

Maciej SZWAST

e-mail: mszwast@ichip.pw.edu.pl

Katedra Inżynierii Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Opracowanie nowej immobilizowanej membrany ciekłej do rozdziału składników gazowych

Wstęp

W ostatnich latach zauważa się rosnące zainteresowanie przemysłu zastosowaniem membran do separacji gazów. Stosowane szeroko metody rozdziału składników gazowych, takie jak metody absorpcyjne, w tym PSA czy kriogeniczne, związane są ze stosunkowo dużą konsumpcją sorbentów lub energii. Poszukiwanie bardziej ekonomicznych metod rozdziału mieszanin gazowych koncentruje się obecnie na technikach membranowych.

Rozdział składników gazowych przy użyciu membran może być realizowany zarówno na membranach porowatych, jak i nieporowatych [Szwast, 2012; Yampolskii i in., 2006]. W przypadku tych pierwszych separacja składników mieszaniny zachodzi dzięki dyfuzji Knudsen, w której główną rolę odgrywa średnia droga swobodna cząsteczek gazów. Dla efektywnej separacji konieczne jest użycie membrany, w której średnice porów są mniejsze od średniej drogi swobodnej cząsteczek separowanych gazów. Taka metoda rozdziału jest bardzo nieefektywna, zwłaszcza w odniesieniu do rozdziału gazów niewiele różniących się masą cząsteczkową. W przypadku membran nieporowatych, inaczej zwanych litymi, rozdział składników gazowych możliwy jest dzięki występującemu w tego typu membranach mechanizmowi rozpuszczania-dyfuzji. Mechanizm ten, słuszny dla cieczy i ciał stałych, polega na adsorbowaniu cząsteczki gazu na powierzchni membrany, rozpuszczeniu w materiale membrany, a następnie na dyfuzyjnym przepływie składnika na drugą stronę membrany i jego resorpcji. Mechanizm ten jest szeroko wykorzystywany w membranach polimerowych realizujących proces odwróconej osmozy, a także w membranach polimerowych stosowanych do separacji gazów.

Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat zauważyć można wzrost zainteresowania badaczy nad zastosowaniem immobilizowanych membran ciekłych do rozdziału składników gazowych [Teramoto i in., 2001]. Temu zagadnieniu poświęcone były badania, których wyniki przedstawiono w niniejszej pracy. Przygotowano własną membranę immobilizowaną i przeprowadzono wstępne badania przepuszczalności pojedynczych czystych gazów.

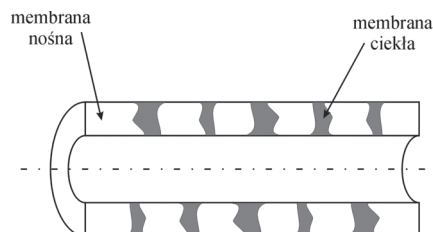
Immobilizowana membrana ciekła

Membraną ciekłą LM (*Liquid Membrane*) nazywa się taką fazę ciekłą, która oddziela od siebie dwie inne fazy ciekłe lub gazowe i zapewnia selektywny transport składników pomiędzy oddzielanymi fazami. Membranę ciekłą może stanowić niemieszająca się z innymi cieczami warstwa cieczy znajdująca się pomiędzy innymi cieczami. Warunkiem istnienia takiego układu jest odpowiedni dobór gęstości poszczególnych faz, w tym fazy membranowej.

Membrana ciekła może być również zawieszona w matrycy ciała stałego stanowiąc tzw. ciekłą membranę immobilizowaną SLM (*Supported Liquid Membrane*). Takie umocowanie membrany ciekłej w sposób oczywisty poszerza zakres jej zastosowań. Matrycę dla membrany SLM może w szczególności stanowić membrana mikroporowata. Wówczas nośność zapewnia membrana porowata, zaś selektywność transportu zapewnia membrana ciekła umiejscowiona wewnątrz porów membrany nośnej. Immobilizowaną membranę ciekłą należy traktować jako membranę nieporowatą. Spodziewać się zatem należy, że transport substancji będzie przebiegał według mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji. Mechanizm ten może być dodatkowo wspomagany obecnością w fazie ciekłej tzw. przenośników, to jest substancji, które charakteryzują się

większym powinowactwem do jednego ze składników separowanej mieszaniny, niż do drugiego ze składników.

Schemat immobilizowanej membrany ciekłej wykonanej na bazie mikroporowatej membrany kapilarnej przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Schemat immobilizowanej membrany ciekłej (SLM)

Mechanizm rozpuszczania – dyfuzji

Mechanizm rozpuszczania – dyfuzji dotyczy procesów membranowych, w których wykorzystywana jest membrana nieporowata. Poniższe rozważania ograniczone zostaną do transportu składnika gazowego wzdłuż grubości membrany.

Mechanizm rozpuszczania – dyfuzji podzielony może zostać na trzy etapy. Pierwszym z nich jest rozpuszczenie w materiale membrany cząsteczki gazu. Szybkość tego etapu mierzona wartością współczynnika sorpcji S warunkowana jest zarówno poprzez rodzaj gazu, jak i materiał membrany. Drugim etapem jest dyfuzja rozpuszczonego składnika wzdłuż długości membrany. Szybkość tego etapu warunkowana jest wartością współczynnika dyfuzji D , który podobnie jak w przypadku współczynnika sorpcji przyjmuje różne wartości dla różnych gazów i różnych materiałów membrany. Selektywność transportu membrany litej związana jest zatem z różnicą w szybkościach rozpuszczania i dyfuzji różnych składników w materiale membrany.

Gęstość strumienia molowego N_i [mol/(m²·s)] składnika i transportowanego przez membranę o grubości l opisana może być prostą zależnością [Szwast, 2012; Yampolskii i in., 2006]:

$$N_i = \frac{P_i}{l} \Delta p_i \quad (1)$$

gdzie:

l – grubość membrany [m],
 P_i – przepuszczalność membrany dla gazu i , [barrer], [mol/(m·s·Pa)],
 Δp_i – różnica ciśnień cząstkowych składnika i po obu stronach membrany [Pa].

Przepuszczalność membrany określona jest zależnością:

$$P_i = S_i D_i \quad (2)$$

gdzie:

S_i – współczynnik sorpcji składnika i [mol s²/(kg·m²)],
 D_i – współczynnik dyfuzji składnika i [m²/s]

Powszechnie używaną jednostką przepuszczalności jest 1 barrer, który odpowiada 10⁻¹¹ cm³_{STP}·cm²·cm⁻³·s⁻¹·mm Hg⁻¹.

Selektywność procesu separacji gazów mierzona jest przez współczynnik selektywności α [-], który definiowany jest następująco [Szwast, 2012; Yampolskii i in., 2006]:

$$\alpha = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \quad (3)$$

gdzie:

y – ułamki molowe składników A i B w permeacie [-],

x – ułamki molowe składników A i B w nadawie [-].

Dla procesu rozdzielania składników gazowych przebiegającego według mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji prawdziwa jest następująca zależność opisująca współczynnik selektywności (przy założeniu braku spadku ciśnienia wzdłuż modułu oraz braku wpływu poszczególnych składników mieszaniny na permeację pozostałych):

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (4)$$

Badania doświadczalne

Przygotowanie i charakterystyka membrany

Do badań przygotowano samodzielnie membrany typu SLM. Warstwę podkładową, matrycę, stanowiły kapilarne mikroporowate membrany polipropylenowe o średniej średnicy porów 0,3 μm , średnicy zewnętrznej 2,6 mm oraz średnicy wewnętrznej 1,8 mm. Porowatość membran wynosi 70%. Membranę ciekłą stanowił czysty olej silikonowy.

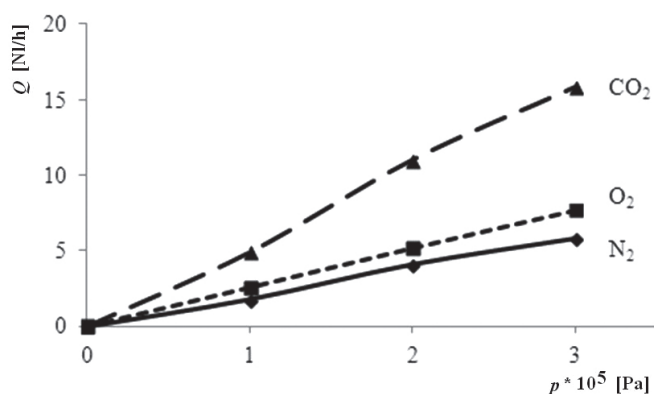
Suche membrany polipropylenowe w liczbie 18 sztuk zostały zabudowane w rurowy moduł membranowy wykonany z PVC. Budowa modułu umożliwia filtrację w obu kierunkach: od wewnątrz na zewnątrz kapilar oraz od zewnątrz do wewnątrz kapilar. Długość czynna membran w module to 73 cm. Do modułu membranowego podłączony został układ hydrauliczny, który przez 3 doby wymuszał przepływ oleju silikonowego wzdłuż kapilar. Po upływie tego czasu stwierdzono, że pory membrany zostały wypełnione olejem silikonowym. Właściwości fizykochemiczne oleju silikonowego powodują, że do usunięcia oleju z porów membrany potrzebne jest ciśnienie przekraczające 5 bar, zaś sam proces wypływania oleju w takich warunkach ciśnieniowych jest powolny.

Parametry geometryczne kapilar oraz ich porowatość pozwala na wyliczenie powierzchni czynnej membrany ciekłej oraz jej grubości. Wynoszą one odpowiednio 520 cm^2 i 0,4 mm.

W procesie separacji gazów założyć można, z uwagi na większe współczynniki dyfuzji gazu w cieczy niż w polimerze, że transport składników gazowych odbywał się będzie tylko poprzez membranę ciekłą, zaś membrana podporowa stanowić będzie barierę dla transportu gazu [Kislik, 2010].

Pomiary przepuszczalności

Pomiary przepuszczalności membrany SLM zbudowanej z polipropylenowego podkładu i oleju silikonowego prowadzono dla czystych gazów. Przepuszczalność wyznaczono według wzoru (1) na podstawie pomiarów przepływu gazu przez membranę. Do pomiarów wybrano tlen, azot oraz dwutlenek węgla. Badania prowadzono dla różnych ciśnień, lecz przy stałej temperaturze 20°C. Pomiary powtórzono 3-krotnie, a średnie wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Przepływ objętościowy składników gazowych przez membranę

Wyniki przedstawione na rys. 2 wskazują, że proces przebiega zgodnie z równ. (1), to znaczy zachowana jest liniowa zależność między strumieniem a ciśnieniem.

Wyniki te wykorzystane zostały do obliczenia przepuszczalności membrany SLM dla poszczególnych gazów. Wyniki tych obliczeń zebrane zostały w tab. 1.

Tab.1. Przepuszczalność membrany dla gazów

	Przepuszczalność P [barrer]			
	1 bar	2 bar	3 bar	Średnia
N_2	5128	5840	5508	5492
O_2	7407	7407	7312	7376
CO_2	13960	15670	15005	14878

Wartości przepuszczalności przedstawione w tab.1 są co do rzędu wielkości zgodne z wartościami przepuszczalności gazów przez inne membrany ciekłe [Teramoto i in., 2001]. Wysokie wartości współczynnika przepuszczalności w odniesieniu do wartości tego współczynnika dla litych membran polimerowych wynikają ze wspomnianej większej dyfuzyjności gazów w cieczach niż w polimerach.

Wykorzystując dane z tab.1 oraz równ. (4) obliczyć można współczynniki selektywności wykonanej membrany SLM dla różnych par gazów. Wyniki obliczeń, dla średniej wartości przepuszczalności, zawarto w tab. 2.

Tab. 2. Selektywność membrany dla poszczególnych par gazów

	Selektywność α [-]
O_2/N_2	1,3
CO_2/N_2	2,7
CO_2/O_2	2,0

Wartości współczynników selektywności przedstawione w tab. 2 są dużo niższe niż współczynniki dla tych samych par gazów otrzymane dla innej membrany ciekłej [Teramoto i in., 2001].

Podsumowanie i wnioski

Wytworzono własną membranę typu SLM przy użyciu mikroporowatych kapilar polipropylenowych oraz oleju silikonowego.

Przeprowadzone badania wskazują, że tak wykonana membrana posiada właściwości, jakich oczekuje się od membran wykorzystywanych w separacji gazów. Wyniki przepuszczalności gazów przez tę membranę są porównywalne z innymi wynikami przedstawianymi w literaturze dla innych cieczy tworzących membranę.

Jednakże wartości otrzymanych współczynników selektywności są dużo niższe niż przedstawiane w literaturze dla innych membran ciekłych. Dla kilku cieczy można również znaleźć w literaturze wartości współczynników selektywności porównywalne z uzyskanymi w niniejszej pracy. Można zatem wnioskować, że uzyskana membrana jest wolna od wad, a uzyskane wyniki są wyłączną konsekwencją właściwości zastosowanych materiałów.

Wartością dodaną przeprowadzonych badań jest opracowanie metody wytwarzania i badania membran typu SLM, co pozwoli na prowadzenie dalszych badań z wykorzystaniem innego typu membran oraz cieczy.

LITERATURA

- Szwast M., 2012, Membrany polimerowe do rozdzielania gazów. *Przem. Chem.*, **91**, nr 7, 1356-1361
- Yampolskii Yu., Pinnau I., Freeman B.D. (Eds), 2006. *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. Wiley
- Teramoto M., Taisuke Maki N., Matsuyama H., 2001. Gas separation by liquid membrane accompanied by permeation of membrane liquid through membrane physical transport. *Separation and Purification Technology*, **24**, 101-112. DOI: 10.1016/S1383-5866(00)00216-1
- Kislik V. (Ed.), 2010, *Liquid membranes: principles and application in chemical separations and wastewater treatment*. Elsevier

Praca była finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 w ramach grantu badawczo-rozwojowego NCBiR nr NR14-0050-10.