

Maciej SZWAST<sup>1</sup>, Zbigniew SZWAST<sup>2</sup>

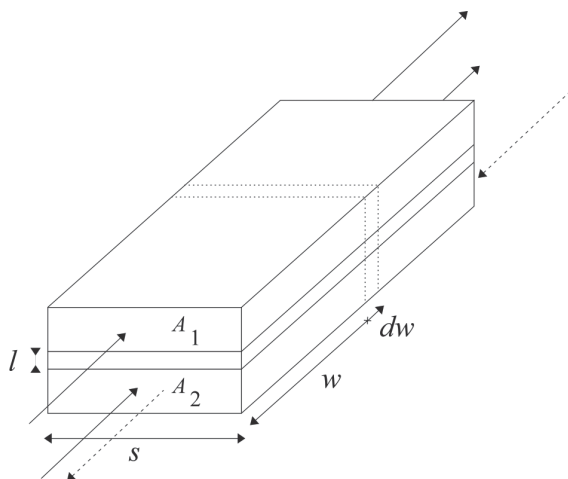
e-mail: mszwast@ichip.pw.edu.pl

<sup>1</sup> Katedra Inżynierii Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa<sup>2</sup> Zakład Procesów Rozdzielania, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Modelowanie procesu rozdzielania mieszanin gazowych z udziałem płaskich nieporowatych membran polimerowych

### Wstęp

Istotą procesu membranowego jest selektywny transport masy przez membranę. Rozważany jest proces, w którym dwa kanały o przekrojach prostokątnych oddzielone są płaską nieporowatą membraną polimerową. W obu kanałach ma miejsce przepływ strumieni gazu, równoległe do powierzchni membrany. Pierwszy kanał, kanał nadawy, jest zasilany wysokociśnieniową mieszaniną gazową złożoną ze składników  $A$  i  $B$  (ogólnie mieszaniną wieloskładnikową), które mają być rozdzielane. Drugi kanał, kanał permeatu, jest zasilany gazem obojętnym. Schemat procesu, zarówno współ- (ciągłe strzałki) jak i przeciwnieprądowego (przerwane strzałki), przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat procesu z membraną płaską

Przepływowi gazów w kierunku równoległym do powierzchni membrany towarzyszy przepływ niektórych cząsteczek tych gazów w kierunku wzdłuż grubości membrany; składniki nadawy,  $A$  i  $B$ , są transportowane z kanału nadawy, w którym ich ciśnienia cząstkowe są wysokie, do kanału permeatu, zaś cząsteczki gazu obojętnego, zwykle w niewielkich ilościach, są transportowane w przeciwnym kierunku.

W literaturze można znaleźć prace zajmujące się modelowaniem takich procesów. Jednakże każda z nich zajmuje się wybranymi aspektami niekolidującymi z aspektami branymi pod uwagę w niniejszej pracy. Na przykład część prac dotyczy zagadnień procesowych, m.in. [Makaruk i Harasek, 2009], a inne rozpatrują zjawiska zachodzące wewnątrz matrycy polimerowej, m.in. [Tsujiata, 2003].

Celem niniejszej pracy są badania teoretyczne prowadzące do powstania własnego modelu matematycznego procesów rozdzielania mieszanin gazowych z udziałem nieporowatych membran polimerowych. Prezentowane badania dotyczą płaskich membran polimerowych. Rozważane są procesy izotermiczne z doskonałym mieszaninami w kierunku poprzecznym i brakiem mieszania w kierunku przepływu. Praca zawiera także uwagi o wykorzystaniu wyników niniejszych rozważań do obliczeń membranowych modułów rurkowych. Docelowo planuje się opracowanie modelu matematycznego rurkowych modułów membranowych oraz uwzględnienie procesów dyfuzyjnych pominiętych w niniejszej pracy.

### Przepływ składników przez membranę płaską

#### Przepływ współprądowy

Spadek wartości molowego strumienia składnika  $i = A, B$  wzdłuż kanału nadawy, na elementarnym odcinku  $dw$  jest, co do bezwzględnej wartości, równy molowemu strumieniowi transportu tego składnika przez elementarną powierzchnię  $s dw$  membrany i wzrostowi wartości molowego strumienia tego składnika wzdłuż długości kanału permeatu. Zależności te przedstawia równanie [Yampolskii in., 2006]:

$$-d\dot{N}_{i1} = P_i \frac{p_{i1} - p_{i2}}{l} s dw = d\dot{N}_{i2} \quad \text{dla } i = A, B \quad (1)$$

Analogiczną zależność dla gazu obojętnego przedstawia równanie

$$d\dot{N}_{10} = P_o \frac{p_{10} - p_{20}}{l} s dw = -d\dot{N}_{20} \quad (2)$$

Spadek ciśnienia na długości  $dw$  kanału nadawy wynika z oporów przepływu oraz przekazania przez płynący strumień gazu części energii objętościowej na wzrost energii kinetycznej i objętościowej strumienia  $d\dot{N}_{10}$ , który wydostał się z membrany. W tym modelu przyjęto, że gaz na wyjściu z membrany ma zerową energię kinetyczną i objętościową, zaś energia gazu wchodzącego do membrany jest rozpraszana, pomijana w rozważaniach procesu izotermicznego

$$dp_1 = -\lambda_1 \frac{dw}{d_1} \frac{\bar{u}_1^2}{2} \rho_1 - \frac{\rho_1 \bar{u}_1^2}{2} \frac{d\dot{N}_{10}}{\dot{N}_{1A} + \dot{N}_{1B} + \dot{N}_{10}} - p_1 \frac{d\dot{N}_{10}}{\dot{N}_{1A} + \dot{N}_{1B} + \dot{N}_{10}} \quad (3)$$

Analogicznie dla długości  $dw$  kanału permeatu (tu energię kinetyczną i objętościową zwiększają strumienie  $d\dot{N}_{2A}$  i  $d\dot{N}_{2B}$ ):

$$dp_2 = -\lambda_2 \frac{dw}{d_2} \frac{\bar{u}_2^2}{2} \rho_2 - \frac{\rho_2 \bar{u}_2^2}{2} \frac{d\dot{N}_{2A} + d\dot{N}_{2B}}{\dot{N}_{2A} + \dot{N}_{2B} + \dot{N}_{20}} - p_2 \frac{d\dot{N}_{2A}}{\dot{N}_{2A} + \dot{N}_{2B} + \dot{N}_{20}} - p_2 \frac{d\dot{N}_{2B}}{\dot{N}_{2A} + \dot{N}_{2B} + \dot{N}_{20}} \quad (4)$$

Równ. (3) i (4) po wykorzystaniu równ. (1) i (2) przyjmują następujące formy:

$$\frac{dp_1}{dw} = -\lambda_1 \frac{\bar{u}_1^2 \rho_1}{2d_1} - \frac{\rho_1 s \bar{u}_1^2}{2l} \frac{P_o(p_{20} - p_{10})}{\dot{N}_{1A} + \dot{N}_{1B} + \dot{N}_{10}} + \frac{p_1 s}{l} \frac{P_o(p_{20} - p_{10})}{\dot{N}_{1A} + \dot{N}_{1B} + \dot{N}_{10}} \quad (5)$$

$$\frac{dp_2}{dw} = -\lambda_2 \frac{\bar{u}_2^2 \rho_2}{2d_2} - \frac{\rho_2 s \bar{u}_2^2}{2l} \frac{P_A(p_{1A} - p_{2A}) + P_B(p_{1B} - p_{2B})}{\dot{N}_{2A} + \dot{N}_{2B} + \dot{N}_{20}} + \frac{p_2 s}{l} \frac{P_A(p_{1A} - p_{2A}) + P_B(p_{1B} - p_{2B})}{\dot{N}_{2A} + \dot{N}_{2B} + \dot{N}_{20}} \quad (6)$$

W celu uzyskania kompletnego układu równań potrzebnych do rozwiązania problemu, do równ. (5) i (6) należy dołączyć równ. (7)–(12) otrzymane po przekształceniach równ. (1) i (2):

$$\frac{d\dot{N}_{1A}}{dw} = -P_A \frac{s}{l} (p_{1A} - p_{2A}) \quad (7)$$

$$\frac{d\dot{N}_{1B}}{dw} = -P_B \frac{s}{l} (p_{1B} - p_{2B}) \quad (8)$$

$$\frac{d\dot{N}_{1o}}{dw} = P_o \frac{s}{l} (p_{2o} - p_{1o}) \quad (9)$$

$$\frac{d\dot{N}_{2A}}{dw} = P_A \frac{s}{l} (p_{1A} - p_{2A}) \quad (10)$$

$$\frac{d\dot{N}_{2B}}{dw} = P_B \frac{s}{l} (p_{1B} - p_{2B}) \quad (11)$$

$$\frac{d\dot{N}_{2o}}{dw} = -P_o \frac{s}{l} (p_{2o} - p_{1o}) \quad (12)$$

Dla konkretnego problemu zadaje się wartości ciśnień  $p_1(0)$  i  $p_2(0)$  oraz wartości strumieni  $\dot{N}_{1A}(0)$ ,  $\dot{N}_{1B}(0)$  i  $\dot{N}_{2o}(0)$  wobec  $\dot{N}_{1o}(0) = 0$ ,  $\dot{N}_{2A}(0) = 0$  i  $\dot{N}_{2B}(0) = 0$ .

**Ciśnienia cząstkowe** oblicza się z zależności:

$$p_{ji}(w) = p_j(w) \frac{\dot{N}_{ji}(w)}{\dot{N}_{jA}(w) + \dot{N}_{jB}(w) + \dot{N}_{jo}(w)} \quad (13)$$

**Średnicę zastępczą przewodu** o przekroju prostokąta oblicza się ze wzoru [Ciborowski, 1973]:

$$d_j = 4 \frac{A_j}{2s + 2 \frac{A_j}{s}} = \frac{2A_j s}{s^2 + A_j} \quad (14)$$

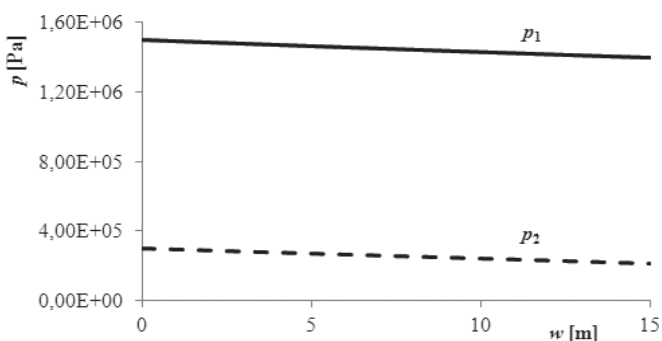
**Średnią prędkość liniową mieszaniny gazów** oblicza się ze wzoru:

$$\bar{u}_j(w) = \frac{[\dot{N}_{jA}(w) + \dot{N}_{jB}(w) + \dot{N}_{jo}(w)] RT_j}{p_j(w) A_j} \quad (15)$$

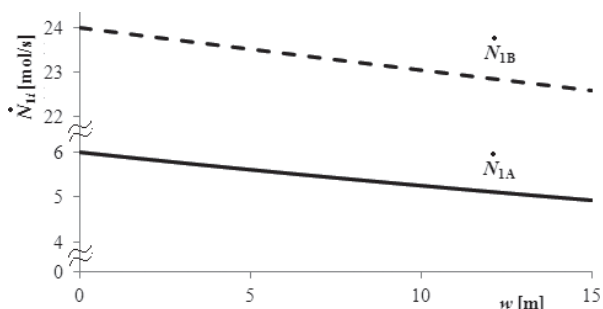
**Średnią gęstość mieszaniny gazów** oblicza się z przekształconego równania Clapeyrona:

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_j(w) &= \frac{p_j(w)}{RT} \bar{M}_j(w) = \\ &= \frac{p_j(w)}{RT} \frac{\dot{N}_{jA}(w) M_A + \dot{N}_{jB}(w) M_B + \dot{N}_{jo}(w) M_o}{\dot{N}_{jA}(w) + \dot{N}_{jB}(w) + \dot{N}_{jo}(w)} \end{aligned} \quad (16)$$

**Przykład obliczeniowy.** Wyniki obliczeń na dla wzbogacania biogazu przedstawiono na rys. 2 i 3. Uzyskano je dla rozdzielania mieszaniny CH<sub>4</sub> (składnik B) i CO<sub>2</sub> (składnik A) dla He jako gazu obojętnego. Wykorzystano właściwości membrany wykonanej z PDMS.



Rys. 2. Spadek ciśnień całkowitych wzdłuż długości kanału



Rys. 3. Zmienność strumieni rozdzielanych gazów

Wyniki obliczeń odniesiono do bardzo długich kanałów, aby pokazać jak wolne są omawiane procesy. W praktyce stosuje się kaskady złożone z modułów np. o długości 1,5 m każdy [Szwast, 2012].

### Przepływ przeciwprowodowy

Przystosowanie wyprowadzonego powyżej układu równ. (5)–(12) do obliczeń przeciwprowodowego procesu membranowego jest zadaniem typowym dla problemów inżynierii chemicznej i procesowej: dla kanału permeatu różniczkę  $dw$  należy zastąpić przez  $-dw$ .

### Moduł rurkowy

Przystosowanie układu równ. (5)–(12) do obliczeń rurkowego modułu membranowego jest analogiczne do przystosowania układu równań dla wymiennika ciepła z płaską powierzchnią wymiany do układu dla płaszczowo-rurkowego wymiennika ciepła.

### Podsumowanie

Wyprowadzono układ równań różniczkowych stanowiących model matematyczny procesu rozdzielania mieszanin gazowych z udziałem płaskich nieporowatych membran polimerowych.

Podczas projektowania modułów membranowych szczególną uwagę należy zwrócić na dobór polimeru, z którego wykonana jest membrana. Różnym polimerom odpowiadają różne przepuszczalności poszczególnych gazów, stąd możliwość wpływu na selektywność procesu rozdzielania.

### Oznaczenia

- $A_j$  – przekrój poprzeczny kanału  $j$ , [m<sup>2</sup>]
- $d_j$  – średnica zastępcza kanału  $j$ , [m]
- $l$  – grubość membrany, [m]
- $M_i$  – masa molowa składnika gazu  $i$ , [kg/mol]
- $\dot{N}_{ji}(w)$  – molowy strumień gazu  $i$  w kanale  $j$ , [mol/s]
- $P_i(T(w))$  – przepuszczalność dla gazu  $i$ , [mol/(m s Pa)]
- $p_j(w)$  – ciśnienie mieszaniny gazów w kanale  $j$ , [Pa]
- $p_{ji}(w)$  – ciśnienie cząstkowe gazu  $i$  w kanale  $j$ , [Pa]
- $R$  – stała gazowa, [J/(mol K)]
- $s$  – szerokość kanału, [m]
- $T_j(w)$  – temperatura gazów w kanale  $j$ , [K]
- $\bar{u}_j(w)$  – średnia prędkość gazów w kanale  $j$ , [m/s]
- $w$  – wymiar liniowy długości kanału;  $0 \leq w \leq w_k$ , [m]
- $\bar{\rho}_j(w)$  – średnia gęstość gazów w kanale  $j$ , [kg/m<sup>3</sup>]
- $\lambda_j(w)$  – współczynnik oporów przepływu w kanale  $j$ , [-]

### Indeksy dolne:

- 1, 2 – faza gazowa, odpowiednio nadawy i permeatu,
- A, B – rozdzielane składniki gazowe
- o – obojętny składnik gazowy

### LITERATURA

- Ciborowski J., 1973. *Inżynieria procesowa*. WNT, Warszawa
- Makaruk A., Harasek M., 2009. Numerical algorithm for modelling multicomponent multipermeator systems. *J. Mem. Sci.*, **344**, 258-265. DOI: /10.1016/j.memsci.2009.08.013
- Szwast M., 2012. Membrany polimerowe do rozdzielania gazów. *Przem. Chem.*, **91**, nr 7, 1356-1361
- Tsujita Y., 2003. Gas sorption and permeation of glassy polymers with microvoids. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1377-1401. DOI: 10.1016/S0079-6700(03)00048-0
- Yampolskii Yu., Pinnau I., Freeman B.D. (Eds), 2006. *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, Wiley. DOI: 10.1002/047002903X

**Praca była finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 w ramach grantu badawczo-rozwojowego Narodowego Centrum Badań i Rozwoju NR 14-0050-10.**