

Aleksandra JANUSZ-CYGAN, Krzysztof WARMUZIŃSKI, Manfred JASCHIK, Marek TAŃCZYK

e-mail: ajcygan@iich.gliwice.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice

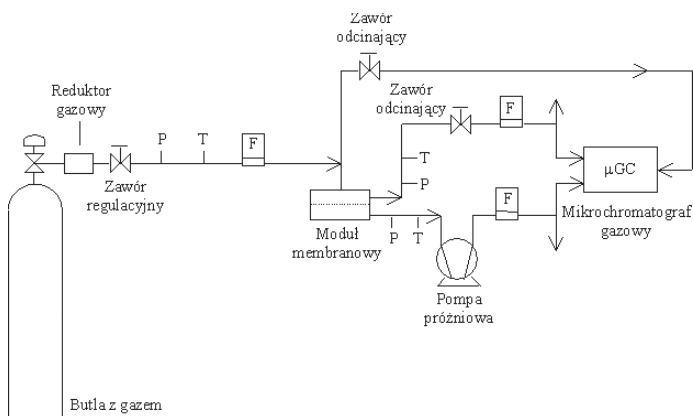
Wydzielanie CO₂ z gazów przy zastosowaniu membran dyfuzyjno-rozpuszczalnościowych (PDMS)

Wstęp

Separacja membranowa jest jedną z technik rozdzielania składników mieszanin ciekłych i gazowych. Od lat wykorzystuje się właściwości membran np. do rozdzielania mieszanin gazowych w przemyśle rafineryjnym, chemicznym, spożywcym i w medycynie. Wydzielanie CO₂ ze strumienia spalin w energetyce zawodowej jest przedmiotem prac prowadzonych w wielu ośrodkach naukowych na świecie. Jak wiadomo parametry rozdzielonych strumieni zależą przede wszystkim od rodzaju zastosowanej membrany, warunków hydrodynamicznych przepływu w module oraz od natężenia przepływu i składu mieszaniny zasilającej. Obliczenia projektowe i symulacyjne wymagają znajomości rzeczywistych współczynników separacji, gdy tymczasem producenci membran podają zwykle współczynniki permeacji czystego gazu dla określonej membrany. Zastosowanie ich do obliczeń może prowadzić do poważnych błędów i w konsekwencji do nieosiągnięcia przez instalacje przemysłowe założeń projektowych. Tylko w przypadku wstępnych obliczeń można zakładać brak interakcji strumieni permeujących składników, gdyż idealny współczynnik separacji jest różny od rzeczywistego współczynnika separacji. Celem pracy było wyznaczenie współczynników permeacji oraz rzeczywistych współczynników separacji. W Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach prowadzone są badania nad rozdziałem mieszanin CO₂/N₂ o różnym składzie ilościowym przy wykorzystaniu płaskich membran polimerowych. Warstwa aktywna stosowanej w badaniach membrany wykonana była z polidimetylosiloksanu (PDMS) o grubości 7–10 μm, a warstwę nośną stanowił polieteroimid (PEI).

Badania doświadczalne

Badania procesu permeacji gazów przeprowadzono w instalacji membranowej, której schemat pokazano na rys. 1. Instalację szczegółowo opisano w pracy [1].



Rys. 1. Schemat instalacji do badania procesu permeacji gazów

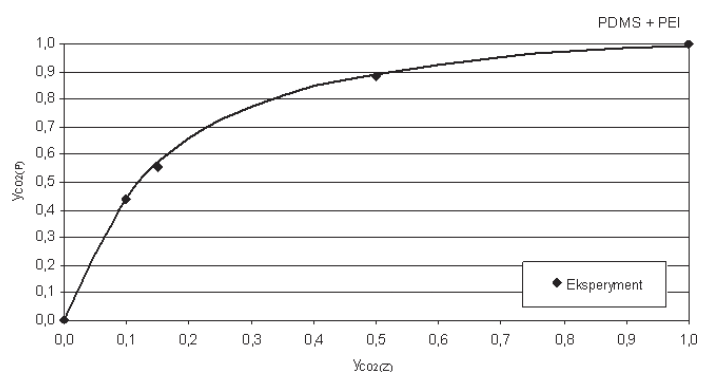
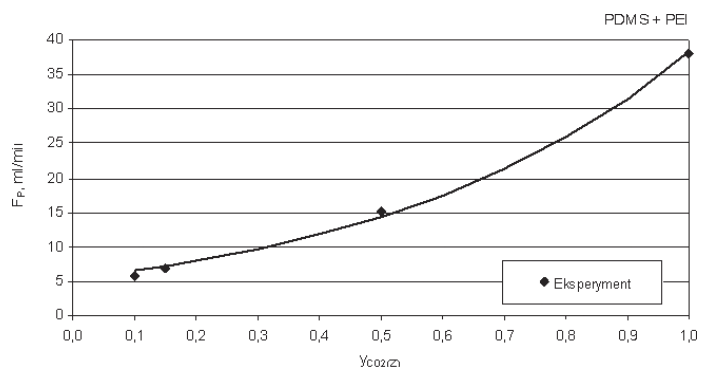
Płaski moduł filtracyjny o powierzchni czynnej membrany równej 12,6 cm² zasilano z butli gazami czystymi (CO₂ i N₂) oraz mieszaninami gazowymi zawierającymi kolejno 10, 15 i 50% CO₂ w N₂. Gaz z butli pobierano przez zawór regulacyjny i podawano do celki membranowej. Nadciśnienie gazu zasilającego wynosiło 0,9 bar. Po stronie permeatu zastosowano pompę próżniową. W badaniach uzyskiwano próżnię rzędu 100 mbar abs. Natężenie przepływu strumienia zasilającego wynosiło 100 ml_N/min. Przechodzący przez membranę permeat

był wzbogacony w ditlenek węgla. W czasie badań mierzono i kontrolowano natężenie przepływu, ciśnienie, temperaturę oraz stężenia w strumieniu zasilającym, retencie i permeacie. W celu dokładnego określenia składu mieszaniny gazowej oraz pełnego zbilansowania procesu, w układzie badawczym zastosowano 3-kanalowy mikrochromatograf gazowy firmy Varian, który umożliwia równoczesny pomiar stężenia składników w strumieniu zasilającym celkę pomiarową oraz w strumieniach permeatu i retentatu.

Wyniki badań

Na podstawie uzyskanych wyników badań wyznaczono współczynniki permeacji gazów oraz idealne i rzeczywiste współczynniki separacji.

Na rys. 2 i 3 przedstawiono odpowiednie doświadczalne zależności stężenia CO₂ w permeacie i natężenia przepływu permeatu od stężenia CO₂ w gazie zasilającym, z których korzystano przy wyznaczaniu współczynników permeacji.

Rys. 2. Zależność stężenia CO₂ w permeacie od stężenia CO₂ w strumieniu zasilającymRys. 3. Zależność natężenia przepływu permeatu od stężenia CO₂ w strumieniu zasilającym

Współczynniki permeacji badanych gazów obliczono ze wzoru [2]:

$$Q_i = \frac{F_p y_{Pi} l}{A (p_z y_{zi} - p_p y_{Pi})} \quad (1)$$

Rzeczywisty współczynnik separacji obliczono z zależności:

$$\alpha = \frac{Q_{CO_2}}{Q_{N_2}} \quad (2)$$

Do wyznaczania współczynników separacji można także stosować uproszczony wzór:

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = \frac{(y_{\text{CO}_2}/y_{\text{N}_2})_P}{(y_{\text{CO}_2}/y_{\text{N}_2})_Z} \quad (3)$$

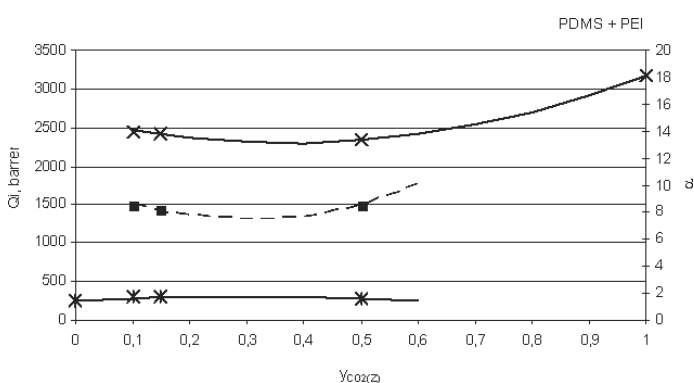
Przy czym muszą być spełnione następujące warunki [3]:

$$\frac{P_{\text{CO}_2(P)}}{P_{\text{CO}_2(Z)}} \approx 0 \quad \text{oraz} \quad \frac{P_{\text{N}_2(P)}}{P_{\text{N}_2(Z)}} \approx 0 \quad (4) (5)$$

Współczynniki permeacji gazów oraz idealne i rzeczywiste współczynniki separacji przedstawiono w postaci tabelarycznej w tab. 1 oraz w postaci graficznej na rys. 4.

Tab. 1. Zestawienie otrzymanych współczynników permeacji oraz separacji CO₂ i N₂ dla membrany PDMS

		Współczynnik permeacji, Q, barrer	Współczynnik separacji		
			idealny α*	rzeczywisty α	uproszczony α _{ij}
Czyste gazy	CO ₂	3167	12,42	-	-
	N ₂	255			
10% CO ₂ w N ₂	CO ₂	2455	-	8,44	6,93
	N ₂	291			
15% CO ₂ w N ₂	CO ₂	2428	-	8,23	7,00
	N ₂	295			
50% CO ₂ w N ₂	CO ₂	2331	-	8,42	7,78
	N ₂	277			



Rys. 4. Zależność współczynników permeacji i rzeczywistych współczynników separacji od stężenia CO₂ w strumieniu zasilającym (punktami zaznaczono punkty eksperymentalne)

Jak można zauważyć współczynniki permeacji zależą od składu gazu zasilającego moduł membranowy. Wartość współczynnika permeacji czystego CO₂ jest wyższa niż wartość współczynnika permeacji CO₂ występującego jako składnik mieszaniny gazowej. Prawdopodobnie jest to wynik zmiany rozpuszczalności CO₂ w membranie elastomerowej w obecności drugiego składnika.

Z przedstawionego wykresu wynika, że dla membrany PDMS + PEI wartość współczynnika permeacji CO₂ w mieszaninach nieznacznie spada od wartości Q_{CO₂} = 2455 barrer do wartości Q_{CO₂} = 2331 barrer przy zmianie stężenia CO₂ w mieszaninie od 10 do 50%. Następnie wartość współczynnika permeacji rośnie do wartości Q_{CO₂} = 3167 barrer dla czystego gazu.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można przyjąć, że współczynnik permeacji azotu jest prawie stały w badanym zakresie stężeń (50–100% N₂ w CO₂).

Rzeczywiste współczynniki separacji zachowują się podobnie jak współczynniki permeacji CO₂. Ich wartość początkowo maleje, a następnie gwałtownie rośnie wraz ze wzrostem stężenia CO₂ w mieszaninie zasilającej.

Literaturowe wartości współczynników permeacji czystych gazów to: Q_{CO₂} = 2317÷3200 barrer i Q_{N₂} = 200÷280 barrer [4–8]. A więc wyliczone na podstawie przeprowadzonych badań doświadczalnych współczynniki permeacji czystych gazów (CO₂ i N₂) zawierają się w wyżej wymienionych przedziałach.

W przeprowadzonych badaniach moduł napędowy procesu permeacji gazów przez membrany wywoływano próżnią po stronie permeatu przy niewielkim nadciśnieniu strumienia gazu zasilającego. W związku z tym stosunek ciśnienia cząstkowego CO₂ w permeacie do ciśnienia cząstkowego tego gazu w zasilaniu wynosił 0,2 dla mieszaniny 10% CO₂ – 90% N₂. Wraz ze wzrostem stężenia CO₂ w strumieniu mieszaniny zasilającej wartość tego stosunku maleje. I tak dla mieszaniny zawierającej 50% CO₂ w N₂ wynosi już tylko 0,09. Jednak nawet w tym przypadku niedokładność związana z zastosowaniem w obliczeniach uproszczonego współczynnika separacji może prowadzić do znaczących błędów. Dlatego do obliczeń projektowych należy stosować wartości współczynników separacji wyznaczone wzorem (2).

Z przeprowadzonych badań wynika (Rys. 2), że zastosowanie membrany wykonanej z PDMS do rozdzielania składników mieszaniny zawierającej takie stężenia CO₂ jakie są zawarte w strumieniu spalin w energetyce zawodowej (10–15% CO₂) można otrzymać kilkukrotne wzbogacenie strumienia permeatu w ditlenek węgla (do ok. 60–70%). W związku z tym zastosowanie membran PDMS do wydzielania CO₂ z gazów energetycznych z następną jego utylizacją możliwe byłoby przy połączeniu z kolejnym albo innym węzłem separacji gazów, np. w procesie hybrydowym łączącym separację membranową z adsorpcją zmiennociśnieniową.

Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że otrzymane wartości współczynników permeacji badanych czystych gazów mieszczą się w przedziałach podanych w literaturze.

Wykazano, że współczynniki permeacji gazów oraz współczynniki separacji zależą od składu gazu zasilającego instalację membranową.

Zauważono, że w przypadku stosowania próżni po stronie permeatu oraz niewielkiego nadciśnienia gazu po stronie zasilania przy stosunkowo niewielkich stężeniach szybciej permeującego składnika mieszaniny, nie należy stosować uproszczonego wzoru na rzeczywisty współczynnik separacji, gdyż powoduje to zbyt duże błędy obliczeniowe.

Wyznaczone doświadczalnie współczynniki permeacji i rzeczywiste współczynniki separacji mogą być stosowane do obliczeń projektowych.

Oznaczenia

- A – powierzchnia czynna membrany, [cm²]
- F – natężenie przepływu gazu, [cm³·s⁻¹]
- l – grubość membrany, [cm]
- p – ciśnienie, [bar]
- Q – współczynnik permeacji, [barrer]
- y – udział molowy
- α – rzeczywisty współczynnik separacji
- α* – idealny współczynnik separacji

Indeksy

- ij – rodzaj składnika
- P – permeat
- Z – zasilanie

LITERATURA

- [1] A. Janusz-Cygan, K. Warmuziński, M. Jaschik, K. Gielzak: Prace Naukowe ICh PAN, **9** (2007).
- [2] R. Rautenbach: Procesy membranowe. Podstawy projektowania modułów i instalacji. WNT, Warszawa 1996.
- [3] Y. Osada, T. Nakagawa: Membrane Science and Technology. Marcel Dekker Inc., New York 1992.
- [4] K. Scott: Handbook of Industrial Membranes. Elsevier Advanced Technology, Oxford 1995.
- [5] M. Mulder: Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2000.
- [6] R. Baker: Membrane Technology and Applications. McGraw-Hill, New York 2000.
- [7] S. Tantekin-Yrsolmas, C. Atalay-Oral: J. Membr. Sci. **175** (2000).
- [8] C. Yeom, S. Lee, J. Lee: J. Appl. Polym. Sci. **78** (2000).