к одному масштабу, и ее значения используются как исходные данные при решении интегрального уравнения (1) численными методами.

Для определения точностных возможностей созданного стенда было проведено изучение пористой структуры полупроницаемых мембран, являющихся идеальной моделью среды с порами в виде цилиндрических капилляров — ядерных фильтров, полученных в лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Одновременно для сравнения структура ядерных ультрафильтров изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии. Для серии 63 (3) ультрафильтров, полученных при обстреле лавсановой пленки ядрами Ag (рис. 3, а), была получена динамика изменения распределения пор по размерам в зависимости от времени протравливания (рис. 4).

С увеличением времени протравливания растет средний (наиболее вероятный) радиус пор, а также увеличивается дисперсия функции распределения пор по размерам.

При исследовании фильтров серии 65 (2) было обнаружено, что при увеличении времени травления появляются дуплеты (рис. 3, б), что отражено на графике РПР, полученном при обсчете экспериментальной порограммы (рис. 4, 4).

Отсутствие вторых пиков для ядерных фильтров серии 65 (3) объясняется отсутствием дуплетов ввиду малой плотности пор и меньшего времени травления, что подтверждается при изучении структуры мембран с помощью электронного микроскопа.

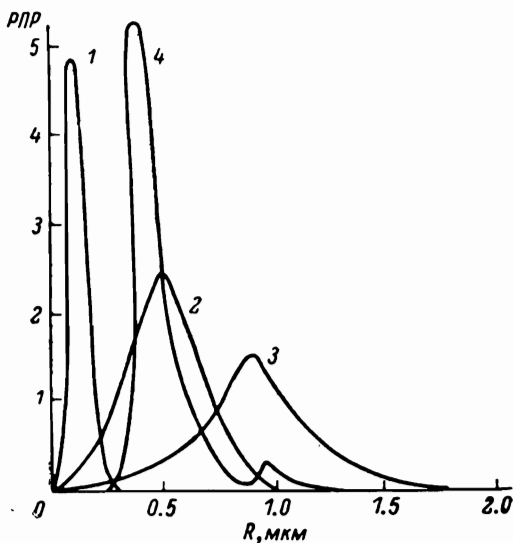


Рис. 4. Динамика изменения РПР в зависимости от времени травления лавсановых пленок, обстрелянных Ag.

Серия 63 (3): 1 — 25 мин., 2 — 30 мин., 3 — 35 мин.; 4 — серия 65 (2), 55 мин.

Определенным недостатком описанного метода является необходимость создания высоких давлений для открывания мелких пор. Так, для преодоления капиллярного давления в порах с радиусом порядка 100 Å необходимо создать перепад давления в 100 атм. Высокие давления нежелательны вследствие недостаточной механической прочности большинства используемых мембран. Проведенные исследования показывают рациональность использования метода при изучении мембран с размерами пор от 200 Å и выше.

Для изучения структуры полупроницаемых мембран с меньшими размерами пор в Институте аналитического приборостроения АН СССР совместно с лабораторией профессора Н. В. Чураева Института физической химии АН СССР была разработана экспериментальная установка, в основе которой лежит другой принцип открывания—закрывания пор. Суть этого метода, впервые предложенного в работе [1], заключается в следующем.

Как и в описанном выше методе, роль интегральной величины, характеризующей количество открытых пор, здесь также играет расход газа через мембрану. Однако роль регулятора открывания—закрывания пор начиная с определенного радиуса выполняет механизм адсорбции—десорбции паров жидкости. При заданной температуре T закрываются все поры, радиус которых больше величины [1]

$$R = \frac{2\sigma \cos \theta V_{\text{мол}}}{\mathcal{R}T} \ln \frac{p}{p_s}; \quad (15)$$

здесь p — давление насыщенного пара воды в испарителе при температуре T_1 ; p_s — давление в измерительной камере с мембраной при температуре T_2 ; $V_{\text{мол}}$ — объем одного моля; \mathcal{R} — универсальная газовая постоянная.

Регулируя разность температур $\Delta T = T_2 - T_1$ в двух сосудах: испарителе с плоской поверхностью жидкости (T_1) и в сосуде, содержащем мембрану

(T_2), — создаем нужную степень недосыщения паров жидкости p/p_0 , что и приводит к закупориванию определенной части пор сконденсированной жидкостью.

Выражение для расхода газа через мембрану примет вид

$$Q(p) = \int_{\frac{2\sigma \cos \theta V_{\text{мол}}}{RT} \ln p/p_0}^{r_{\text{max}}} Q(R, p) f(R) n dR. \quad (16)$$

Решая численно это уравнение, можно найти функцию распределения пор по их радиусам $f(R)$.

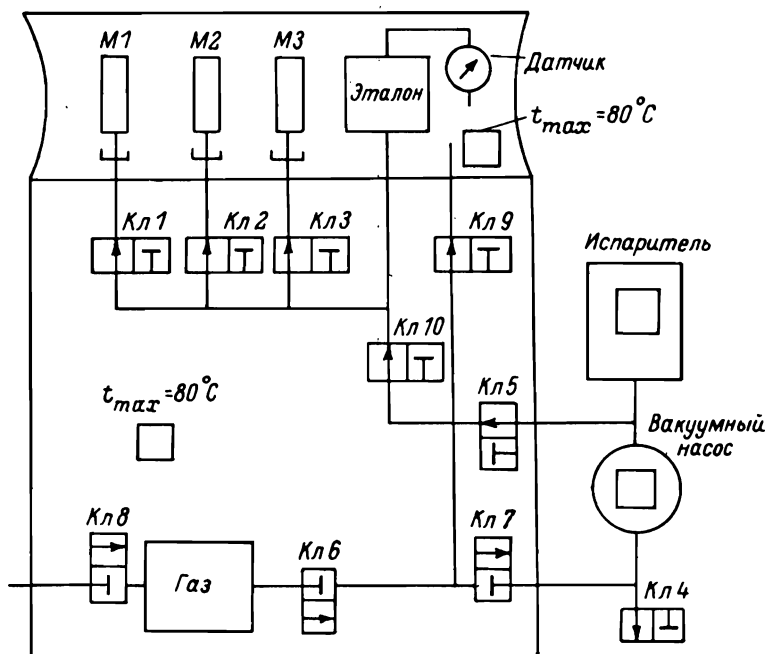


Рис. 5. Схема установки «Поромер 2».

Приборная реализация этого метода осуществляется в соответствии со следующей схемой (рис. 5). Мембрана (M) закрепляется в сосуде, в котором создается вакуум. Пары жидкости из испарителя при открытии клапанов ($Kл$) 1, 2, 3, 5, 9, 10 проникают в этот сосуд и конденсируются в порах мембраны. Для этого необходимо время от нескольких часов до нескольких суток. Температура в испарителе и блоке с мембранами измеряется платиновыми термометрами сопротивления и регистрируется на цифropечатающем устройстве. Затем газ из ресивера пропускается через мембрану. Первоначальный перепад давления газа на мембране составляет примерно 300 мм рт. ст. Он измеряется при помощи манометрического датчика давления типа МДД, который выдает электрический сигнал, пропорциональный давлению, на цифropечатающее устройство через определенные промежутки времени.

Зная объемы V_1 и V_2 сосудов, находящихся по обе стороны мембраны, вычисляем расход газа через мембрану

$$Q = \frac{V_1 V_2}{(V_1 + V_2) \tau} \ln \frac{\Delta p_0}{\Delta p}. \quad (17)$$

Полученные таким образом значения расхода газа $Q=Q(p)$ являются исходными для решения интегрального уравнения, которое определяет функцию РПР в исследуемой мембране.

Выводы

1. Проведенные исследования и созданные экспериментальные установки могут быть использованы для изучения структуры полупроницаемых мембран различных типов в значительном диапазоне размеров пор.
2. Созданные стенды могут быть использованы для стандартизации производственного контроля и последующего регулирования пористой структуры создаваемых высокоселективных мембран.
3. Получаемые данные позволяют проводить построение математических моделей исследуемых пористых структур.
4. На основе получаемых данных по пористой структуре мембран могут определяться оптимальные режимы разделения веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермакова Т. П., Соболев В. Д., Хадаханэ И. Э., Чураев Н. В., Коллоидн. журн., 1977, т. 39, № 4, с 755.
2. Pisa M., Kolloid Z., 1933, Bd 63, S. 139.
3. Erbe F., Kolloid Z., 1932, Bd 59, S. 32, 195.
4. Erbe F., Kolloid Z., 1933, Bd 63, S. 277.
5. Агрест М. М., Александров М. Л., Рейфман Л. С., ЖФХ, 1976, т. 50, с. 2425.
6. Machačova J., Hrbek J., Hampl V., Spurný K., Coll. Czech. Chem. Comm., 1970, v. 35, p. 2087.
7. Divienne M. Frottement et échanges thermiques dans les gas rarifiés. Paris, 1958.
8. Шейдегер А. Е. Физика течения жидкостей через пористые среды. М., 1962.