

УДК 66.081.6

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ВРЕМЕНИ ЗАПАЗДЫВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОПЕРЕНОСА МЕМБРАННЫХ СЛОЕВ БИСЛОЙНОЙ МЕМБРАНЫ

© 2025 г. В. В. Угрозов^{1, *}

¹Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, Ленинградский пр., 49, Москва, 125993, Россия

*e-mail: vugr@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.03.25

После доработки 22.04.25

Принята к публикации 28.05.25

Впервые разработан модифицированный метод времени запаздывания для определения параметров газопереноса в мембранных слоях бислойной мембраны. Получены аналитические выражения для времени запаздывания изменения давления газа в зависимости от положения бислойной мембраны в мембранной установке. Впервые предложен метод, позволяющий определять проницаемости, коэффициенты диффузии и растворимости газа каждого слоя бислойной мембраны. Он также может быть использован для оценки степени влияния различных методов модификации мембранных слоев и способов формирования бислойной мембраны на параметры газопереноса мембраны и ее слоев.

Ключевые слова: бислойная мембрана, диффузия, метод времени запаздывания, селективный слой, подложка

DOI: 10.31857/S2218117225020052, **EDN:** KNCMPB

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, важнейшим элементом мембранных процессов газоразделения, получающих все большее применение в химической и других областях промышленности [1–12], является мембрана, характеристики которой, такие как газопроницаемость, диффузия и растворимость газа в ней, в значительной степени влияют на эффективность таких процессов.

В настоящее время для определения указанных параметров газопереноса достаточно хорошо разработаны математические методы для их нахождения из экспериментальных данных по кинетике сорбции [13–16] и газопроницаемости, среди которых наиболее часто в практике используется метод времени запаздывания (МВЗ). Данный метод впервые был предложен в работе [17] и активно используется для нахождения проницаемости, диффузии и растворимости газа в различных однослойных мембранных материалах [18–24].

Отметим, что МВЗ может быть применен только для однослойных гомогенных мембран.

Однако в настоящее время в связи с активной разработкой бислойных мембран, которые получают все большее практическое применение в газоразделительных и других мембранных процессах [25–34], актуальным становится модификация данного метода для определения всех параметров газопереноса мембранных слоев бислойной мембраны. Схематически бислойная мембрана представлена на рис. 1. Как видно из рис. 1, она состоит из двух мембранных слоев – селективного слоя (1), нанесенного на подложку (2).

В рамках модели “последовательных сопротивлений” было показано [35], что проницаемость бислойной мембраны определяется проницаемостью каждого ее отдельного слоя из выражения:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_2}, \quad (1)$$

где P , P_1 , P_2 – коэффициенты проницаемости бислойной мембраны, селективного слоя и подложки соответственно.

Однако следует заметить, что проницаемости селективного слоя и подложки в сформированной бислойной мембране в общем случае неизвестны. Как показывают исследования по газоразделению, расчет с помощью соотношения (1) проницаемости бислойной мембраны с учетом коэффициентов газопроницаемости, полученных для каждого слоя в отдельности, выполняется не всегда [36]. Причинами наблюдаемых отклонений могут быть изменения структуры селективного слоя или подложки, либо как следствие, их диффузионных и сорбционных характеристик, например, при модификации селективного слоя или подложки, либо возникновение дополнительного сопротивления на границе двух слоев [37–38] при формировании бислойной мембраны.

Очевидно, чтобы установить эти причины и корректно оценивать проницаемость мембраны, необходимо разработать математическое описание метода времени задержки в случае бислойной мембраны, позволяющее количественно определять значения параметров газопроницаемости ее мембранных слоев, что также позволило бы оценивать влияние применяемых методов формирования бислойной мембраны на транспортные свойства ее слоев и направленно прогнозировать создание более эффективных мембран.

Целью данной работы является разработка модифицированного метода времени запаздывания для определения коэффициентов газопереноса мембранных слоев бислойной мембраны.

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ ВРЕМЕНИ ЗАПАЗДЫВАНИЯ В СЛУЧАЕ БИСЛОЙНОЙ МЕМБРАНЫ

Традиционная экспериментальная установка для реализации метода времени запаздывания состоит из однослойной мембраны свободной от газа, разделяющая два фиксированного объема V_I и V_{II} , в которых первоначально поддерживается высокий вакуум (рис. 1а). Затем объем V_I быстро заполняется газом при давлении p_0 , который постепенно проникает через мембрану в V_{II} , что приводит к снижению давления в V_I и его повышению в V_{II} . Изменения давления в этих объемах непрерывно контролируются датчиками давления (рис. 1б).

Рассмотрим процесс газопроницаемости через бислойную мембрану, помещенную в экспериментальную установку для реализации метода вре-

мени запаздывания (рис. 1а). В дальнейшем для простоты рассмотрения будем полагать, что $V_I = V_{II} = V$. Будем предполагать, что изменения давления в обеих камерах относительно малы и концентрация газа в объеме V_{II} практически равна нулю.

Из баланса массы газа в объемах V_I и V_{II} получим выражения, описывающие изменения давления газа в этих объемах:

$$\begin{aligned} p_I(t) &= p_0 - \frac{SRT}{V} \int_0^t J(-l_1, t) dt, \\ p_{II}(t) &= \frac{SRT}{V} \int_0^t J(l_2, t) dt, \end{aligned} \quad (2)$$

где $p_I(t)$ и $p_{II}(t)$ – давления в объемах V_I и V_{II} соответственно, l_i – толщина i -го слоя, $J(-l_1, t)$ и $J(l_2, t)$ – входящий и выходящий диффузионные потоки газа из мембраны соответственно, S – площадь мембраны, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Из выражений (2) следует, что для определения изменений давления в соответствующих объемах необходимо определить количество продиффундировавшего газа из объема V_I через границу селективного слоя в композиционную мембрану $Q_I(t) = \int_0^t J(-l_1, t) dt$ и количество газа $Q_{II}(t) = \int_0^t J(l_2, t) dt$, вышедшего из подложки в объем V_{II} за время t .

Заметим, что в установке возможно два способа пространственного расположения бислойной мембраны. Рассмотрим каждый из них в отдельности.

Случай 1. Поверхность селективного слоя контактирует с газом в объеме V_I при давлении p_0 , а внешняя поверхность подложки контактирует с V_{II} при очень низком давлении (рис. 1а).

Будем предполагать, что перенос газа в каждом слое лимитируется только диффузией:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}, \quad -l_1 \leq x \leq 0; \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}, \quad 0 \leq x \leq l_2, \end{aligned} \quad (3)$$

где $C_i(t, x)$ и D_i – распределения концентраций газа и его коэффициенты диффузии в i -ом слое ($i = 1$ – селективный слой, $i = 2$ – подложка), l_i – толщина i -го слоя.

Будем полагать, что на границах селективный слой/газ, селективный слой/подложка и подложка/газ установилось термодинамическое равновесие и справедливы равенства химических потенциалов на соответствующих границах [37]:

$$\mu_{0g} + k_B T \ln(p_I) = \mu_{01} + k_B T \ln(C_1(t, -l_1)), \quad (4)$$

$$\mu_{01} + k_B T \ln(C_1(t, 0)) = \mu_{02} + k_B T \ln(C_2(t, 0)), \quad (5)$$

$$\mu_{0g} + k_B T \ln(p_{II}) = \mu_{02} + k_B T \ln(C_2(t, l_2)), \quad (6)$$

где μ_{0i} , μ_{0g} – стандартные химические потенциалы газа в мембранных слоях и в газе на границе с мембраной при нормальных условиях, k_B – постоянная Больцмана.

Будем, как и в случае однослойной мембраны, полагать, что изменения давления в обеих камерах относительно малы, так что давление газа p_I в V_I практически не изменяется и $p_I = p_0$, а давление p_{II} в V_{II} практически равно нулю $p_{II} = 0$. Тогда на соответствующих внешних и внутренней границах мембраны выполняются следующие соотношения:

$$C_1(t, -l_1) = K_{1g} p_0, \quad C_2(t, l_2) = 0, \\ K_1 C_1(t, 0) = K_2 C_2(t, 0), \quad (7)$$

где $K_{1g} = \frac{e^{\mu_{0g}/k_B T}}{e^{\mu_{01}/k_B T}}$, $K_{g2} = \frac{e^{\mu_{0g}/k_B T}}{e^{\mu_{02}/k_B T}}$ – коэффициенты растворимости (Генри) в мембранных слоях, $K_1 = e^{\mu_{01}/k_B T}$, $K_2 = e^{\mu_{02}/k_B T}$.

Из непрерывности потока газа на границе мембранных слоев следует:

$$D_1 \left. \frac{\partial C_1}{\partial x} \right|_{x=0} = D_2 \left. \frac{\partial C_2}{\partial x} \right|_{x=0}. \quad (8)$$

Полагаем, что в начальный момент в мембране нет газа, тогда:

$$C_1(0, x) = 0, \quad -l_1 \leq x \leq 0; \\ C_2(0, x) = 0, \quad 0 \leq x \leq l_2. \quad (9)$$

С помощью переменных $\xi_i = \frac{x}{l_i}$, $C_{0i} = K_{ig} p_0$ – равновесные концентрации адсорбированного газа

в i -ом мембранном слое, $\gamma_i = \frac{K_{ig} l_i}{(K_{1g} l_1 + K_{2g} l_2)}$ –

относительная доля адсорбированного газа в i -ом мембранном слое при установлении адсорбционного равновесия, $c_i(t, \xi_i) = \frac{C_i(t, x)}{C_{0i}}$, $\tau_i = \frac{l_i^2}{D_i}$ и $P_i = \frac{D_i K_{ig}}{l_i}$ – характерное время диффузии и коэффициент проницаемости газа в i -ом мембранном слое, уравнения (3), (7)–(9) были представлены в безразмерном виде, а затем, после применения к ним преобразования Лапласа, были записаны в виде:

$$\alpha_1^2 \hat{c}_1 = \frac{\partial^2 \hat{c}_1}{\partial \xi_1^2}, \quad -1 \leq \xi_1 \leq 0;$$

$$\alpha_2^2 \hat{c}_2 = \frac{\partial^2 \hat{c}_2}{\partial \xi_2^2}, \quad 0 \leq \xi_2 \leq 1, \quad (10)$$

$$\hat{c}_1(s, -1) = \frac{1}{s}, \quad \hat{c}_2(s, 1) = 0, \quad (11)$$

$$\hat{c}_1(s, 0) = \hat{c}_2(s, 0), \quad \left. \frac{\partial \hat{c}_1}{\partial \xi_1} \right|_{\xi_1=0} = Du \left. \frac{\partial \hat{c}_2}{\partial \xi_2} \right|_{\xi_2=0}, \quad (12)$$

где $\hat{c}_i(s, \xi_i) = \int_0^\infty e^{-st} c_i(t, \xi_i) dt$, $\alpha_i^2 = \tau_i s$,

$$Du = \frac{D_2 l_1}{D_1 l_2} \frac{K_{2g}}{K_{1g}} = \frac{P_2}{P_1} = \frac{\tau_1 \gamma_2}{\tau_2 \gamma_1}.$$

Решения уравнений (10) описываются следующими выражениями:

$$\hat{c}_1 = A_1 e^{\alpha_1 \xi_1} + B_1 e^{-\alpha_1 \xi_1}, \quad \hat{c}_2 = A_2 e^{\alpha_2 \xi_2} + B_2 e^{-\alpha_2 \xi_2}, \quad (13)$$

где A_i и B_i – неизвестные коэффициенты.

Подставляя (13) в (11)–(12), получим:

$$\begin{cases} A_2 = -B_2 e^{-2\alpha_2}, \\ A_1 e^{-\alpha_1} + B_1 e^{\alpha_1} = \frac{1}{s}, \\ (A_1 + B_1) = (A_2 + B_2), \\ (A_1 - B_1) = d(A_2 - B_2), \end{cases} \quad (14)$$

где $d = Du \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$.

Из системы (14) находим:

$$A_2 = -\frac{2}{s W_1} e^{-2\alpha_2}, \quad B_2 = \frac{2}{s W_1}, \quad (15)$$

$$A_1 = \frac{((1-d) - (1+d)e^{-2\alpha_2})}{sW_1},$$

$$B_1 = \frac{((1+d) - (1-d)e^{-2\alpha_2})}{sW_1}, \quad (16)$$

$$\text{где } W_1 = [(1+d)(e^{\alpha_1} - e^{-(2\alpha_2+\alpha_1)}) + (1-d)(e^{-\alpha_1} - e^{-(2\alpha_2-\alpha_1)})].$$

Запишем $Q_I(t)$ и $Q_{II}(t)$ в безразмерном виде:

$$q_I(t) = \int_0^t j_I(t) dt, \quad q_{II}(t) = \int_0^t j_{II}(t) dt, \quad (17)$$

$$\text{где } J(-l_1, t) = -P_1 p_0 \left. \frac{\partial c_1}{\partial \xi_1} \right|_{\xi_1=-1},$$

$$J(l_2, t) = -P_2 p_0 \left. \frac{\partial c_2}{\partial \xi_2} \right|_{\xi_2=1},$$

$$q_I(t) = \frac{Q_I(t)}{P_1 p_0}, \quad q_{II}(t) = \frac{Q_{II}(t)}{P_2 p_0},$$

$$\frac{J(-l_1, t)}{P_1 p_0} = j(-l_1, t) = - \left. \frac{\partial c_1}{\partial \xi_1} \right|_{\xi_1=-1},$$

$$\frac{J(l_2, t)}{P_2 p_0} = j(l_2, t) = - \left. \frac{\partial c_2}{\partial \xi_2} \right|_{\xi_2=1}.$$

Применив к (17) преобразование Лапласа, с учетом (15)–(16) получим:

$$\widehat{q_{II}}(s) = \frac{4\alpha_2}{s^2 W_1} e^{-\alpha_2}, \quad \widehat{q_I}(s) = -\frac{\alpha_1}{s^2} \frac{1}{W_1} N_I, \quad (18)$$

$$\text{где } N_I = [-(1+d)(e^{\alpha_1} + e^{-(2\alpha_2+\alpha_1)}) + (1-d)(e^{-\alpha_1} + e^{-(2\alpha_2-\alpha_1)})], \quad d = Du \frac{\alpha_2}{\alpha_1}.$$

Разложив соотношения (18) по s при $s \rightarrow 0$, после трудоемких преобразований и выполнения обратного преобразования Лапласа, получим при больших временах $t \rightarrow \infty$:

$$Q_I(t) = \frac{P_2 p_0}{(Du+1)}(t - \theta_{12}),$$

$$Q_{II}(t) = \frac{P_2 p_0}{(Du+1)}(t - \theta_{lag1}), \quad (19)$$

$$\text{где } \theta_{lag1} = \frac{\tau_1 [(z+3) + Du(3z+1)]}{6(Du+1)},$$

$$\theta_{12} = -\frac{\tau_1 [Du^2 + Du z + 3Du + 3]}{3(Du+1)Du}, \quad z = \frac{\tau_2}{\tau_1}.$$

С учетом (2) и (19) находим изменения относительного давления в объеме V_I и V_{II} при больших временах:

$$\frac{\Delta p_I(t)}{p_0} = P \frac{SRT}{V} (t - \theta_{12}),$$

$$\frac{\Delta p_{II}(t)}{p_0} = P \frac{SRT}{V} (t - \theta_{lag1}), \quad (20)$$

$$\text{где } \Delta p_I(t) = p_I(t) - p_0, \quad \Delta p_{II}(t) = p_{II}(t),$$

$$P = \frac{P_2}{(Du+1)} \quad \text{— коэффициент проницаемости}$$

бислойной мембраны, θ_{lag1} и $-\theta_{12}$ — времена запаздывания изменения давления в объеме V_{II} и V_I соответственно.

Как видно из (20), экспериментальное значение коэффициента проницаемости бислойной мембраны P можно определить по углу наклона φ (рис. 16) наблюдаемых экспериментально зависимостей изменения давления в любом из объемов в установке для времени запаздывания при больших временах. Кроме того, из (20) также следует, что коэффициент проницаемости бислойной мембраны зависит от коэффициентов проницаемости мембранных слоев по формуле (21), которая совпадает с известным выражением (1):

$$P = \operatorname{tg} \varphi \frac{V}{SRT}, \quad P = \frac{P_2}{(Du+1)} = \left(\frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_2} \right)^{-1}. \quad (21)$$

Заметим, что полученное выражение для θ_{lag1} зависит от трех параметров — τ_1 , z , Du , что не позволяет определить все параметры газопроницаемости мембраны и ее слоев. Поэтому, в отличие от традиционного метода времени запаздывания, в случае однослойной мембраны необходимо привлечение дополнительных экспериментальных данных. Заметим, что полученное выражение для времени запаздывания изменения

$$\text{давления в } V_I \quad \theta_{12} = -\frac{\tau_1 [Du^2 + Du z + 3Du + 3]}{3(Du+1)Du}$$

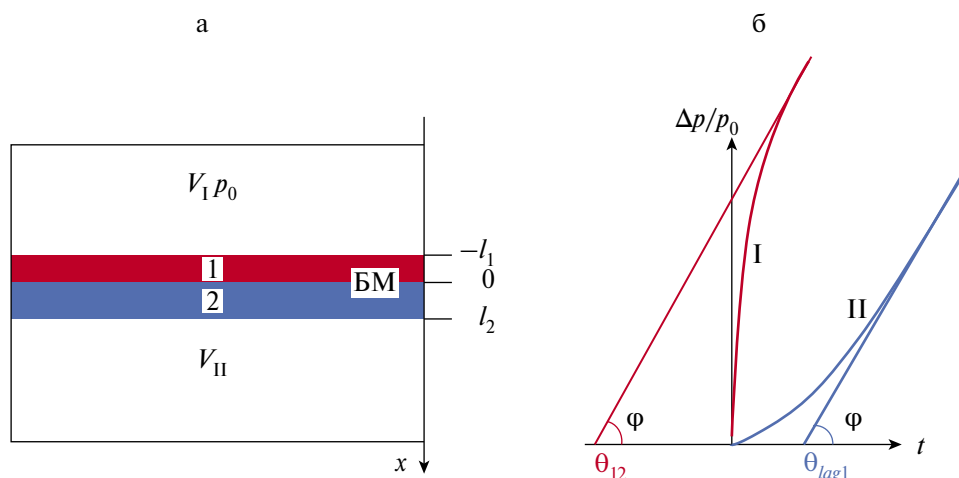


Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальной установки времени запаздывания (а): БМ — бислойная мембрана, 1 — селективный слой, 2 — подложка; изменения относительного давления в соответствующих объемах экспериментальной установки в случае 1 (б): θ_{12} и θ_{lag1} — времена запаздывания давления в объемах V_I и V_{II} .

совместно с θ_{lag1} также не позволит найти указанные параметры. Поэтому нами был рассмотрен случай 2 при другом пространственном расположении бислойной мембраны.

Случай 2. Поверхность подложки контактирует с объемом V_I , а селективный слой контактирует с объемом V_{II} при очень низком давлении (рис. 2а).

В этом случае в рамках всех сделанных ранее допущений газоперенос через мембрану описывается следующей безразмерной системой уравнений:

$$\begin{aligned}\alpha_2^2 \hat{c}_2 &= \frac{\partial^2 \hat{c}_2}{\partial \xi_2^2}, \quad -1 \leq \xi_2 \leq 0, \\ \alpha_1^2 \hat{c}_1 &= \frac{\partial^2 \hat{c}_1}{\partial \xi_1^2}, \quad 0 \leq \xi_1 \leq 1,\end{aligned}\quad (22)$$

$$\hat{c}_2(s, -1) = \frac{1}{s}, \quad \hat{c}_1(s, 1) = 0, \quad (23)$$

$$\hat{c}_1(s, 0) = \hat{c}_2(s, 0), \quad \left. \frac{\partial \hat{c}_2}{\partial \xi_2} \right|_{\xi_2=0} = \frac{1}{Du} \left. \frac{\partial \hat{c}_1}{\partial \xi_1} \right|_{\xi_1=0}. \quad (24)$$

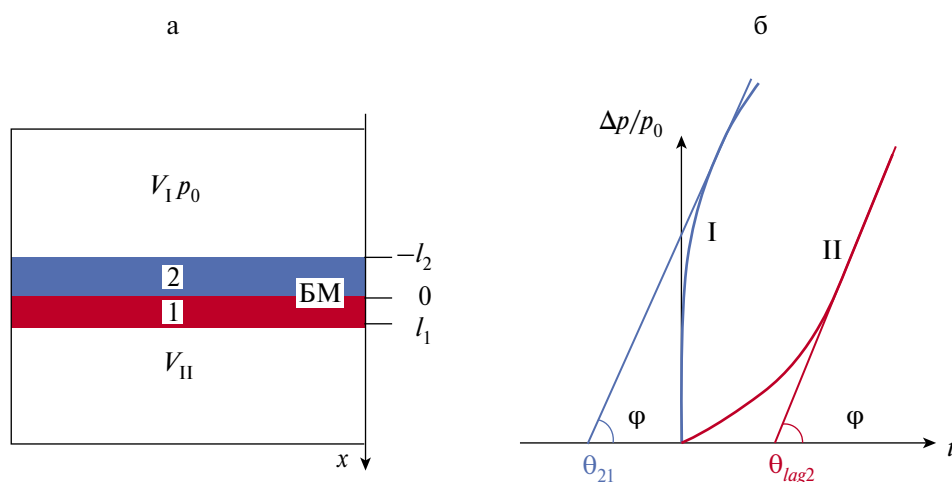


Рис. 2. Схематическое изображение экспериментальной установки времени запаздывания (а): БМ — бислойная мембрана, 1 — селективный слой, 2 — подложка; изменения относительного давления в соответствующих объемах экспериментальной установки в случае 2 (б): θ_{21} и θ_{lag2} — времена запаздывания давления в объемах V_I и V_{II} .

Решения уравнений (22) описываются следующими выражениями:

$$\begin{aligned}\widehat{c}_1 &= A_1 e^{\alpha_1 \xi_1} + B_1 e^{-\alpha_1 \xi_1}, \\ \widehat{c}_2 &= A_2 e^{\alpha_2 \xi_2} + B_2 e^{-\alpha_2 \xi_2}.\end{aligned}\quad (25)$$

где A_i и B_i — неизвестные коэффициенты.

Подставляя (25) в (23)–(24), получим:

$$\begin{cases} A_1 = -B_1 e^{-2\alpha_1}, \\ A_2 e^{-\alpha_2} + B_2 e^{\alpha_2} = \frac{1}{s}, \\ (A_1 + B_1) = (A_2 + B_2), \\ (A_2 - B_2) = \frac{1}{d}(A_1 - B_1). \end{cases}\quad (26)$$

Из системы (26) находим:

$$A_1 = -\frac{2}{sW_2} e^{-2\alpha_1}, \quad B_1 = \frac{2}{sW_2}, \quad (27)$$

$$\begin{aligned}A_2 &= \frac{((1-d) - (1+d)e^{-2\alpha_1})}{sW_2}, \\ B_2 &= \frac{((1+d) - (1-d)e^{-2\alpha_1})}{sW_2},\end{aligned}\quad (28)$$

$$\begin{aligned}\text{где } W_2 &= [(1+d)(e^{\alpha_2} - e^{-(2\alpha_1+\alpha_2)}) + \\ &+ (1-d)(e^{-\alpha_2} - e^{-(2\alpha_1-\alpha_2)})].\end{aligned}$$

Запишем $Q_I(t)$ и $Q_{II}(t)$ в безразмерном виде:

$$q_I(t) = \int_0^t j_I(t) dt, \quad q_{II}(t) = \int_0^t j_{II}(t) dt, \quad (29)$$

$$\text{где } J(-l_2, t) = -P_2 p_0 \frac{\partial c_2}{\partial \xi_2} \Big|_{\xi_2=-1},$$

$$J(l_1, t) = -P_1 p_0 \frac{\partial c_1}{\partial \xi_1} \Big|_{\xi_1=1}, \quad q_I(t) = \frac{Q_I(t)}{P_2 p_0},$$

$$q_{II}(t) = \frac{Q_{II}(t)}{P_1 p_0}, \quad \frac{J(-l_2, t)}{P_2 p_0} = j(-l_2, t) = -\frac{\partial c_2}{\partial \xi_2} \Big|_{\xi_2=-1},$$

$$\frac{J(l_1, t)}{P_1 p_0} = j(l_1, t) = -\frac{\partial c_1}{\partial \xi_1} \Big|_{\xi_1=1}.$$

Применив к (29) преобразование Лапласа, с учетом (27)–(28) получим:

$$\widehat{q}_I(s) = \frac{4\alpha_1}{s^2 W_2} e^{-\alpha_1}, \quad \widehat{q}_{II}(s) = -\frac{\alpha_1}{s^2 W_2} N_{II}, \quad (30)$$

$$\begin{aligned}\text{где } N_{II} &= \left[-\left(1 + \frac{1}{d}\right) (e^{\alpha_2} + e^{-(2\alpha_1+\alpha_2)}) + \right. \\ &\left. + \left(1 - \frac{1}{d}\right) (e^{-\alpha_2} + e^{-(2\alpha_1-\alpha_2)}) \right].\end{aligned}$$

Разложив соотношения (30) по s при $s \rightarrow 0$ и выполнения обратного преобразования Лапласа, получим при больших временах:

$$\begin{aligned}Q_{II}(t) &= \frac{P_2 p_0}{(Du+1)} (t - \theta_{lag2}), \\ Q_I(t) &= \frac{P_2 p_0}{(Du+1)} (t - \theta_{21}),\end{aligned}\quad (31)$$

$$\begin{aligned}\text{где } \theta_{lag2} &= \frac{\tau_1 [(z+3) + Du(3z+1)]}{6(Du+1)}, \\ \theta_{21} &= \frac{\tau_1}{3(Du+1)Du} [z + Du + 3Duz + 3Du^2z].\end{aligned}$$

С учетом (31) находим изменения относительного давления в объеме V_I и V_{II} при больших временах:

$$\frac{\Delta p_{II}(t)}{p_0} = P(t - \theta_{lag2}), \quad \frac{\Delta p_I(t)}{p_0} = P(t - \theta_{21}), \quad (32)$$

$$\text{где } \Delta p_I(t) = p_I(t) - p_0, \quad \Delta p_{II}(t) = p_{II}(t),$$

θ_{lag2} и $-\theta_{21}$ — времена запаздывания изменения давления в объеме V_{II} и V_I соответственно.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из (15), (27) следует, что время запаздывания изменения давления в объеме V_{II} не зависит от расположения бислойной мембраны (так как

$$\theta_{lag1} = \theta_{lag2} = \theta_{lag} = \frac{\tau_1 [(z+3) + Du(3z+1)]}{6(Du+1)},$$

а в объеме V_I зависит (так как $\theta_{12} \neq \theta_{21}$).

Также заметим, что если мембрана однослойная, например состоит только из селективного слоя толщиной l_1 , а $l_2 = 0$, то из (19) получим, что времена запаздывания $\theta_{lag1} = \frac{l_1^2}{6D_1}$ и $-\theta_{12} = \frac{l_1^2}{3D_1}$ совпадают с соответствующими выражениями для времен запаздывания в случае однослойной мембраны $\theta_{lag} = \frac{l_1^2}{6D_1}$ и $-\theta_{12} = \frac{l_1^2}{3D_1}$.

Для нахождения всех параметров газопереноса каждого слоя методом времени задержки с учетом (19) и (31) в общем случае необходимо решить следующую систему нелинейных уравнений:

$$\begin{cases} \theta_{lag} = \frac{\tau_1 [(z+3) + Du(3z+1)]}{6(Du+1)} \\ \theta_{12} = -\frac{\tau_1 [Du^2 + Du z + 3Du + 3]}{3(Du+1)Du} \\ \theta_{21} = -\frac{\tau_1 [z + Du + 3Duz + 3Du^2 z]}{3(Du+1)Du} \end{cases} \quad (33)$$

Анализ системы (33) показал, что она может быть решена относительно неизвестных параметров τ_1 , z , Du численно или сведена к алгебраическому уравнению 4-го порядка, аналитическое решение которого содержит 4 корня, однако данные способы решения для практического использования неудобны. Более тщательное исследование позволило предложить простой способ нахождения всех параметров газопереноса в слоях бислойной мембраны, который заключается в нахождении из экспериментальных данных времен задержки для двух рассмотренных расположений бислойной мембраны в установке МВЗ следующего параметра:

$$L = -\frac{\theta_{lag}}{(\theta_{12} + \theta_{21}) + 2\theta_{lag}}. \quad (34)$$

В то же время, с учетом полученных в работе теоретических выражений (33), данный параметр равен:

$$L = \frac{Du[(z+3) + Du(3z+1)]}{[6Duz + 2Du + 2z + 6]} = \frac{Du}{2}. \quad (35)$$

С учетом (34)–(35) вычислим значение параметра $Du = 2L$. Поскольку $Du = \frac{P_2}{P_1}$, то находим $P_2 = 2LP_1$, а затем, с учетом (21) и экспериментально найденных значений проницаемости бислойной мембраны P и L , несложно определить значения проницаемостей каждого мембранного слоя:

$$P_1 = \frac{2LP}{(1+2L)}, P_2 = \frac{(2L)^2 P}{(1+2L)}. \quad (36)$$

С помощью экспериментально полученных θ_{12} и θ_{21} и соотношений (33) вычислим значение z из следующего выражения:

$$z = \frac{[\rho(Du^2 + 3Du + 3) - Du]}{[1 + 3Du + 3Du^2 - \rho Du]}, \quad (37)$$

где $\rho = \frac{\theta_{12}}{\theta_{21}}$.

Далее, с учетом (37) и экспериментального значения θ_{lag} и вычисленного Du определим характерные времена диффузии в соответствующих мембранных слоях:

$$\tau_1 = \theta_{lag} \frac{6(Du+1)}{[(z+3) + Du(3z+1)]}, \tau_2 = z\tau_1. \quad (38)$$

Теперь несложно вычислить коэффициенты диффузии мембранных слоев из следующих выражений:

$$D_1 = \frac{l_1^2}{\tau_1}, D_2 = \frac{l_2^2}{\tau_2}. \quad (39)$$

Коэффициенты растворимости вычислим с учетом рассчитанных выше параметров по формулам:

$$K_1 = \frac{P_1 \tau_1}{l_1}, K_2 = \frac{P_2 \tau_2}{l_2}. \quad (40)$$

Таким образом, с помощью предложенного подхода мы можем определить параметры газопереноса всех слоев мембраны.

Отметим важный частный случай, когда подложка обладает заметно более высокой проницаемостью, чем селективный слой, т.е. $Du = \frac{P_2}{P_1} \gg 1$.

Тогда достаточно воспользоваться экспериментальными данными по изменению давления, например только для случая 1, и соотношениями (19). Тогда:

$$P = P_1, \theta_{lag} = \frac{\tau_1 [(3z + 1)]}{6}, \theta_{12} = -\frac{\tau_1}{3}. \quad (41)$$

Отсюда вычислим основные параметры селективного слоя из экспериментальных значений времен задержки:

$$\tau_1 = -3\theta_{12}, \quad z = \frac{1}{3} \left(\frac{2\theta_{lag}}{-\theta_{12}} - 1 \right), \quad \tau_2 = - \left(\frac{2\theta_{lag}}{-\theta_{12}} - 1 \right) \theta_{12},$$

$$D_i = \frac{l_i^2}{\tau_i} \text{ и } K_1 = \frac{P_1 \tau_1}{l_1}. \quad (42)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые для определения параметров газопереноса мембранных слоев бислойной мембраны предложен модифицированный метод времени запаздывания. Получены теоретические выражения для времени запаздывания изменения давления газа в ячейках мембранной установки с бислойной мембраной. Показано, что время запаздывания изменения давления в объеме V_{II} не зависит, а в V_I зависит от пространственного расположения бислойной мембраны. Установлено, что для нахождения всех параметров газопереноса мембранных слоев необходимо экспериментально определить времена запаздывания изменения давления для двух различных расположений мембраны по отношению к входящему в мембранную установку газу. Предложен метод, позволяющий с помощью полученных аналитических выражений и соответствующих экспериментальных времен запаздывания определять не только газопроницаемость бислойной мембраны, но и газопроницаемости ее слоев, а также их коэффициенты диффузии и растворимости. Предложенный метод также может быть использован для оценки степени влияния различных методов модификации мембранных слоев и способов формирования бислойной мембраны на параметры газопереноса мембраны и ее слоев.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в порядке личной инициативы автора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galizia M., Chi W.S., Smith Z.P., Merkel T.C., Baker R.W., Freeman B.D. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. P. 7809.
2. Murali R.S., Sankarshana T., Sridhar S. // *Separ. Purif. Rev.* 2013. V. 42. P. 130.
3. George G., Bhorla N., Alhallaq S., Abdala A., Mittal V. // *Separ. Purif. Technol.* 2016. V. 158. P. 333.
4. Волков В.В., Мчедlishvili Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. // *Мембраны и нанотехнологии. Российские нанотехнологии*. 2008. Т. 3. № 11. С. 67.
5. Esposito E., Dellamuzia L., Moretti U., Fuoco A., Giorno L., Jansen J.C. // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 281.
6. Micari M., Agrawal K.V. // *J. Membr. Sci.* 2022. V. 641. P. 119883.
7. Castel C., Favre E. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 548. № 15. P. 345.
8. Kentish S.E. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 6190.
9. Deng J., Huang Z., Sundell B.J., Harrigan D.J., Sharber S.A., Zhang K., Guo R., Galizia M. // *Polymer*. 2021. V. 229. P. 123988.
10. Drioli E., Tocci E. // *Membrane*. 2016. V. 41. № 6. P. 287–296.
11. Jiang Lan Ying, Li Pei, Wang Yan // *Processes*. 2019. V. 7. P. 144.
12. Drioli E., Macedonio F., Tocci E. // *Sep. and Purif. Tech.* 2021. V. 275. № 15. P. 119196.
13. Бекман И.Н. Математика диффузии: Учебное пособие. М.: ОНТОПРИНТ, 2016. 420 с.
14. Бекман И.Н. Высшая математика: математический аппарат диффузии. 2-е изд., испр. и доп. М.: Юрайт, 2017. 406 с.
15. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986. 280 с.
16. Ugrozov V.V. // *Membr. Membr. Technol.* 2024. V. 6. № 4. P. 267.
17. Daynes H.A. // *Proc. Roy. Soc. A: Math., Phys. Eng. Sci.* 1920. V. 97. № 685. P. 286.
18. Felder R.M. // *J. Membr. Sci.* 1978. V. 3. P. 15.
19. Rutherford S.W., Do D.D. // *Adsorption*. 1997. V. 3. P. 283.
20. Shah J.C. // *Int. J. Pharm.* 1993. V. 90. P. 161.
21. Favre E., Morliere N., Roizard D. // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 207. № 1. P. 59.

22. *Al-Ismaily M., Wijmans J.G., Kruczek B.* // J. Memb. Sci. 2012. V. 423–424. P. 165.
23. *Villaluenga J.P.G., Seoane B.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. P. 3013.
24. *Bai D., Asempour F., Kruczek B.* // Chem. Eng. Res. Des. 2020. V. 162. P. 228.
25. *Ma Cuihua, Wang Ming, Wang Zhi, Gao Min, Wang Jixiao* // Journal of CO₂. 2020. V. 42. P. 101296.
26. *Min Liu, Nothling M.D., Sui Zhang, Qiang Fu, Qiao G.G.* // Progress in Polymer Science. 2022. V. 126. P. 101504.
27. *Zain Ali, Yingge Wang, Wojciech Ogieglo, Federico Pacheco, Hakkim Voyusha, Yu Han, Ingo Pinnau* // Journal of Membrane Science. 2021. V. 618. P. 118572.
28. *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.
29. *Xie K., Fu Q., Qiao G.G., Webley P.A.* // J. Membr. Sci. 2019. V. 572. P. 38.
30. *McVerry 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.
31. *Liang C.Z., Chung T.-S., Lai J.-Y.* // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 97. P. 101141.
32. *Ugrozov V.V., Bakhtin D.S., Balynin A.V., Polevaya V.G., Volkov A.V.* // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. P. 347.
33. *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.V.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 6417.
34. *Ming Yu., Foster A.B., Kentish S.E., Scholes C.A., Budd P.M.* // J. Memb. Sci. 2025. V. 722. P. 123844.
35. *Henis J.M.S., Tripodi M.K.* // J. Membr. Sci. 1981. V. 8. P. 233.
36. *Zhao J., Hea G., Liua G., Pana F., Wua H., Jinc W., Jianga Z.* // Progress in Polymer Sci. 2018. V. 80. P. 125.
37. *Ugrozov V.V.* // Membr. Membr. Technol. 2024. V. 6. № 1. P. 9.
38. *Bakhtin D.S., Borisov I.L., Polevaya V.G., Budd P.M., Volkov A.V.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1696. № 1. P. 012038.

Modified Lag Time Method for Determination of Gas Transfer Parameters of Membrane Layers of Bilayer Membrane

V. V. Ugrozov^{1, *}

¹*Financial University under the Government of the Russian Federation, Leningradsky Prospekt, 49, Moscow, 125993, Russia*

^{*}*e-mail: vugr@rambler.ru*

For the first time, a modified lag time method has been developed to determine the gas transfer parameters of layers of bilayer membrane. Analytical expressions for the lag time of gas pressure change depending on the position of the bilayer membrane in the membrane system are obtained. For the first time, a method is proposed to determine the permeabilities, diffusion coefficients and gas solubility of each layer of a bilayer membrane. It can also be used to evaluate the degree of influence of different methods of membrane layer modification and methods of bilayer membrane formation on the gas transfer parameters of the membrane and its layers.

Keywords: bilayer membrane, diffusion, lag time method, selective layer, substrate