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

Stanisław KOTER[1], Wojciech KUJAWSKI[1]

PORÓWNANIE ODWRÓCONEJ OSMOZY I PERWAPORACJI W ROZDZIALE MIESZANINY WODA-METANOL

Streszczenie. Przedstawiono uogólnione równania wg modelu rozpuszczania-dyfuzji, pozwalające porównać selektywność membran w procesie odwróconej osmozy (RO) i perwaporacji (PV). W rozwiązaniu przyjęto, że każdy ze składników może być traktowany jako rozpuszczalnik, a skład transportowanej mieszaniny wyrażono za pomocą ułamków molowych. Eksperymentalnie wyznaczono wartości współczynników selektywności membrany Nafion 117 w formie Na+, w rozdziale mieszaniny woda-metanol techniką RO i PV. Wyniki eksperymentalne porównano z przewidywaniami modelu rozpuszczania-dyfuzji. Stwierdzono, że w przypadku roztworów o dużej zawartości metanolu wyniki obliczeń różnią się znacznie od wyników eksperymentalnych, co spowodowane może być nieuwzględnieniem w modelu struktury nadmolekularnej membrany Nafion oraz innym rozkładem ciśnień w membranie niż zakłada model.

COMPARISON OF REVERSE OSMOSIS AND PERVAPORATION IN WATER-METHANOL SEPARATION

Summary. The set of general equations based on solution-diffusion model was presented for reverse osmosis (RO) and pervaporation (PV). It was assumed that each mixture component can be treated as a solvent. The mixture composition was expressed in terms of molar fractions. Selectivity coefficients of Nafion 117 membrane in sodium form were determined for the separation of water-methanol mixtures by RO and pervaporation PV processes. Experimental results were compared with model calculations. It was found that for feed mixture with high methanol content (x_{water}=0.1) model calculations were substantially different from experimental results. Such results suggested that in the model a supermolecular structure of Nafion membrane should be taken into account. An assumption about the equality of pressures in feed and membrane should be also verified.

[1] Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, e-mail: kujawski@chem.uni.torun.pl

1. Wstęp

Porównanie perwaporacji (PV) i odwróconej osmozy (RO) zostanie przeprowadzone w ujęciu prostego modelu rozpuszczania i dyfuzji [1]. W modelu tym zakłada się, że we wnętrzu membrany strumień składnika „i", J_i, opisywany jest prawem Ficka. W związku z tym, że w niniejszej pracy rozważane są składy mieszaniny woda-metanol w całym zakresie ich stężeń i każdy z nich może pełnić rolę zarówno rozpuszczalnika, jak i substancji rozpuszczonej, wygodniejsze będzie przejście ze stężeń molowych na ułamki molowe. W takim przypadku prawo Ficka wyrazi się jako:

$$J_i = -\overline{D}_i \frac{d\overline{c}_i}{dz} = -\overline{D}_i \frac{d\overline{c}_i}{d\overline{x}_i}\frac{d\overline{x}_i}{dz} = -\overline{D}_i^{(x)}\frac{d\overline{x}_i}{dz} = -\frac{\hat{\overline{D}}_i^{(x)}}{l_m}\left(\overline{x}_{i,p} - \overline{x}_{i,n}\right),\ i=\mathrm{W,M} \tag{1}$$

gdzie

$$\hat{\overline{D}}_i^{(x)} = \frac{\int_{nadawa}^{permeat} \overline{D}_i^{(x)} d\overline{x}_i}{\overline{x}_{i,p} - \overline{x}_{i,n}} \tag{2}$$

W równaniu (1) l_m jest grubością membrany, $\overline{x}_{i,n}$ i $\overline{x}_{i,p}$ są ułamkami molowymi składnika „i" w membranie odpowiednio po stronie nadawy i permeatu. Zakładając dalej, że [1,2] na granicy faz nadawa-membrana oraz membrana-permeat istnieje równowaga termodynamiczna wyrażona równością potencjałów chemicznych składników:

$$\mu_{i,n} = \overline{\mu}_{i,n} \text{ oraz } \overline{\mu}_{i,p} = \mu_{i,p},\ i=\mathrm{W,M} \tag{3a, b}$$

ciśnienie w membranie równe jest ciśnieniu po stronie nadawy oraz cząstkowe objętości molowe nie zależą od stężenia i ciśnienia, równanie transportu (1) po podstawieniu wyrażeń na $\overline{x}_{i,n}$ i $\overline{x}_{i,p}$, wynikających z r.(3), przyjmie postać:

$$\text{PV:}\quad \begin{aligned} J_i &= \frac{P_i}{l_m} x_{i,n}\left(1 - \frac{K_{i,p}^G}{K_{i,n}}\frac{p_{i,p}}{x_{i,n}p_{i,sat}}\exp\left(-\frac{\overline{v}_i(p_n - p_{i,sat})}{RT}\right)\right) \xrightarrow{\exp(..)\approx 1} \\ J_i &= \frac{P_i}{l_m} x_{i,n}\left(1 - \frac{K_{i,p}^G}{K_{i,n}}\frac{p_{i,p}}{x_{i,n}p_{i,sat}}\right) \xrightarrow{p_{i,p} << p_{i,sat}} \frac{P_i}{l_m} x_{i,n} \end{aligned} \tag{4}$$

$$\text{RO:}\quad J_i = \frac{P_i}{l_m} x_{i,n}\left(1 - \frac{K_{i,p}}{K_{i,n}} x_{i,p}\exp\left(-\frac{\overline{v}_i(p_n - p_p)}{RT}\right)\right),\ \mathrm{i=W,M} \tag{5}$$

gdzie:

$$P_i = \hat{\overline{D}}_i^{(x)} K_{i,n} \tag{6}$$

$$K_{i,\alpha} = \overline{x}_{i,\alpha} / x_{i,\alpha} = \overline{f}_{i,\alpha} / f_{i,\alpha},\ \alpha = n,\ p \tag{7}$$

$$K_{i,p}^G = \overline{x}_{i,p} / x_{i,p}^G = \overline{f}_{i,p} / f_{i,p}^G \tag{8}$$

W opisie odwróconej osmozy, w przypadku strumienia rozpuszczalnika jego stężenie w permeacie wyraża się poprzez różnicę ciśnień osmotycznych. W rozważanym tu układzie oba składniki roztworu mogą pełnić rolę rozpuszczalnika, wobec czego dla każdego z nich dokonamy takiego przekształcenia:

$$J_i = \frac{P_i x_{i,n}}{l_m}\left(1 - a\exp\left(-\frac{\bar{v}_i(p_n - p_p - \Delta\Pi_i)}{RT}\right)\right) \tag{9}$$

gdzie $\Delta\Pi_i$ jest różnicą ciśnień osmotycznych permeatu i nadawy równą:

$$\Delta\Pi_i = -\frac{\Delta\mu_i^{(c)}}{\bar{v}_i} = \frac{RT}{\bar{v}_i}\ln\left(\frac{f_{i,p}x_{i,p}}{f_{i,n}x_{i,n}}\right),\ i\text{=W,M} \tag{10}$$

$$a = \bar{f}_{i,n} / \bar{f}_{i,p} \tag{11}$$

Przy założeniu że $\bar{v}_i$=const, $\Delta\Pi_W$ i $\Delta\Pi_M$ są ze sobą związane relacją (12), wynikającą z równania Gibbsa-Duhema:

$$\langle x_W\rangle\bar{v}_W\Delta\Pi_W = -\langle x_M\rangle\bar{v}_M\Delta\Pi_M \tag{12}$$

gdzie $\langle x_i\rangle = \int_{\text{nadawa}}^{\text{permeat}} x_i d\Pi_i / \Delta\Pi_i$.

Zgodnie z ogólną definicją, współczynnik separacji jest zdefiniowany jako iloraz stosunku strumieni wody „W" do metanolu „M" przez membranę i stosunku ich ułamków molowych w nadawie [1,2]:

$$SF_{W/M} = \frac{J_W / J_M}{x_{W,n} / x_{M,n}} \tag{13}$$

Podstawiając do równania (13) odpowiednie wyrażenia na strumień składnika otrzymamy wyrażenia na współczynniki separacji dla PV i RO:

a) PV (r.(4) do (13)):

$$SF_{W/M} = \frac{P_W}{P_M}\left(1 - \frac{K_{W,p}^G}{K_{W,n}}\frac{p_{W,p}}{x_{W,n}p_{W,sat}}\right)\left(1 - \frac{K_{M,p}^G}{K_{M,n}}\frac{p_{M,p}}{x_{M,n}p_{M,sat}}\right)^{-1} \xrightarrow{p_{i,p} \ll p_{i,sat}} \frac{P_W}{P_M} \tag{14}$$

b) RO (r.(5) do (13)):

$$SF_{W/M} = \frac{P_W\left(1 - a\exp\left(-\bar{v}_W\left(p_n - p_p - \Delta\Pi_W\right)/RT\right)\right)}{P_M\left(1 - a\exp\left(-\bar{v}_M\left(p_n - p_p - \Delta\Pi_M\right)/RT\right)\right)} \tag{15}$$

W przypadku RO można rozpatrzyć dwa skrajne przypadki - stosunkowo niewielkiego (<30 bar) i bardzo dużego ciśnienia nadawy.

Gdy ciśnienie po stronie nadawy jest na tyle duże, że $a\exp\left(-\bar{v}_i(p_n - p_p - \Delta\Pi_i)/RT\right) \ll 1$, równania (9) i (13) upraszczają się do równań takich samych jak dla procesu PV:

$$J_i(\text{RO}) \approx \frac{P_i}{l_m}x_{i,n} \approx J_i(\text{PV})\ \text{i}\ SF_{W/M}(\text{RO}) \approx \frac{P_W}{P_M} \approx SF_{W/M}(\text{PV})$$

Niestety, jak łatwo obliczyć, warunek $a\exp\left(-\frac{\bar{v}_i(p_n - p_p - \Delta\Pi_i)}{RT}\right) << 1$ jest spełniony dopiero dla p_n>1000 bar.

W przypadku stosunkowo niedużych ciśnień rzędu 20 bar spełniony jest warunek $(p_n - p_p - \Delta\Pi_i)\bar{v}_i << RT$, w wyniku czego równania RO (5) i (15) upraszczają się do:

$$J_i = \frac{P_i}{l_m} c_{i,n}\left(1 - a + a\frac{\bar{v}_i(p_n - p_p - \Delta\Pi_i)}{RT}\right), \; i\text{=W, M} \tag{5a}$$

$$SF_{W/M} = \frac{P_W\left(1 - a + a\bar{v}_W\left(p_n - p_p - \Delta\Pi_W\right)/RT\right)}{P_M\left(1 - a + a\bar{v}_M\left(p_n - p_p - \Delta\Pi_M\right)/RT\right)} \tag{15a}$$

2. Część doświadczalna

Przeprowadzono badania właściwości selektywnych i transportowych membrany Nafion 117 w formie Na+, w rozdziale mieszaniny woda-metanol techniką odwróconej osmozy i perwaporacji. Badania wykonano w temperaturze 298 K, dla mieszanin woda-MeOH o następujących składach nadawy: 10%mol. wody, 50%mol. wody i 90% mol. wody.

Pomiary przepływu hydrodynamicznego trwały od kilku do kilkunastu godzin. Przed pomiarami membrana była kondycjonowana w roztworze o danym składzie przez 2-5 dni. Strumień permeatu określano metodą wagową, natomiast skład nadawy i permeatu określano za pomocą chromatografu gazowego VARIAN 3300, wspomaganego programem do zbierania i przetwarzania danych BORWIN (JMBS Development, Francja). Współczynnik selektywności obliczano na podstawie zależności (13).

Pomiary perwaporacji wykonano za pomocą standardowej aparatury pomiarowej [3]. Membranę umieszczano w naczyńku pomiarowym, do którego za pomocą pompki cyrkulacyjnej doprowadzano roztwór badanej mieszaniny. Termostatowana nadawa znajdowała się w obiegu zamkniętym. Pary permeatu przenikające przez membranę wymrażano za pomocą ciekłego azotu w odbieralnikach chłodzonych ciekłym azotem. Ciśnienie po stronie permeatu było niższe od 1 mbar. Pomiary strumienia permeatu oraz składu nadawy i permeatu rozpoczynano po osiągnięciu przez układ stanu stacjonarnego. Strumień permeatu oraz skład nadawy i permeatu określano analogicznie jak w pomiarach transportu hydrodynamicznego.

3. Wyniki

3.1. Wyniki eksperymentalne

Właściwości selektywne i transportowe membrany Nafion 117 w rozdziale mieszaniny woda-metanol techniką odwróconej osmozy i perwaporacji przedstawiono w tabelach 1 i 2.

W przypadku odwróconej osmozy stopień separacji zależał zarówno od składu nadawy, jak i przyłożonej różnicy ciśnień. Współczynnik separacji $SF_{W/M}(RO)$ rósł nieznacznie ze wzrostem ciśnienia, natomiast malał ze wzrostem zawartości wody w nadawie.

Tabela 1

Właściwości membrany Nafion 117 w procesie RO (układ woda-metanol, T=313 K)

Δp [MPa]	Skład permeatu [%mol H_2O]	$SF_{W/M}(RO)$	J_W/J_M
Nadawa: 10%mol. H_2O			
0.25	11.40	1.100	0.122
0.50	12.35	1.199	0.133
1.00	14.24	1.399	0.156
Nadawa: 50%mol. H_2O			
0.5	51.04	1.043	1.043
1.0	52.05	1.085	1.085
2.0	53.93	1.171	1.171
Nadawa: 90%mol. H_2O			
0.5	90.33	1.038	9.34
1.0	90.64	1.076	9.68
2.0	91.20	1.151	10.36

Zgodnie z oczekiwaniem, w procesie perwaporacji (tabela 2) membrana Nafion 117 wykazywała większą selektywność niż w transporcie hydrodynamicznym, przy czym współczynnik separacji $SF_{W/M}(PV)$ rósł wraz ze wzrostem zawartości wody w nadawie.

Tabela 2

Właściwości membrany Nafion 120 w procesie PV (układ woda-metanol, T=313 K)

Skład nadawy [%mol H_2O]	Skład permeatu [%mol H_2O]	$SF_{W/M}(PV)$	Jw/Jm
10	14.1	1.48	0.16
50	65.4	1.89	1.89
90	94.7	1.99	17.93

3.2. Porównanie odróconej osmozy i perwaporacji

Zgodnie z wyprowadzonymi w części teoretycznej równaniami, porównując strumienie i selektywności w RO i PV, przy założeniach $p_{i,p} << p_{i,sat}$ i $a \approx 1$ możemy zapisać:

$$\frac{J_i(\mathrm{RO})}{J_i(\mathrm{PV})} = \frac{\bar{v}_i(\Delta p - \Delta\Pi_i)}{RT}, \; i = \mathrm{W, M} \tag{16}$$

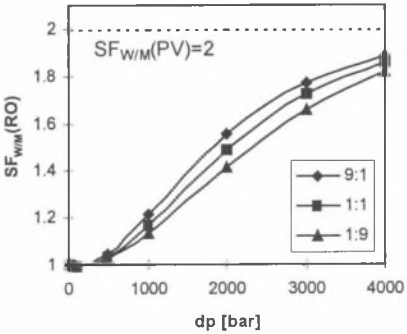
$$\frac{SF_{W/M}(\mathrm{RO})}{SF_{W/M}(\mathrm{PV})} = \frac{\bar{v}_W(\Delta p - \Delta\Pi_W)}{\bar{v}_M(\Delta p - \Delta\Pi_M)} \tag{17}$$

gdzie $\Delta p = p_n - p_p$. Należy zauważyć, że $\Delta\Pi_W$ i $\Delta\Pi_M$ mają przeciwne znaki (r.(12)), co działa zawsze w kierunku osłabienia efektu separacji RO w porównaniu do procesu PV. Jeżeli w RO $SF_{W/M}>1$, to $\Delta\Pi_W>0$ przeciwdziałając przyłożonej różnicy ciśnień Δp, natomiast $\Delta\Pi_M<0$, w wyniku czego prawa strona r.(17) maleje.

Wykorzystując wyrażenie na współczynnik selektywności (13) przekształcone za pomocą zależności $J_i = c_{i,p} J_v$ oraz $c_{W,p} / c_{M,p} = x_{W,p} / x_{M,p}$ do postaci:

$$SF_{W/M} = \frac{J_W / J_M}{x_{W,n} / x_{M,n}} = \frac{x_{W,p} / x_{M,p}}{x_{W,n} / x_{M,n}} \tag{18}$$

można obliczyć $SF_{W/M}$ w funkcji składu nadawy i przyłożonej różnicy ciśnień. Podstawiając do równania (18) równanie transportowe (5) i zakładając, że $K_{i,p}=K_{i,n}$, otrzymamy równanie kwadratowe ze względu na $x_{W,p}$. Ze względu na dość rozbudowaną postać rozwiązanie tego równania nie zostanie tu przedstawione. Przykładowe wyniki obliczeń dla 3 składów mieszaniny woda-metanol, przy założeniu że $SF_{W/M}$(PV)=2, przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Zależność $SF_{W/M}$(RO) od przyłożonej różnicy ciśnień Δp dla różnych składów mieszaniny woda-metanol (9:1 - $x_{W,n}$ =0.9, 1:1 - $x_{W,n}$=0.5, 9:1 - $x_{W,n}$=0.9) wg równań (5) i (18)

Fig. 1. Pressure dependence of $SF_{W/M}$(RO), calculated according to eqs. (5) and (18), for water-methanol mixture of different compositions (9:1 - $x_{W,n}$ =0.9, 1:1 - $x_{W,n}$=0.5, 9:1 - $x_{W,n}$=0.9)

Jest widoczne, że zgodnie z modelem rozpuszczania-dyfuzji do wartości Δp=100-200 bar nie należy oczekiwać żadnych efektów separacji w odwróconej osmozie. Przy wysokich ciśnieniach, zakładając taki sam stosunek P_W/P_M, współczynnik separacji woda-metanol rośnie ze wzrostem zawartości wody.

W oparciu o wyniki eksperymentalne obliczono wartości $SF_{W/M}(RO)/SF_{W/M}(PV)$ dla badanych roztworów, zakładając różnicę ciśnień w RO równą 1 MPa (tabela 3).

Tabela 3

Porównanie selektywności membrany Nafion 117 w procesie RO i PV

Skład nadawy [%mol H_2O]	$SF_{W/M}(RO)_{exp}$	$SF_{W/M}(RO)_{model}$	$SF_{W/M}(PV)$
10	1.390	0.996	1.480
50	1.085	0.999	1.891
90	1.076	0.999	1.992

Z danych przedstawionych w tabeli 3 wynika, że w przypadku nadawy o dużej zawartości metanolu już przy niskich wartościach różnicy ciśnień uzyskuje się znaczny efekt separacji. Oznacza to, że pojawiający się rzeczywisty strumień wody jest większy w wyniku sprzężeń ze strumieniem metanolu. Model rozpuszczania dyfuzji w przypadku badanego układu wymagałby modyfikacji, polegających m.in. na uwzględnieniu struktury nadmolekularnej membrany Nafion, czy przyjęcia innego rozkładu ciśnień w membranie.

4. Wnioski

W oparciu o założenia teorii rozpuszczania-dyfuzji przedstawione zostały równania opisujące selektywność membran w procesie odwróconej osmozy i perwaporacji. W rozwiązaniu przyjęto, że każdy ze składników może być traktowany jako rozpuszczalnik, a skład transportowanej mieszaniny wyrażano za pomocą ułamków molowych. Przeprowadzone eksperymenty pozwalają na stwierdzenie, że za pomocą wyprowadzonych równań możliwe jest porównanie procesu RO i PV jedynie w roztworach zawierających niewielką ilość składnika zatrzymywanego na membranie. W przypadku gdy membrana selektywna względem wody kontaktuje się z roztworem o małej zawartości wody ($x_{W,n}$=0.1), wyniki obliczeń różnią się znacznie od wyników eksperymentalnych, co spowodowane może być nieuwzględnieniem w modelu struktury nadmolekularnej membrany Nafion oraz innym rozkładem ciśnień w membranie, niż zakłada model.

Literatura

1. Wijmans J.G., Baker R.W.: The solution-diffusion model: a review, J. Membr. Sci., 1995, z.107, s.1-21.
2. Lee Ch.H.: Theory of Reverse Osmosis and Some Other Membrane Separation Operations, J. Appl. Pol. Sci. 1975, z.19, s.83-95.
3. Kujawski W.: Pervaporative Removal of Organics from Water using Hydrophobic Membranes. Binary Mixtures, Sep. Sci. Technol. 2000, z.35, s.89-108.

Abstract

Reverse osmosis and pervaporation can be used to the separation of liquid mixtures. Transport and separation in these processes are often described in terms of solution-diffusion model. In the model equations, one of the component is usually chosen as a solvent and the other one as a solute, what complicates transport equations in the case when the behaviour of the system should be described in the whole composition range (i.e. from x_i=0 to x_i=1).

Equations describing the membrane selectivity and permeate fluxes in RO and PV were derived starting from the Fick's equation (1) and basic equations of solution-diffusion model (4,5). Resulting equations (4, 5a, 14, 15a) enable for the comparison of the efficiency of RO and PV in the separation of liquid mixtures. It was found that for very high feed pressures (p_n>1000 bar) equations describing RO are the same as for PV.

The efficiency of Nafion 117 Na^+ membrane during separation of water-methanol mixtures of different compositions (i.e. $x_{W,n}$=0.1, 0.5 and 0.9 mol/mol) was determined in RO and PV processes. The experimental results were compared with model calculations (Table. 3). It was found that experimental value of the selectivity of the Nafion 117 membrane was higher than that expected from model calculations, specially for the mixture with high methanol content (i.e. $x_{W,n}$=0.1 mol/mol) - Table 3. This suggests that in the model a supermolecular structure of Nafion membrane should be taken into account. An assumption about the equality of pressures in feed and membrane should be also verified.