

Jan KRZYSZTOFORSKI, Marek HENCZKA

e-mail: j.krzysztoforski@ichip.pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Hydrodynamika przepływu płynów w stanie nadkrytycznym w procesie oczyszczania membran polimerowych

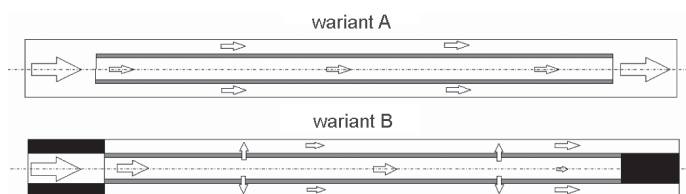
### Wstęp

W wielu procesach wytwarzania i oczyszczania membran polimerowych, a w szczególności porowatych membran polipropylenowych wytwarzanych metodą TIPS (*Temperature Induced Phase Separation*), stosuje się znaczne ilości rozpuszczalników organicznych. Rozwiązanie to posiada wiele wad, takich jak zanieczyszczanie środowiska naturalnego, wysokie koszty procesu związane z brakiem możliwości regeneracji rozpuszczalnika oraz aspekty związane z bezpieczeństwem procesu. Obiecującą alternatywą dla tej metody jest zastąpienie rozpuszczalników organicznych płynami w stanie nadkrytycznym. Zastosowanie dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym pozwala na znaczne obniżenie ilości zużywanego rozpuszczalnika organicznego lub jego całkowite wyeliminowanie. W wyniku przeprowadzonych badań wpływu oddziaływania dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym na strukturę i właściwości mechaniczne porowatych membran polipropylenowych nie stwierdzono niekorzystnych zmian właściwości membran, które ograniczałyby lub wykluczałyby zastosowanie dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym do oczyszczania membran polipropylenowych [Krzysztoforski i in., 2012]. Kluczowym etapem tworzenia nowoczesnych technologii oczyszczania membran metodą ekstrakcji nadkrytycznej oraz projektowania stosowanych w nich aparatów wysokociśnieniowych jest identyfikacja pola przepływu płynu w stanie nadkrytycznym w układzie. Informacja ta jest również niezbędna do zaawansowanego modelowania przebiegu procesów transportu masy w układach wysokociśnieniowych.

### Metoda modelowania

Przedmiotem niniejszej pracy jest modelowanie CFD przepływu dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym w laboratoryjnym module ekstrakcyjnym do oczyszczania porowatych membran polipropylenowych typu *hollow fibre* stosowanych w procesie mikrofiltracji. Symulacje wykonywano dla przypadku modelowej membrany o średnicy zewnętrznej 2,2 mm, średnicy wewnętrznej 1,8 mm, długości 100 mm i porowatości 70%. Membrana była umieszczona w module ekstrakcyjnym służącym do usuwania z wnętrza porów membrany zanieczyszczeń powstałych w procesie wytwarzania membran lub w trakcie ich normalnej eksploatacji.

Rys. 1 przedstawia dwa warianty przepływu płynu w stanie nadkrytycznym przez moduł ekstrakcyjny (rysunek wykonano bez zachowania skali). Wewnątrz cylindrycznego modułu membrana była umieszczona współosiowo. W wariacie A występuje przepływ osiowy płynu w stanie nadkrytycznym zarówno wewnątrz membrany, jak i wokół niej, przy czym nie jest wymuszany przepływ rozpuszczalnika przez jej pory. Przepływ rozpuszczalnika w module ekstrakcyjnym zgodny z wariantem A stosuje się podczas usuwania z porów membran zanieczyszczeń, które zalegają w całej objętości porów powodując ich niedrożność (mogą to być np. oleje wykorzystywane podczas wytwarzania membran metodą TIPS). Natomiast w wariacie B następuje wymuszenie przepływu płynu w stanie nadkrytycznym przez pory w kierunku od wne-



Rys. 1. Schemat przepływu przez moduł ekstrakcyjny

trza membrany na zewnątrz. Taki rodzaj przepływu stosuje się podczas oczyszczania membran, w których niewielkie ilości zanieczyszczeń przylegają do ścianek porów nie powodując ich niedrożności. W obydwu wariantach przepływu moduł ekstrakcyjny stanowi rura o średnicy wewnętrznej 4,6 mm. W wariacie A moduł ekstrakcyjny ma długość 120 mm (100 mm na membranę oraz po 10 mm na obszary wlotu i wylotu), natomiast w wariacie B moduł ekstrakcyjny ma długość 110 mm (100 mm na membranę oraz 10 mm na obszar wylotowy).

Dla obu rozważanych układów warunki hydrodynamiczne modelowano dla trzech różnych przepływów dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym przez moduł ekstrakcyjny: 0,5; 2 i 10 ml/min w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem 18 MPa. Obliczenia hydrodynamiki przepływu dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym przez moduł ekstrakcyjny zawierający membranę wykonano przy użyciu programu *ANSYS Fluent 14.0* z wykorzystaniem zaimplementowanego modelu przepływu płynu przez ciało porowate. W rozważanych warunkach gęstość dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym wynosiła 819,5 kg/m<sup>3</sup> [Gupta, 2007]. W przypadku braku danych literaturowych własności płynów w stanie nadkrytycznym możliwe jest modelowanie gęstości przy użyciu równania stanu *Penga-Robinsona*. Wśród kubicznych równań stanu implementowanych w programie *Fluent* zastosowanie równania *Penga-Robinsona* umożliwia uzyskanie najlepszej zgodności wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi [Krzysztoforski i Henczka, 2011].

Lepkość dynamiczną  $\mu$  dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym wyznacza przy użyciu empirycznej korelacji [Heidaryan, 2011]

$$\mu = \frac{A_1 + A_2 p + A_3 p^2 + A_4 \ln(T) + A_5 [\ln(T)]^2 + A_6 [\ln(T)]^3}{1 + A_7 p + A_8 \ln(T) + A_9 [\ln(T)]^2} \quad (1)$$

gdzie:  $T$  – temperatura [K],  $p$  – ciśnienie [MPa], zaś  $A_1 \dots A_9$  – współczynniki korelacji charakterystyczne dla danej substancji. Dla rozważanych warunków lepkość dynamiczna dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym wynosi 7,284·10<sup>-5</sup> Pa·s.

W ogólności, opory przepływu płynów przez ciało porowate opisuje równanie *Forchheimera* [1901]:

$$\frac{\Delta p}{l} = \frac{\mu}{K} u + C \rho u^2 \quad (2)$$

gdzie  $\Delta p$  to spadek ciśnienia [Pa],  $l$  – grubość materiału porowatego [m],  $\mu$  – lepkość płynu [Pa·s],  $u$  – prędkość płynu [m/s],  $\rho$  – gęstość płynu, natomiast  $K$  i  $c$  to współczynniki oporu przepływu. Pierwszy składnik sumy w równ. (2) określa opory przepływu wynikające z przepływu laminarnego, natomiast drugi składnik opisuje spadek ciśnienia związany z przepływem burzliwym. W przypadku przepływu rozpuszczalnika przez pory membrany polimerowej przepływ ten ma z reguły charakter laminarny, co pozwala na pominięcie drugiej składowej sumy równ. (2). Wówczas przy użyciu uproszczonego równ. (2) można wyznaczyć współczynnik oporu przepływu płynu

$$K = \frac{\mu u l}{\Delta p} \quad (3)$$

Na podstawie danych doświadczalnych uzyskanych podczas pomiarów współczynnika filtracji UFC dokonanych przy zastosowaniu izopropanolu jako rozpuszczalnika obliczono wartość współczynnika oporu przepływu płynu przez pory rozważanej membrany  $K = 5,3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  [Krzysztoforski i in., 2012].

Warunkiem koniecznym do zastosowania w procedurze modelowania wyznaczonego powyżej parametru  $K$  jest możliwość potraktowania dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym jako ośrodka ciągłego. Aby warunek ten był spełniony średnia droga swobodna cząsteczek ośrod-

ka musi być znacznie mniejsza niż charakterystyczny wymiar liniowy układu, w którym zachodzi przepływ. Kryterium to opisuje bezwymiarowa liczba *Knudsen*a

$$Kn = \frac{\lambda}{a} \quad (4)$$

gdzie:  $\lambda$  – średnia droga swobodna cząstek [m],  $a$  – charakterystyczny wymiar liniowy układu [m]. Jeżeli  $Kn < 0,01$ , to przyjmuje się, że płyn można traktować jako ośrodek ciągły. Średnią drogę swobodną  $\lambda$  można oszacować na podstawie zależności

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n_0 d^2} \quad (5)$$

gdzie:  $n_0$  – stężenie liczbowe cząstek [1/m<sup>3</sup>],  $d$  – efektywna średnica cząsteczki [m]. Przyjmując, że  $n_0 = 1,1 \cdot 10^{28}$  1/m<sup>3</sup>,  $d = 3,3 \cdot 10^{-10}$  m i  $a = 4,2 \cdot 10^{-7}$  m (najmniejsza średnica porów, wyznaczona metodą *bubble point* [Krzysztoforski i in., 2012]), uzyskuje się  $Kn = 0,00044 < 0,01$ . Oznacza to, że w rozważanym przypadku dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym przepływający przez pory membrany można traktować jako ośrodek ciągły.

Obliczenia modelowe wykonano dla stanu stacjonarnego i przy założeniu przepływu laminarnego rozpuszczalnika przez pory. Ze względu na symetrię osiową modułu ekstrakcyjnego symulacje przeprowadzono dla geometrii dwuwymiarowej w trybie *axisymmetric* przy zastosowaniu siatki obliczeniowej zawierającej 110431 elementów w przypadku wariantu A i 96844 elementów dla wariantu B. Warunki brzegowe na wlocie i wylocie zdefiniowano odpowiednio jako *velocity inlet* (o stałej wartości wektora prędkości) oraz jako *pressure outlet*.

### Wyniki i dyskusja

W tab. 1 przedstawiono zbiorcze wyniki symulacji CFD dla wariantów A i B uzyskane dla trzech różnych przepływów rozpuszczalnika. Liczbę *Reynoldsa* dla przepływu przez obszary o niekołowym przekroju poprzecznym wyznaczono przy użyciu wymiaru charakterystycznego – średnicy hydraulicznej.

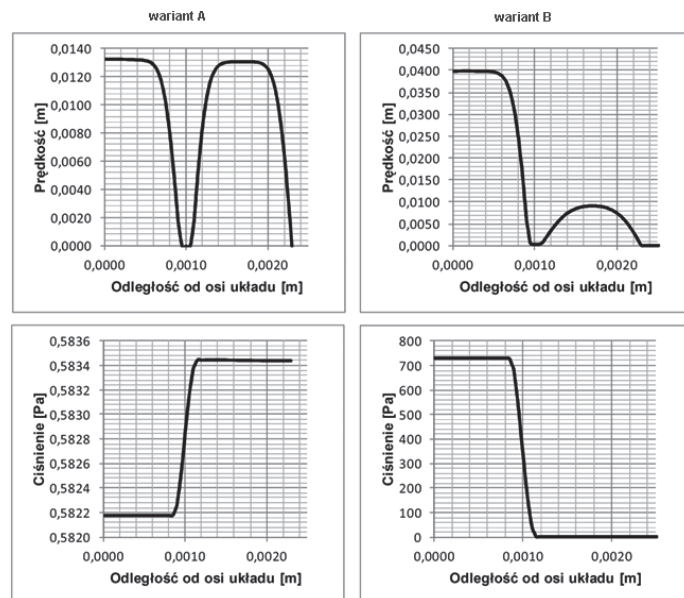
Tab. 1. Wyniki symulacji CFD

Parametr	Przepływ [ml/min]		
	0,5	2	10
Wariant A			
Spadek ciśnienia [Pa]	0,04	0,16	1,24
Średni czas przebywania [s]	234,8	58,7	11,7
Prędkość płynu na wlocie/wylocie [mm/s]	0,501	2,006	10,029
Prędkość płynu wewnątrz membrany [mm/s]	0,514	2,064	10,760
Maksymalna prędkość płynu [mm/s]	0,808	3,030	13,340
Liczba <i>Re</i> na wlocie [-]	26,0	103,8	519,0
Liczba <i>Re</i> wewnątrz membrany [-]	10,4	41,8	217,9
Liczba <i>Re</i> na zewnątrz membrany [-]	14,8	59,2	293,4
Ułamek strumienia całkowitego, który przepływa wewnątrz membrany [-]	0,157	0,158	0,164
Wariant B			
Spadek ciśnienia [Pa]	36,7	146,8	733,7
Średni czas przebywania [s]	194,9	48,7	9,7
Prędkość płynu na wlocie [mm/s]	3,275	13,099	65,500
Prędkość płynu na wylocie [mm/s]	0,650	2,601	13,003
Maksymalna prędkość płynu [mm/s]	5,040	17,190	72,240
Liczba <i>Re</i> na wlocie [-]	66,3	265,3	1326,4
Liczba <i>Re</i> na wylocie [-]	17,6	70,2	351,1

Rys. 2 przedstawia profile prędkości i ciśnienia wewnątrz ekstraktora w przekroju umiejscowionym w połowie długości membrany dla wariantów A i B dla przepływu rozpuszczalnika 10 ml/min.

Na podstawie zestawionych wyników symulacji CFD widać, że we wszystkich rozważanych przypadkach występował przepływ laminarny płynu. Ponadto opory przepływu rozpuszczalnika zwiększają się wraz ze wzrostem przepływu, przy czym w przypadku wariantu B są one znacznie wyższe niż w przypadku wariantu A, co wiąże się z tym, że w wariacie B wymuszany jest przepływ dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym przez pory membrany, a nie tylko przepływ wzdłuż po-

wierzchni membrany. Widać również, że w wariacie przepływu A tylko nieznaczna część całkowitego strumienia dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym przepływa wewnątrz membrany (15,7÷16,4% w zależności od przepływu). Oznacza to, że przy założonej geometrii modułu ekstrakcyjnego w procesie oczyszczania membrana będzie oczyszczania nierównomiernie, gdyż z zewnątrz jest omywana większą ilością płynu w stanie nadkrytycznym, niż od wewnątrz.



Rys. 2. Profile prędkości i ciśnienia w module ekstrakcyjnym

### Wnioski

W pracy przedstawiono metodę modelowania CFD hydrodynamiki przepływu płynu w stanie nadkrytycznym w modułach ekstrakcyjnych stosowanych do oczyszczania porowatych membran polipropylenowych.

Niezbędne parametry, takie jak porowatość i współczynnik oporu, opisujące przepływ płynu przez porowatą membranę określa się doświadczalnie w warunkach niskociśnieniowych, a następnie wykorzystuje do symulacji przepływu w warunkach wysokociśnieniowych.

Uzyskane w pracy wyniki dowodzą możliwości zastosowania oprogramowania CFD do modelowania przepływów wielofazowych w układach stosowanych do oczyszczania membran polipropylenowych w warunkach nadkrytycznych.

Wyniki modelowania hydrodynamiki przepływu płynów w stanie nadkrytycznym mogą być zastosowane do projektowania wysokociśnieniowych modułów ekstrakcyjnych. Stanowią one również informacje niezbędne do modelowania procesów transportu masy podczas przebiegu procesu oczyszczania membran polimerowych.

### LITERATURA

- Forchheimer P., 1901. Wasserbewegung durch Boden. *Forschrlft ver. D. Ing.*, 45, 1782-1788
- Gupta R.B., Shim J.-J., 2007. Solubility In Supercritical Carbon Dioxide, CRC Press
- Heidaryan E., Hatami T., Rahimi M., Moghadasi J., 2011. Viscosity of pure carbon dioxide at supercritical region: Measurement and correlation approach. *J. Supercrit. Fluids*, 56, 144-151. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.12.006
- Krzysztoforski J., Henczka M., 2011. Modelowanie procesu mieszania płynów w stanie nadkrytycznym z wykorzystaniem metod CFD. Ogólnopolskie Seminarium: MIESZANIE, Międzyzdroje, 6-9 czerwca, 110-115
- Krzysztoforski J., Krasieński A., Henczka M., Piątkiewicz W., Szwał M., 2012. Influence of supercritical carbon dioxide on structure and mechanical properties of porous polypropylene membranes. *Challenges of Modern Technology*. (Przyjęto do druku, 08-2012)

**Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy (N N209 175 238)**