

Piotr Tomasz MITKOWSKI, Lubomira BRONIARZ-PRESS

e-mail: piotr.mitkowski@put.poznan.pl

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Baza danych procesów membranowych: *MemData*

Wstęp

Membranowe techniki rozdzielania mieszanin (MBTRM) okazują się coraz częściej dobrą alternatywą dla separacji mieszanin posiadających granice rozdziału (np. azeotrop) oraz dla selektywnego usuwania składników z mieszanin reakcyjnych. Zazwyczaj MBTRM dobierane są na podstawie doświadczenia osób dokonujących wyboru. Ponadto mało jest dostępnych informacji odnośnie sposobów przewidywania strumieni składników permeujących przez membranę, w szczególności odnoszących się do mieszanin wieloskładnikowych. W związku z powyższym konieczna jest dogłębna analiza danych literaturowych w celu doboru fizycznie możliwej MBTRM, łącznie z jej parametrami procesowymi. Konieczność przeszukiwania dużej liczby informacji literaturowych powoduje ignorowanie MBTRM w projektowanych instalacjach chemicznych i biochemicznych, dlatego zajęto się stworzeniem bazy danych procesów membranowych.

Do tej pory, autorzy zidentyfikowali następujące bazy danych membran i procesów membranowych: 1) *Catalogue Membrane Technology* dostarczany przez *Dechema*, 2) *MBR database* dostarczana przez *MBR Network*.

Catalogue Membrane Technology zalecany jest przez *DECHEMA, Department of Membrane Technology* [1] i dostarcza informacji na temat podmiotów zajmujących się badaniami, projektowaniem i dostarczaniem rozwiązań procesów membranowych w Niemczech, Austrii i Szwajcarii. Baza ta nie dostarcza informacji dotyczących charakterystyki membran, parametrów procesowych i charakterystyki rozdzielania mieszanin.

Baza danych MBR zarządzana przez *MBR Network* jest ukierunkowana na membranowe bioreaktory wykorzystywane w oczyszczaniu ścieków. Baza danych MBR jest dostępna w internecie [2] i zawiera informacje na temat producentów bioreaktorów, możliwych zastosowań, ale nie dostarcza informacji na temat charakterystyki rozdzielania mieszanin.

W literaturze cytuje się bazę danych *Günthera i Hapke* [3], jednak ze względu na zawieszenie tego projektu jest ona już niedostępna. *Günther i Hapke* [3] stworzyli bazę danych dedykowaną specjalistą z dziedziny MBTRM. Głównym celem bazy danych była pomoc specjalistom w doborze modułów membranowych w celu przeniesienia procesu do większej skali i do szczegółowych analiz inżynierskich. Baza ta składała się z trzech głównych części powiązanych ze sobą i odnoszących się do następujących informacji: 1) podstawowe dane modułu membranowego wraz z danymi dostarczonymi przez producenta, 2) część obliczeniowa charakterystyk modułów dla zadanych warunków procesowych (dostępny tylko dla odwróconej osmozy), 3) rozszerzone dane dotyczące zastosowań i charakterystyki rozdzielania mieszaniny. *Günther i Hapke* [3] zawarli w bazie dane dotyczące 4 MBTRM: odwróconej osmozy, nanofiltracji, ultrafiltracji i mikrofiltracji. Zastrzegli oni, że celem bazy danych jest pomoc badaczom i inżynierom w projektowaniu i analizie MBTRM, a nie ich zastąpienie. Bez posiadania odpowiedniej wiedzy na temat MBTRM nie jest możliwe odpowiednie wykorzystanie bazy danych membran. Stworzona baza danych nie jest systemem eksperckim i nie rozważa wpływu charakterystyki surówki i warunków procesowych na dobór modułu membranowego.

Należy jednocześnie zaznaczyć, że *Polymer Handbook* [3] również dostarcza wielu cennych informacji dotyczących permeatywności, dyfuzyjności i rozpuszczalności czystych składników (głównie gazów) w membranach polimerowych.

Struktura i implementacja bazy danych procesów membranowych *MemData*

Zasadniczym celem utworzonej bazy danych procesów membranowych *MemData* jest dostarczenie rzetelnych informacji na temat zbadanych procesów membranowych wykorzystywanych do rozdzielania mieszanin. Projektant procesów chemicznych może wykorzystywać bazę danych jako narzędzie pomocnicze do wstępnej analizy możliwości zastosowania MBTRM poprzez dobór nie tylko techniki, ale również membrany, okna operacyjnego (temperatura i ciśnienia) oraz stężenia zasilania i permeatu. Projektant komunikuje się z bazą danych za pomocą predefiniowanych kwereń.

Struktura bazy danych

Struktura nowej bazy danych odzwierciedla strukturę i typ informacji przechowywanych w bazie danych. Baza danych membran dostarcza informacji niezbędnych projektantowi w celu oceny możliwości rozdzielania mieszanin przy użyciu MBTRM. Z tego względu użytkownik powinien mieć dostęp do wszystkich kluczowych danych opisujących MBTRM takich, jak rodzaj procesu, warunki prowadzenia procesu (temperatura i ciśnienie), skład mieszaniny zasilającej i permeatu, permeatywności poszczególnych składników, dane opisujące skład i strukturę membrany oraz wiele innych. Wszystkie te informacje są zebrane w bazie danych *MemData* wraz z listą referencji literaturowych dostępnych w osobnym folderze. Listę najważniejszych parametrów dotyczących samych membran zawartych w *MemData* przedstawiono w tab. 1.

W związku z dostępnością w literaturze dużej liczby modeli opisujących transport masy przez membranę i korelacji przedstawiających cha-

Tab. 1. Lista podstawowych parametrów w bazie *MemData*

Właściwości struktury membrany		Właściwości procesowe	
T_g	Temperatura zeszklenia	L_p	Współczynnik permeatywności hydraulicznej
ρ	Gęstość polimeru	P	Współczynnik permeatywności
l	Grubość warstwy aktywnej	D	Współczynnik dyfuzyjności
ε	Porowatość	S	Współczynnik rozpuszczalności
τ	Krętość	J	Strumień składnika

Tab. 2. Eksperymentalne i semi-eksperymentalne korelacje permeatywności uwzględnione w *MemData*

Model transportu masy	Permeatywność	Parametry modelu w <i>MemData</i>
Model <i>Short-Cut</i>	$Q_i^0 \exp\left[-\frac{E_i}{R}\left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T}\right)\right]$	Q_i^0, E_i, T^0, R
<i>Meyer-Blumenroth</i>	$\frac{\bar{D}_i^T}{\bar{\gamma}_{M,i}^T}$, gdzie: $\bar{\gamma}_{M,i}^T = \sqrt{\gamma_{M,i}^F \gamma_{M,i}^P}$ $\bar{D}_i^T = \bar{D}_i^0 \exp\left[-\frac{E_i}{R}\left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T}\right)\right]$ $\gamma_{M,i}^z = \exp\left[B_i^0 \left(1 - \sum_{j=1}^{NC} B_{ij} \frac{J_j^F}{J_i^0}\right)\right]$; $z \in \{F, P\}$	$\bar{D}_i^T(T^0), E_i, T^0, B_i^0, B_{ij}, R$
Rozpuszczalnościowy	$\frac{P_i^0}{l_M} \exp\left[-\frac{E_i}{R}\left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T}\right)\right]$	P_i^0, l_M, E_i, T^0, R

rakterystykę rozdzielania mieszanin, zebrano w bazie danych wartości parametrów najczęściej spotykanych modeli i charakterystyk (Tab. 2). Dane zawarte w *MemData* są powiązane ze sobą z wykorzystaniem modelu encja-relacja szeroko stosowanego w inżynierii oprogramowania.

Implementacja bazy danych *MemData*

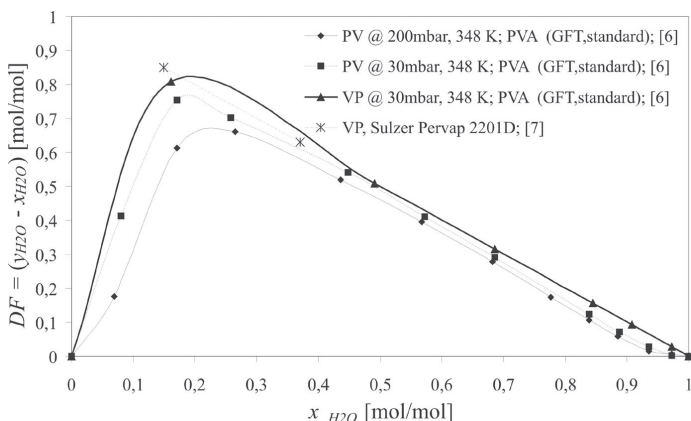
Ze względu na przyjazność programu *Microsoft Access* został on wybrany jako najbardziej odpowiednie środowisko programistyczne do rozwoju bazy danych *MemData*. Dodatkowo *Microsoft Access* umożliwia wykorzystanie połączenia języka SQL (*Sequential Query Language*) z VBA (*Visual Basic for Applications*) i tworzenie skomplikowanych procedur wykorzystujących dane zawarte w bazie danych, co w dalszym etapie prowadzi do uzyskiwania konkretnych informacji. Ponadto tak dobrane środowisko informatyczne pozwala użytkownikowi na łatwe przeniesienie informacji pozyskanych z *MemData* do innych aplikacji z rodziny *Microsoft Office*, w szczególności do *MS Excel*, w którym można dokonywać dalszych obliczeń. W przypadku *MemData* zdefiniowano szereg kwerend, które w łatwy sposób pozwalają uzyskać zestawienia niezbędne w analizie zagadnień związanych z rozdzielaniem mieszanin przy pomocy technik separacji membranowych. Kwerendy zawarte w *MemData* są uszeregowane w 4 panelach: 1) lista składników chemicznych, 2) dodawanie i edycja danych, 3) przeszukiwanie bazy danych i 4) statystyka bazy danych. *MemData* może być przeszukiwana w celu znalezienia wyników eksperymentalnych opisujących gęstości strumienia składników separowanych mieszanin lub permeatywności czystych składników przez membrany w zależności od zadanej temperatury.

Zastosowanie bazy danych *MemData*

Poniżej przedstawiono dwa przykłady zastosowania bazy danych *MemData* dotyczących separacji mieszaniny binarnej propanolu i wody oraz poszukiwania membrany, która posiada najwyższą permeatywność tlenu gazowego.

Rozdział mieszaniny dwuskładnikowej propanol-woda

Na podstawie analizy produkcji estru propylowego kwasu propionowego z propanolu i kwasu propionowego stwierdzono, że zasadniczym problemem separacyjnym jest rozdział mieszaniny propanolu i wody [5]. Wykorzystując bazę danych *MemData* możliwe było znalezienie danych eksperymentalnych rozdzielania mieszaniny propanol-woda z wykorzystaniem dwóch rodzajów procesów membranowych: perwaporacji i permeacji par. Porównanie wykresów sił napędowych w ukła-



Rys. 1. Wykres siły napędowej dla membranowych technik rozdziału mieszaniny binarnej propan-1-ol – woda. VP – permeacja par, PV – perwaporacja, PVA – poliwinyl alkohol

dzie współrzędnych siły napędowej w zależności od stężenia propanolu dla tych metod separacji z uwzględnieniem różnych membran przedstawiono na rys. 1. Należy zauważyć, że wszystkie przedstawione na rys. 1 techniki są fizycznie możliwe w całym zakresie stężeń mieszaniny dwuskładnikowej. Największą siłą napędową charakteryzuje się permeacja par z wykorzystaniem membrany GFT pod ciśnieniem 30 mbar w temperaturze 348 K.

Permeacja tlenu gazowego

Wysokiej czystości tlen jest wykorzystywany przy produkcji metali, szkła, amoniaku i w zintegrowany procesie gazyfikacji (IGCC) [8]. W związku z tym permeatywność tlenu przez membranę odgrywa zasadniczą rolę w produkcji czystego tlenu z powietrza. Przeszukiwanie bazy danych *MemData* pozwoliło uzyskać listę 193 różnych membran, dla których znane są dane permeatywności tlenu. Jedną z opcji w bazie danych jest możliwość podania temperatury, dla której interesuje nas wartość permeatywności.

Największą permeatywność w temperaturze 300 K uzyskuje się dla membrany wytworzonej z kopolimeru styren/kwas styrenosulfonowy. Wynosi ona $2,27 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ Pa} \cdot \text{s})$. Selektowność zdefiniowana jako stosunek między permeatywnością tlenu i azotu wynosi w tym przypadku 6,6.

Podsumowanie

Wykorzystywanie uporządkowanych informacji w postaci bazy danych ułatwia pracę inżynierowi podczas projektowania procesów chemicznych. Z tego względu autorzy zostali zainspirowani do stworzenia i rozbudowy bazy danych procesów membranowych *MemData* na potrzeby wspomnienia projektowania membranowych technik rozdziału mieszanin. Dane zawarte w *MemData* pochodzą z szeroko dostępnej literatury, są sklasyfikowane i zgrupowane w odpowiednich kategoriach, co ułatwia przeszukiwanie bazy danych poprzez wbudowane kwerendy. Jak to zostało przedstawione na dwóch przykładach, *MemData* efektywnie wspomaga użytkownika w wyborze adekwatnej membrany techniki rozdziału i przekazuje informacje na temat przeprowadzonych eksperymentów wraz z podaniem odpowiednich referencji literaturowych. Należy jednak wziąć pod uwagę, że *MemData* nie jest systemem eksperckim, który mógłby zastąpić doświadczonego projektanta. Umiejętnie wykorzystana baza danych może pomóc w projektowaniu procesów separacji membranowej. Zbudowana baza danych umożliwi zbieranie danych dotyczących trzech procesów membranowych: perwaporacji, permeacji par i gazów.

Do tej pory w bazie danych znajdują się informacje dotyczące 277 membran, w tym 112 punktów eksperymentalnych dotyczących gęstości strumienia składników permeujących przez membranę i 1123 współczynników permeatywności czystych składników przez membranę. Ponadto cztery modele i korelacje są również uwzględnione w bazie danych. Prace nad rozwojem bazy danych *MemData* są kontynuowane.

LITERATURA

- [1] <http://www.dechema.de/membrankatalog.html> (08.02.2010).
- [2] <http://www.mbr-network.eu/mbr-database/index.php> (08.02.2010).
- [3] R. Günther, J. Hapke: Desalination, 104, 119, (1996).
- [4] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grule: Polymer Handbook, John Wiley & Sons Inc., Nowy Jork, (1999).
- [5] P.T. Mitkowski, C. Buchaly, P. Kreis, G. E. Jonsson, A. Górak, R. Gani: Comput. Chem. Eng., 33, 551 (2009).
- [6] B. Will, R.N. Lichtenthaler: J. Membrane Sci., 68, 119, (1992).
- [7] P. Kreis: Osobiste konsultacje z dr inż. Peterem Kreisem, (2007).
- [8] X. Zhu, S. Sun, Y. He, Y. Cong, W. Yang: J. Membrane. Sci., 323, 221, (2008).