

Roman GAWROŃSKI<sup>1</sup>, Monika WIERZBICKA<sup>1</sup>

## KINETYKA ABSORPCJI SO<sub>2</sub> W MODULE MEMBRANOWYM

**Streszczenie.** Zaprezentowano wyniki badań absorpcji SO<sub>2</sub> z jego mieszaniny z azotem w wodnych roztworach NaOH. Fazy kontaktowano przez membranę porowatą w module 'hollow fibre', w którego przestrzeni międzykapilarnej przepływała faza ciepla. Określono stopień zaabsorbowania, HTU i współczynniki przenikania oraz wnikania masy w fazie ciekłej. Zaproponowano korelację na współczynnik wnikania w przestrzeni międzykapilarnej.

## KINETICS OF SO<sub>2</sub> ABSORPTION IN A MEMBRANE MODULE

**Summary.** The absorption of SO<sub>2</sub> into NaOH solution from N<sub>2</sub> was studied in a hollow fibre membrane module with cross flow of liquid in a shell side. The absorption efficiency, HTU values and overall and liquid mass transfer coefficients were determined. The correlation for mass transfer coefficient in the shell side of the module was proposed.

### 1. Wprowadzenie

Absorpcja jest jednym z podstawowych, powszechnie stosowanych procesów rozdzielania i oczyszczania gazów. W zastosowaniach przemysłowych proces ten jest realizowany w różnego typu kolumnach. Prędkości przepływu faz są w nich wzajemnie zależne i ograniczone, głównie z konieczności unikania takich zjawisk, jak: zalewanie kolumn, porywanie kropel, nierównomierne zraszanie wypełnienia, kanalikowanie i powstawanie przestrzeni martwych oraz wtórnych rodzajów przepływu.

W kontekście tych trudności i wad konwencjonalnych metod realizacji procesu absorpcji znaczenia nabiera zastosowanie modułów membranowych jako urządzeń do kontaktowania faz biorących udział w wymianie składników.

---

<sup>1</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa, e-mail: gawronski@ichip.pw.edu.pl

Membranowe procesy rozdzielania to przede wszystkim procesy, w których odpowiednia membrana uczestniczy aktywnie w procesie, wpływając na efekt rozdzielania danej mieszaniny. Z drugiej strony membrany mogą służyć do unieruchomienia powierzchni kontaktu faz w równowagowych procesach wymiany masy takich, jak: absorpcja, ekstrakcja i destylacja. Moduł membranowy pełni wtedy rolę wymiennika masy i jest zwany wymiennikiem lub kontaktozem membranowym.

## 2. Idea realizacji procesu absorpcji w module membranowym

W absorpcji membranowej gaz i ciecz kontaktują się przez powierzchnię międzyfazową, która jest unieruchomiona w porach mikroporowatej membrany stałej lub u ich ujścia. Wobec różnego charakteru powinowactwa materiału membrany do stykającej się z nią cieczy (hydro- lub liofilowość), unieruchomienie powierzchni międzyfazowej wymaga zastosowania określonego nadciśnienia jednego z płynów. Ogólnie procesy wymiany masy przebiegające w modułach membranowych charakteryzują się następującymi cechami:

- rozwinięcie powierzchni międzyfazowej nie wymaga rozpraszania jednej z faz, a po zakończeniu procesu - jej koalescencji,
- powierzchnia kontaktu faz jest stabilna, co oznacza możliwość stosowania układów o bardzo małym napięciu powierzchniowym,
- nieistotna jest różnica gęstości faz w realizacji przepływów,
- prędkości przepływu faz nie są wzajemnie uzależnione i ograniczone,
- łatwo uzyskać równomierność przepływów i jednorodność płynów,
- powiększanie skali aparatu ma charakter modułowy,
- niewielkie są efekty związane z zatrzymaniem cieczy w module.

Kontaktozy membranowe cechują się również pewnymi wadami. Są nimi:

- w procesie wymiany masy występuje dodatkowy opór związany z wnikaniem w porach membrany,
- pogorszenie warunków wymiany masy na skutek ewentualnego wyginania lub zlepiania się membrany,
- możliwość zanieczyszczenia membrany (fouling).

## 3. Kinetyka transportu masy

Przenikanie masy w absorpcji realizowanej w module kapilarnym składa się z wnikania: w płynie przepływającym wewnątrz kapilar, w płynie wypełniającym pory membrany i w

plynie przepływającym przestrzenią międzykapilarną modułu. Z literatury wynika, że do opisu transportu masy w absorpcji membranowej jest stosowany model warstewkowy wnikania.

### 3.1. Wnikanie masy wewnątrz kapilar

Wnikanie masy podczas przepływu wewnątrz kapilar jest opisywane [1] równaniem Graetza, będącym teoretycznym rozwiązaniem problemu wnikania masy w rurze. Dla liczb  $Gz > 400$  równanie Graetza upraszcza się do wzoru Leveque'a

$$Sh = 1,615 \cdot \left( \frac{d}{L} \cdot Re \cdot Sc \right)^{1/3} \quad (1)$$

Potwierdzają to np. wyniki pracy Yanga i Cusslera [2], którzy wnikanie CO<sub>2</sub> do wody płynącej w kapilarach opisali równaniem

$$Sh = 1,64 \cdot \left( \frac{d}{L} \cdot Re \cdot Sc \right)^{0,33} \quad (2)$$

### 3.2. Wnikanie masy w porach membrany

Transport składnika absorbowanego w membranie jest opisywany wzorem na współczynnik wnikania  $k_m$  w postaci

$$k_m = \frac{D \cdot \varepsilon}{\tau \cdot \delta_m} \quad (3)$$

Wnikanie w płynie wypełniającym pory membrany może następować dzięki dwóm mechanizmom. Jednym z nich jest dyfuzja molekularna i wówczas  $D$  w równ. (3) jest współczynnikiem dyfuzji molekularnej. Mechanizm zwykłej dyfuzji, jest dominujący jeśli iloraz promienia porów ( $r_p$ ) do średniej drogi swobodnej cząsteczek substancji dyfundującej jest większy od jedności. W przypadku odwrotnym, dominującym mechanizmem ruchu masy jest dyfuzja knudsenowska i współczynnik  $D$  w równ. (3) jest dany [1] wzorem

$$D = \frac{2 \cdot r_p}{3} \cdot \sqrt{\frac{8R \cdot T}{M \cdot \pi}} \quad (4)$$

### 3.3. Wnikanie masy w przestrzeni międzykapilarnej

Moduły kapilarne i typu 'hollow fibre' mają budowę przypominającą wymiennik płaszczowo – rurowy. Nie są jednak między nimi zachowane podobieństwa: geometryczne i przepływów, a głównymi tego przyczynami są:

- elastyczność kapilar i nieregularne ich rozmieszczenie w module,
- bardzo duży stosunek długości kapilary do jej średnicy. W modułach  $L/d = 10^3 \div 10^4$ , natomiast w wymiennikach ciepła [3]  $L/d = 50 \div 300$ ,
- liczba Reynoldsa przepływu w modułach kapilarnych jest zazwyczaj mała.

W literaturze opublikowano wiele prac dotyczących absorpcji i ekstrakcji, w których współczynnik wnikania masy w przestrzeni międzykapilarnej opisano równaniami uzależniającymi liczbę Sherwooda od liczb Reynoldsa i Schmidta. Na przykład Bhaumik i in. [4], na podstawie badań absorpcji  $\text{CO}_2$  i mieszaniny  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  w wodzie, dla liczby Reynoldsa w zakresie  $0,01 \div 1$  zaproponowali korelację

$$Sh = 0,57 \cdot Re^{0,31} \cdot Sc^{0,33} \quad (5)$$

Z kolei Wickramasinghe i in. [5] badania nad absorpcją różnych gazów ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) opisali następującym równaniem na współczynnik wnikania w przestrzeni międzykapilarnej

$$Sh = 0,82 \cdot Re^{0,49} \cdot Sc^{0,33} \quad (6)$$

Jest ono słuszne dla liczby Reynoldsa w zakresie  $Re = 0,01 \div 10$ .

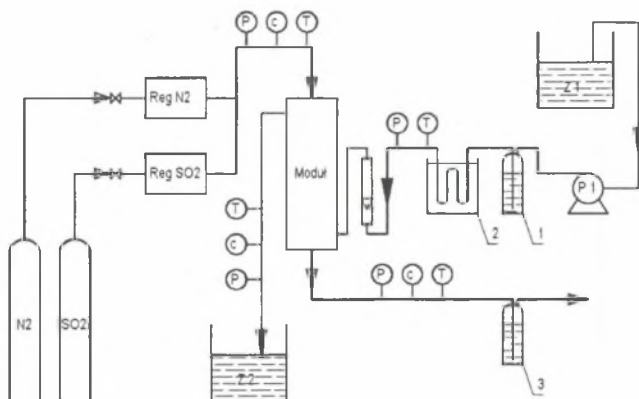
Inne równania korelacyjne można znaleźć m.in. w pracach: Yanga i Cusslera [2], Prasada i Sirkara [6] oraz Al-Saffara i in. [7].

## 4. Część doświadczalna

### 4.1. Opis stanowiska badawczego

Badania absorpcji w module membranowym przeprowadzono na stanowisku badawczym, którego schemat przedstawiono na rys. 1. W skład aparatury wchodziły, w linii gazu: butle z ditlenkiem siarki i azotem, regulatory masowego przepływu (Reg  $\text{SO}_2$  i Reg  $\text{N}_2$ ), moduł membranowy, płuczka gazu (3), a w linii cieczy: zbiorniki (Z1 i Z2), pompa (P1), naczynie wyrównawcze (1), kriostat (2), rotametr. Na schemacie zaznaczono miejsca pomiaru ciśnienia (P), temperatury (T) i poboru próbek do określania stężenia  $\text{SO}_2$  ©.

Ditlenek siarki i azot z butli ciśnieniowych wpływały do regulatorów masowego przepływu, gdzie następowało ustalenie żądanych wartości strumieni, a tym samym stężenie ditlenku siarki w mieszaninie gazów. Mieszaninę tę wprowadzano do wnętrza kapilar modułu membranowego, a po jego opuszczeniu kierowano przez płuczkę do wyciągu.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego  
Fig. 1. Scheme of experimental set-up

Absorbent był tłoczony pompą perystaltyczną poprzez zbiornik wyrównawczy, kriostat i rotametr do rury centralnej modułu. Ciecz przepływała przestrzenią międzykapilarną w przeciwnym kierunku i jednocześnie w prądzie skrzyżowanym do strumienia gazu. Za modułem ciecz była kierowana do zbiornika zbiorczego.

W badaniach użyto modułu membranowego 'Liqui Cel' firmy Hoechst Cleanese Corporation, którego przekrój osiowy pokazano na rys. 2.



Rys. 2. Schemat modułu membranowego  
Fig. 2. Scheme of investigated membrane module

Moduł miał wymiary 2,5x8 cali, zastosowano w nim membranę polipropylenową Celgard X-30. Najważniejsze parametry modułu podano w tabeli 1.

Badania absorpcji  $\text{SO}_2$  w wodnym roztworze  $\text{NaOH}$  przeprowadzono w warunkach ustalonych w czasie, zmieniając prędkości przepływu gazu i cieczy. Stężenie  $\text{SO}_2$  w mieszaninie gazowej na wejściu do modułu utrzymywano na stałym poziomie ok. 2000 ppm.

Tabela 1

## Charakterystyczne parametry modułu 'Liqui-Cel'

Grubość membrany	30 $\mu\text{m}$
Średnia średnica porów	0,03 $\mu\text{m}$
Efektywna powierzchnia kontaktu faz	1,4 $\text{m}^2$
Porowatość membrany	0,4
Średnica kolektora	21 mm
Liczba włókien	9900
Powierzchnia właściwa membrany	2212 $\text{m}^2/\text{m}^3$

Stężenie NaOH w wodzie na wejściu do modułu było stałe i wynosiło 0,01 mol/dm<sup>3</sup>. Zakresy zmian innych wielkości podano w tabeli 2. Badania przeprowadzono w stałej temperaturze ok. 20°C.

Tabela 2

## Zakresy zmian parametrów procesowych

Rzeczywista prędkość fazy gazowej [m/s]	0,11 $\div$ 0,33
Rzeczywista prędkość fazy ciekłej [m/s]	1,20 $\cdot 10^{-3}$ $\div$ 1,28 $\cdot 10^{-4}$
Liczba $Re$ dla fazy gazowej [-]	1,072 $\div$ 3,21
Liczba $Re$ dla fazy ciekłej [-]	0,0094 $\div$ 0,1

Stężenie SO<sub>2</sub> w fazie gazowej określano przy użyciu analizatora spalin typu GA-60, a w fazie ciekłej określano metodą analizy miareczkowej – jodometrycznie.

#### 4.2. Opracowanie wyników pomiarów

Na podstawie pomiarów obliczano stopień zaabsorbowania  $\eta$ , który przy wprowadzaniu do modułu cieczy nie zawierającej składnika absorbowanego jest zdefiniowany wzorem

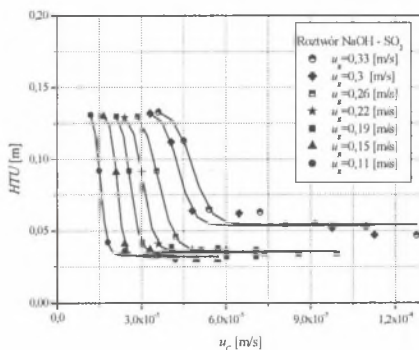
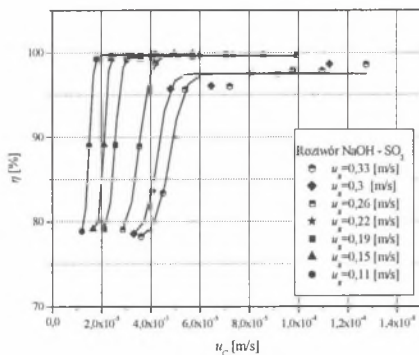
$$\eta = \frac{Y_i - Y_0}{Y_i} 100\% \quad (7)$$

Wobec niewielkich wartości stężeń ditlenku siarki układ można było traktować jako rozcieńczony. Zatem stan równowagi na powierzchni gaz/ciecz opisano prawem Henry'ego, a wysokość jednostki przenikania masy ( $HTU$ ) i objętościowy współczynnik przenikania masy ( $K_G a$ ) obliczano przyjmując siłę napędową jako średnią logarytmiczną ze stężeń wyrażonych przez stosunki masowe ( $Y$ ). Zakładając, na podstawie literatury, że właściwa powierzchnia międzyfazowa,  $a$ , może być określona przez powierzchnię boczną kapilar, z wartości objętościowego współczynnika przenikania obliczano współczynnik  $K_G$ . Współczynnik wnikania masy w gazie wewnątrz kapilar określono z równania Graetza, a współczynnik wnikania w wypełnionych gazem porach membrany z zależności wynikającej z dyfuzji knudsenowskiej.

Wyniki pomiarów pozwoliły stąd określić wartości współczynnika wnikania masy w cieczy przepływającej w przestrzeni międzykapilarnej ( $k_L$ ).

## 5. Wyniki

Zależność stopnia zaabsorbowania SO<sub>2</sub> ( $\eta$ ) i jednostki wysokości przenikania masy ( $HTU$ ) od prędkości liniowych cieczy i gazu pokazano, odpowiednio, na rys. 3 i 4. Z rys. 3 wynika, że po przekroczeniu określonej prędkości przepływu cieczy – zależnej od prędkości przepływu gazu - sprawność absorpcji jest większa od 98 - 99%. Z rys. 4 wynika, że wartości  $HTU$  dla absorpcji w module zawierają się w przedziale 0,03 - 0,13 m. Zgodnie z danymi literaturowymi [8], w kolumnach wypełnionych dla absorpcji SO<sub>2</sub> w roztworach NaOH wartości  $HTU$  zawierają się w przedziale 0,21-0,6 m.



Rys. 3. Stopień zaabsorbowania w zależności od prędkości przepływu faz

Fig. 3. Influence of flow velocities of phases on SO<sub>2</sub> absorption

Rys. 4. Zależność  $HTU$  od prędkości przepływu faz

Fig. 4. The effect of flow velocities of phases on  $HTU$

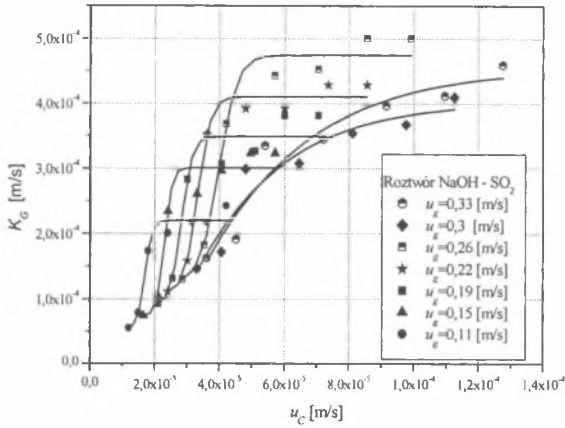
Na rys. 5 pokazano wartości współczynnika przenikania masy,  $K_G$ . Współczynnik ten jest funkcją prędkości przepływu obu faz, ale po przekroczeniu określonej prędkości przepływu cieczy, zależnej od prędkości gazu,  $K_G$  zmienia się już niewiele z prędkością cieczy.

Natomiast wartości współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej w przestrzeni międzykapilarnej, wyrażone w postaci zależności liczb bezwymiarowych, pokazano na rys. 6. Przyjmując brak zależności tego współczynnika od prędkości przepływu gazu wewnątrz kapilar, współczynnik wnikania  $k_L$  można opisać równaniem

$$Sh = 1,78 Re^{1,27} Sc^{0,33} \quad (8)$$

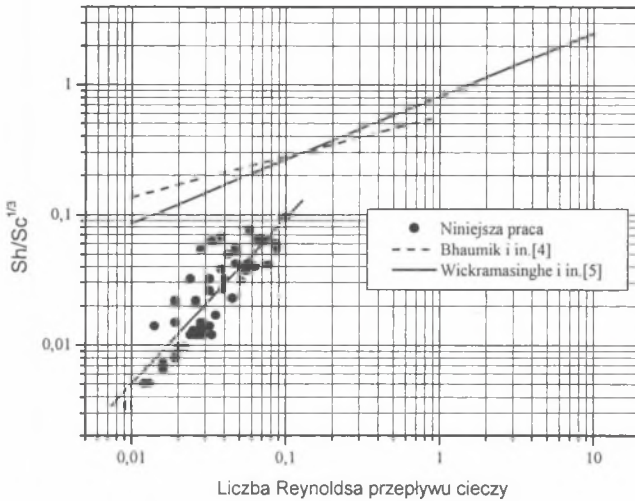
Na rys. 6 uzyskane w pracy wyniki porównano z korelacjami Bhaumika i in. [4] - równ. (5) - oraz Wickramasinghe'a i in. [5] - równ. (6). Z rys. 6 wynika, że uzyskane wartości współczynnika wnikania masy w fazie ciekłej w przestrzeni międzykapilarnej są znacząco

mniejsze niż w porównywanych pracach. Natomiast zależność od prędkości przepływu cieczy jest wyraźniejsza, o czym świadczą też wartości wykładników przy liczbie Reynoldsa w równaniach, odpowiednio (5), (6) i (8).



Rys. 5. Zależność współczynnika przenikania masy od prędkości liniowych przepływu cieczy i gazu

Fig. 5. Coefficient of mass transfer as a function of gas and liquid linear flow velocities



Rys. 6. Korelacja na współczynnik wnikania masy w przestrzeni międzykapilarnej modułu membranowego

Fig. 6. Correlation for the mass transfer coefficient in shell side of membrane module



**Oznaczenia**

- $D$  – współczynnik dyfuzji [m<sup>2</sup>/s]  
 $HTU$  – jednostka wysokości przenikania masy [m]  
 $K$  – współczynnik przenikania masy [m/s]  
 $L$  – długość kapilary [m]  
 $M$  – masa cząsteczkowa [g/mol]  
 $R$  – stała gazowa [J/(mol K)]  
 $T$  – temperatura [K]  
 $Y$  – stosunek masowy SO<sub>2</sub> i inerty [kg/kg]  
 $a$  – właściwa powierzchnia międzyfazowa [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]  
 $d$  – średnica wewnętrzna kapilary [m]  
 $k$  – współczynnik wnikania masy [m/s]  
 $u$  – prędkość liniowa [m/s]  
 $\delta_m$  – grubość membrany [m]  
 $\varepsilon$  – porowatość membrany [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]  
 $\eta$  – stopień zaabsorbowania [%]  
 $\nu$  – kinematyczny współczynnik lepkości [m<sup>2</sup>/s]  
 $\tau$  – krętość porów [-]  
 $Gz$  – liczba Graetza =  $\frac{\pi \cdot d}{4 \cdot L} Re \cdot Sc$   
 $Re$  – liczba Reynoldsa =  $\frac{d \cdot u}{\nu}$   
 $Sc$  – liczba Schmidta =  $\frac{\nu}{D}$   
 $Sh$  – liczba Sherwooda =  $\frac{d \cdot k}{D}$

**Indeksy**

- c – ciecz  
m – membrana  
G – gaz  
L – ciecz

**Literatura**

1. Sirkar K.K.: Membrane Handbook, Chapman & Hall, New York 1992.

2. Yang M.C., Cussler E.L.: Designing hollow-fiber contactors. *AIChE Journal*, 1986, Vol. 32, s. 1910–1915.
3. Hobler T.: *Ruch ciepła i wymienniki*, WNT, Warszawa 1986.
4. Bhaumik D., Majumdar S., Sirkar K.K.: Absorption of CO<sub>2</sub> in a transverse hollow fiber membrane module having a few wraps of fiber mat. *J. Membr. Sci.*, 1998, Vol. 138, s. 77–82.
5. Wickramasinghe S.R., Semmens M.J., Cussler E.L.: Hollow fiber modules made with hollow fiber fabric. *J. Membr. Sci.*, 1993, Vol. 84, s. 1–14.
6. Prasad R., Sirkar K. K.: Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow fiber modules. *AIChE Journal*. 1988, Vol. 34, s. 177–188.
7. Al-Saffar H.B., Ozturk B., Hughes R.: A comparison of porous and non-porous gas-liquid membrane contactors for gas separation. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 1997, Vol 75, part A, s. 685–691.
8. Warych J.: *Procesy oczyszczania gazów. Problemy projektowo-obliczeniowe*. Oficyna Wydaw. PW, Warszawa 1999.

## Abstract

The use of membrane modules as contactors for processes like gas absorption and liquid-liquid extraction is increased. In hollow fibre modules the two phases are contacted in pores of the membrane and any of the phases need not to be dispersed. The mass transfer in a lumen of hollow fibre can be described by Graetz's or Leveque's equation. The mass transfer in pores of the membrane is a diffusion process, molecular or Knudsen. In the literature the mass transfer coefficient in the shell side of the module is described by many correlations.

In the paper the absorption of SO<sub>2</sub> into aqueous NaOH solution from N<sub>2</sub> streams in the hollow fibre membrane module 'Liqui Cel' of Hoechst Celanese Corporation has been studied. Experimental setup is shown in Fig. 1 and the scheme of the module in Fig. 2 and its characteristic is given in Table 1. The gas mixture containing about 2000 ppm of SO<sub>2</sub> was flowing through the fibre lumen and 0,01 mol/dm<sup>3</sup> NaOH aqueous solution was flowing through shell side of the module. The experimental data are shown in figures in function of liquid and gas velocities as follows: SO<sub>2</sub> absorption efficiency – in Fig. 3, *HTU* values – in Fig. 4 and the overall mass transfer coefficient *K<sub>G</sub>* – in Fig. 5. The obtained mass transfer coefficient in the shell side, as the *Sh* number, is shown in relationship between dimensionless numbers in Fig. 6 and described by equation (8). According to the comparison showed in Fig. 6 the obtained values of the coefficient are lower than resulted from the literature correlations whereas the dependence on liquid velocity is more distinct.