ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.46 Nr kol. 1536

Andrzej KUBACZKA[1], Andrzej BURGHARDT[1]

WIELOSKŁADNIKOWY TRANSPORT MASY W POROWATYCH I LITYCH MEMBRANACH. ANALIZA – METODA OBLICZANIA

Streszczenie. W pracy przedstawiono rozwiązanie uogólnionych równań Maxwella-Stefana (URM-S) dla wieloskładnikowego transportu masy w membranach porowatych oraz w litych membranach polimerowych. Rozwiązanie dla membran porowatych przebadano dla przykładu ekstrakcji membranowej, a dla membran litych na przykładzie procesu perwaporacji. Obliczenia symulacyjne obu procesów porównano z wynikami eksperymentalnymi. Otrzymane wyniki pokazały, że przedstawione rozwiązania URM-S pozwalają na dokładne obliczanie strumieni masy w obu procesach, a w przypadku perwaporacji również wtedy, gdy w membranie wystąpiła dyfuzja odwrotna.

MULTICOMPONENT MASS TRANSPORT IN POROUS AND DENSE MEMBRANES. ANALYSIS – METHOD OF COMPUTATION

Summary. Solutions of generalised Maxwell-Stefan equations (GMSE) for porous and dense polymer membranes are presented. The solution for porous membranes is validated using multicomponent membrane extraction and for dense membranes - using pervaporation process. The simulation results were experimentally verified. The results reveal that GMSE enable successful simulation of both processes. In the pervaporation process the method also predicted properly the mass fluxes even when in the system appeared the reverse diffusion.

1. Wprowadzenie

Procesy membranowe w technologiach oczyszczania wód oraz gazów mają już od lat ugruntowane miejsce. Udowodnione zostały ich zalety: niska energochłonność, niski koszt inwestycyjny, wysoka sprawność, łatwe powiększanie skali (modułowa budowa), proste łą-

[1] Polska Akademia Nauk, Instytut Inżynierii Chemicznej, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice, e-mail: kub.an@iich.gliwice.pl

czenie z klasycznymi procesami separacyjnymi [1]. Powyższe zalety, a także ogromna liczba dostępnych na światowym rynku materiałów membranowych polimerowych i niepolimerowych porowatych i litych powodują, że inżynierowie projektujący procesy membranowe stale poszukują nowych rozwiązań procesowych, jak i coraz doskonalszych metod projektowania.

Najliczniejsze zastosowanie w technologiach oczyszczania wód zarówno związków organicznych, jak i nieorganicznych odnotowały dotychczas ciśnieniowe procesy membranowe: mikro, ultra i nanofiltracja oraz odwrócona osmoza. Procesy te wymagają przetłoczenia całej ilości oczyszczanej wody przez membranę w celu zatrzymania zanieczyszczeń. Z ogromnym zainteresowaniem spotkały się więc procesy, takie jak ekstrakcja membranowa czy perwaporacja, które umożliwiają usunięcie substancji toksycznych - organicznych lub nieorganicznych, których zawartość nie przekracza kilku procent bez przetłaczania całej ilości wody przez membranę. Liczne badania wykazały, że proces perwaporacji można korzystnie zastosować do usuwania z wody taki substancji organicznych, jak anilina, fenole, lotne związki organiczne, aromaty, trihalometany, dichloroetan, trichloroetan, a także alkoholi i estrów [2-4]. Proces ekstrakcji membranowej, a także proces permeacji przez immobilizowaną membranę ciekłą okazał się atrakcyjny w zastosowaniu do usuwania z wody metali ciężkich oraz do usuwaniu aromatów, związków policyklicznych i chlorowcowanych [1, 5, 6]. Badania procesu permeacji przez immobilizowaną membranę gazowa wykazały, że jest to proces bardzo korzystny w zastosowaniu do usuwania amoniaku z wody [7].

W technologiach oczyszczania powietrza na skalę przemysłową został zastosowany proces permeacji par do usuwania z powietrza par ulatniających się przy przeładunku benzyn w rafineriach i na stacjach magazynowych [3].

Pomimo że nie odnotowano jeszcze praktycznych zastosowań na dużą skalę procesu absorpcji membranowej, liczne badania tego procesu udowodniły, że jest on bardzo efektywnym procesem do absorpcji z powietrza takich gazów, jak SO_2, NO_x, CO_2 [1, 4, 8].

Większość procesów separacyjnych w praktyce przemysłowej to procesy zachodzące w układach wieloskładnikowych. Membrana to wg definicji trzecia faza, rozdzielająca dwie inne fazy i działa jako aktywna lub pasywna bariera dla transportu składników między fazami. Do projektowania procesów membranowych konieczna jest więc umiejętność obliczania transportu masy nie tylko w wieloskładnikowej fazie ciekłej czy gazowej, ale także w tych fazach zawartych w strukturach porowatych membran, jak również w obszarach litego polimeru. W pracy niniejszej przedstawiono metodę obliczania wieloskładnikowego transportu masy w obszarze membrany porowatej dla procesów dyfuzyjnych, tj. ekstrakcji, absorpcji, immobilizowanej membrany ciekłej i gazowej, a także w membranie litej dla procesu perwaporacji oraz permeacji par. Dokładność przedstawionych metod oceniono w oparciu o ekspe-

ryment wieloskładnikowej ekstrakcji membranowej, a także w oparciu o eksperyment wieloskładnikowej perwaporacji.

2. Analiza

Mason i Viehland [9] w oparciu o teorię statystyczno-mechaniczną wyprowadzają układ uogólnionych równań opisujących transport masy w mieszaninach wieloskładnikowych, który przedstawiają w formie uogólnionych równań Maxwella-Stefana (URM-S) następująco:

$$\sum_{\substack{k=1\\k\neq i}}^{m}\frac{x_i x_k}{Đ_{ik}}(u_i-u_k)=-\frac{x_i}{kT}(\nabla_T\mu_i-X_i)-\frac{B_i}{CkT}-\sum_{\substack{k=1\\k\neq i}}^{m}\frac{x_i x_k}{Đ_{ik}}D_{ik}^T\nabla\ln T \qquad i,k=1,2,.....m \tag{1}$$

Zależności opisujące transport masy w obydwu rodzajach membran wyprowadzono z tego równania.

Wprowadzając założenia charakterystyczne dla transportu masy w obszarze porowatej (m.in. unieruchomione cząsteczki membrany $u_m=0$) otrzymuje się układ równań w postaci:

$$\sum_{\substack{k=1\\k\neq i}}^{n}\frac{x_i x_k}{Đ_{ik}}(u_i-u_k)+\frac{x_i u_i}{Đ_{iM}}=-\frac{x_i}{kT}(\nabla_T\mu_i-X_i)-\frac{x_i B_0}{\eta Đ_{iM}}(\nabla p-CX)-\sum_{\substack{k=1\\k\neq i}}^{n}\frac{x_i x_k}{Đ_{ik}}D_{ik}^T\nabla\ln T \tag{2}$$

$$i,k=1,2,.....n$$

W membranie litej natomiast, przyjmując założenia zgodne z modelem dyfuzyjno-rozpuszczalnościowym, że w membranie zachodzi wyłącznie transport dyfuzyjny składników rozpuszczonych w membranie (przepływ laminarny jest równy zero), układ równań (1) upraszcza się:

$$\sum_{\substack{k=1\\k\neq i}}^{m}\frac{x_i x_k}{Đ_{ik}}(u_i-u_k)=-\frac{x_i}{kT}(\nabla_T\mu_i-X_i)-\sum_{\substack{k=1\\k\neq i}}^{m}\frac{x_i x_k}{Đ_{ik}}D_{ik}^T\nabla\ln T \qquad i,k=1,2,.....m \tag{3}$$

Rozwiązanie tego układu równań umożliwia obliczanie wieloskładnikowego transportu masy w membranach litych.

3. Rozwiązanie układu URM-S dla procesu ekstrakcji i absorpcji membranowej

Dla procesu ekstrakcji oraz absorpcji membranowej proces wymiany masy zachodzi w fazie wypełniającej pory membrany w warunkach izobarycznych i izotermicznych. Układ równań (2) przy założeniu braku wpływu sił zewnętrznych rozwiązano w pracy [10] i otrzymano w zapisie macierzowym następującą postać definiującą strumienie masy składników:

$$(N)_{n-1}=\left(\frac{C}{\Theta}\right)[D]_{n-1}^{-1}\left[\overline{\Gamma}\right]_{n-1}[\Phi]_{n-1}\left\{\Omega_0^1[\Phi]_{n-1}-[I]_{n-1}\right\}^{-1}\left\{\left(x^I\right)-\left(x^{II}\right)\right\}_{n-1} \tag{4}$$

gdzie $[\Phi]_{n-1} = \frac{\Theta}{C} N_t [\overline{\Gamma}]^{-1}_{n-1} \{[B]_{n-1} - [1/D_m]_{n-1}\}$ (5)

Elementy macierzy $[D]_{n-1}$ dane są zależnościami

$$Đ_{ii} = \frac{1}{Đ_{iM}} + \frac{v_i x_i}{Đ_{in}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} \frac{x_j}{Đ_{ij}} \qquad Đ_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{Đ_{ij}} - \frac{v_j}{Đ_{in}} \right) \qquad i, j = 1,2 \ldots n-1 \tag{6}$$

gdzie

$$v_i = \frac{Đ_{nM}}{Đ_{iM}} \qquad i = 1,2 \ldots n-1 \ , \ v_n = 1$$

Elementy macierzy $[B]_{n-1}$ otrzymuje się po podstawieniu $v_i = 1$ w równaniach (6), a $[1/D_m]_{n-1}$ to macierz diagonalna o elementach $1/Đ_{iM}$. Elementy macierzy $[\overline{\Gamma}]_{n-1}$ definiuje równanie (7).

$$\overline{\Gamma}_{ij} = \delta_{ij} + x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_n} \right) \qquad i, j = 1,2 \ldots n-1 \tag{7}$$

Współczynniki dyfuzji $Đ_{iM}$ mają szczególne znaczenie dla tego rozwiązania, bo ich stosunki wyznaczają współczynniki v_i, które wiążą w liniową zależność wszystkie strumienie masy. W pracy [10] dla ekstrakcji wieloskładnikowych zaproponowano obliczanie ich z zależności otrzymanych przy wykorzystaniu założeń teorii "dyfuzji utrudnionej" w ciałach porowatych:

$$Đ_{iM} = {}^{*}Đ_{iM} \frac{K_i}{1-K_i}, \text{ gdzie } K_i = \frac{(1-\lambda_i)^2}{1+P\lambda_i}, \ \lambda_i = \frac{d_i}{d_p}, \ \ln {}^{*}Đ_{iM} = x_i \ln {}^{*}Đ_{ii} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{n} x_k \ln Đ^{o}_{ik} \tag{8}$$

Dla procesu absorpcji, gdy absorbowana mieszanina gazów wypełnia pory membrany, współczynniki $Đ_{iM}$ zastąpią współczynnik dyfuzji Knudsena, a równanie (4) uprości się, bo macierz $[\overline{\Gamma}]$ dla fazy gazowej jest równa macierzy jednostkowej.

W oparciu o powyższe rozwiązanie wykonano obliczenia symulacyjne ekstrakcji dla laboratoryjnego modułu membranowego, który zawierał 120 kapilar polipropylenowych Celgard X20 240 dla mieszanin związków organicznych: benzen, toluen, cykloheksan, heptan, tetraetylenoglikol, dla których wykonano badania eksperymentalne. W obliczeniach uwzględniono także opory wnikania masy po obu stronach membrany.

Porównanie wartości stężeń poszczególnych składników mieszaniny wyznaczone eksperymentalnie w strumieniach wylotowych z kapilar z wartościami obliczonymi za pomocą proponowanego rozwiązania pokazało, że proponowane rozwiązanie URM-S dla przypadku wieloskładnikowej ekstrakcji membranowej umożliwia dokładną symulację przebiegu procesu. Średni błąd obliczeń stężeń dla przeprowadzonych eksperymentów nie przekroczył 15%.

4. Rozwiązanie układu URM-S dla procesu perwaporacji i permeacji par

W procesie perwaporacji rozdzielana ciekła mieszanina płynie po jednej stronie "litej" membrany, część jej w stanie parowym w warunkach niskiego ciśnienia cząstkowego odbierana jest po drugiej stronie membrany. Pomimo że transportowi masy w tym procesie towarzyszy wymiana ciepła związana z przemianą fazową i wymianą ciepła z otoczeniem, można przyjąć, że w obszarze wycinka membrany proces jest izotermiczny z uwagi na bardzo małą grubość ok. 2 μm warstwy separacyjnej. Błędem byłoby natomiast założenie, że proces jest izobaryczny.

W procesie permeacji par nie występuje wprawdzie przemiana fazowa, ale w obszarze membrany, identycznie jak w procesie perwaporacji, rozpuszczona w membranie mieszanina dyfunduje na skutek gradientu stężeń. Rozwiązanie URM-S w obu przypadkach jest więc identyczne.

Równanie (3) po odpowiednich przekształceniach algebraicznych i scałkowaniu prowadzi do zależności wyznaczających strumienie masy w membranie litej

$$(N)_n = [R]_n \left(\frac{C}{\Theta}\right)[B]_n^{-1} \left\langle\ [\overline{\Gamma}]_n [\Phi^m]_n \left\{\Omega_0^1[\Phi]_n - [I]_n\right\}^{-1} \left\{(x^I)_n - (x^{II})_n\right\} + \frac{(x_i V_i)_n}{RT}\Delta P\ \right\rangle \tag{9}$$

gdzie:

$$[\Phi]_n = \frac{\Theta}{C} N_t [\overline{\Gamma}]_n^1 \left\{[B]_n - \frac{C\Delta P}{\Theta RTN_t}[V]_n\right\}_n \tag{10}$$

elementy macierzy $[B]_n$

$$B_{ii} = \frac{x_i}{Đ_{iM}} + \sum_{\substack{k=1\\k\neq i}}^{m} \frac{x_k}{Đ_{ik}}, \qquad B_{ij} = -x_i\left(\frac{1}{Đ_{ij}} - \frac{1}{Đ_{iM}}\right) \qquad i \neq j = 1,2\ldots n \quad , m = n+1 \tag{11}$$

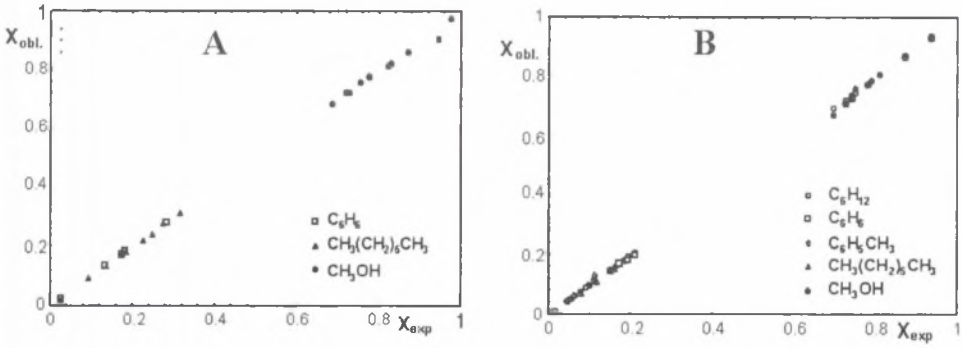
elementy macierzy $[\overline{\Gamma}]_n$ definiuje zależność identyczna w formie jak (7), a elementy macierzy $[R]_n$ dane są równaniem (12)

$$R_{ik} = \delta_{ik} - x_i \frac{v_k - v_m}{\sum_{j=1}^{m} v_j x_j} \qquad i,k = 1,2,\cdots n \tag{12}$$

Współczynniki v_i liniowej zależności strumieni masy w przypadku membrany litej, która jest stacjonarna w przestrzeni, są równe: $v_i = 0$ i $v_m \neq 0$ podobnie jak w przypadku transportu masy przez składnik inertny. Szereg całkowy $\Omega_0^1[\Phi]_n$ definiują identyczne zależności jak w przypadku ekstrakcji. Współczynniki dyfuzji $Đ_{ij}$ zależą od stężeń wszystkich składników w układzie, a ponadto od rodzaju materiału (polimeru) membrany, w której składniki są roz-

puszczane. Nie można więc stosować wartości wyznaczonych eksperymentalnie w układach dwuskładnikowych, jak to proponuje wiele prac. Każdy nowy układ wymaga wyznaczenia eksperymentalnego wszystkich współczynników. Po analizie tego problemu w bieżących pracach własnych okazało się, że jest możliwe dla polimeru powiązanie zależnością współczynnika $Đ_{iM}$ ze współczynnikami dyfuzji własnej określonymi zależnościami wyprowadzonymi z teorii „wolnych objętości" [11].

Dla eksperymentalnego modułu membranowego zawierającego membranę płaską PERVAP 1060 z warstwą separacyjną z PDMS-u przeprowadzono obliczenia symulacyjne dla mieszanin węglowodorów dwu- i trójskładnikowych, dla których uprzednio badano proces eksperymentalnie. Na rysunku 1 porównano wartości stężeń permeatu otrzymanych za pomocą przedstawionego rozwiązania z wartościami oznaczonymi eksperymentalnie. Porównanie to pokazuje, że dla przebadanych układów dwu- i trójskładnikowych otrzymano bardzo dobrą zgodność wyników symulacji procesu perwaporacji z danymi eksperymentalnymi nawet w przypadku wystąpienia zjawiska dyfuzji odwrotnej któregoś ze składników.



Rys.1. Porównanie eksperymentalnych wartości stężeń w permeacie z wartościami obliczonymi za pomocą proponowanej metody dla mieszanin dwuskładnikowych A i trójskładnikowych B

Fig.1. Experimental concentrations in permeate vs. those predicted by the proposed method for binary (A) and ternary (B) mixtures

Oznaczenia

B - parametr ujmujący wpływ bezwładności i lepkości na transportu
term representing the inertial and viscous effects on transport

C - całkowita koncentracja
total concentration

d_i - średnica cząsteczki
particle diameter

d_p - średnica porów
pores diameter

k - stała Boltzmanna
Boltzmann constant

N - całkowity strumień molowy odniesiony do stacjonarnego układu współrzędnych
total molar flux referred to stationary coordinate reference frame

m - całkowita liczba składników układu wraz z membraną
total number of components together with membrane

n - liczba składników
number of components

u_i - prędkość składnika i
local velocity of i

x_i - udział molowy składnika i w ciekłej mieszaninie
mole fraction of i in liquid mixture

X_i - siła zewnętrzna
external force

[V] - macierz diagonalna, której elementy stanowią objętości molowe V_i
diagonal matrix with molar volume V_i elements

γ_i - współczynniki aktywności składnika i
activity coefficient for component i

η - współczynnik lepkości mieszaniny
viscosity coefficient

δ_{ik} - delta Kroneckera
Kronecker delta

μ_i - potencjał chemiczny składnika i
chemical potential of i

Θ - grubość membrany
film thickness

Indeksy dolne

i, j, k, n - oznacza składniki mieszaniny
denote mixture components

M - odnosi się do membrany
refers to membrane

t - oznacza całkowity strumień molowy
denotes total molar flux

Indeksy górne

o - odnosi się do fazy nieskończenie rozcieńczonej
refers to infinitevely daliuted phase

Literatura

1. Ho W.S.W.,Sirkar K.K.: Membrane Handbook, New York, Van Nostrand Reinhold, 1992.
2. Bennett M., Brisdon B.J., England R., Field R.W.: Performance of PDMS and organofunctionalised PDMS membranes for the prvaporative recovery of organics from aqueous streams. J. Membr.Sci. 1997, 137, 63-88.
3. Nunes S.P., Peinemann K.-V.: Membrane Technology in the Chemical Industry.Wiley-Vch Verlag GmbH, 2001.
4. Drioli E., Romano M.: Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth. Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 1277-1300.
5. Kubaczka A., Burghardt A.: Ekstrakcja membranowa w procesach oczyszczania ścieków przemysłowych. Modelowanie matematyczne procesu dla układów wieloskładnikowych, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska", Wisła 1995, s. 125 – 134.
6. Alonso A.I., Pantelides C.C.: Modelling and simulation of integrated membrane processes for recovery of Cr(VI) with Aliquat 336. J. Membr.Sci. 1996, 110, 151-167.
7. Mokrosz T., Kubaczka A., Burghardt A.: Desorpcja amoniaku z wody z równoczesną jego utylizacją z pomocą immobilizowanych membran gazowych. II Ogólnopolska Konferencja nukowa „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska", Ustroń-Jaszowiec 1997, Część 2 s. 243-250.
8. Jansen A.E., Klaassen R., Feron P.H.M., Van der Vaart R.: Membrane gas absorption: Industrial applications. Proceedings of Engineering with membranes. Granada, Spain, 2001, Volume II s. 443 – 446.

9. Mason E.A., Viehland L.A.: Statistical-mechanical theory of membrane transport for multicomponent systems: Passive transport through open membranes. J. Chem. Phys. 1978, 68, 3562.
10. Kubaczka A., Burghardt A., Mokrosz T.: Membrane-based solvent extraction in multicomponent systems. Chem. Engng. Sci. 1998, 53, 899.
11. Zieliński J.M., Duda J.: Predicting polymer/solvent diffusion coeffisients using free-volume theory. AICHEJ 1992, 38, 405.

Abstract

Multicomponent mass transport in porous and dense membranes was analysed and solutions of generalised Maxwell-Stefan equations (GMSE) for these cases have been proposed. The solution for porous membranes is validated using multicomponent membrane extraction. Comparison of the calculation results with our own experimental data obtained on the small extractor module has verified the proposed solution. The average accuracy of the simulation of the outlet extractor concentrations was 15%. For dense membranes the proposed solution was experimentally verified for pervaporation process in which hydrocarbons were separated using flat membrane PERVAP 1060 coated with PDMS. The results reveal that the proposed solution enabled very accurate simulation of mass fluxes even when the concentration gradient in the system appeared opposite to the mass transport direction.