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

Aleksandra WOLIŃSKA-GRABCZYK [1], Andrzej JANKOWSKI [1]

EFEKTYWNOŚĆ POLIMEROWYCH MATERIAŁÓW MEMBRANOWYCH W PROCESACH USUWANIA VOC Z WODY METODĄ PERWAPORACJI

Streszczenie. W pracy przedstawiono efektywność materiałów membranowych należących do różnych grup kopolimerów; segmentowych poliuretanów (PU), kopolimerów etylen/octan winylu (EVA) i butadien/akrylonitryl (NBR, H-NBR) w procesach perwaporacji wodnych roztworów benzenu, etanolu i acetonu. Zbadano wpływ budowy chemicznej poliuretanów oraz zawartości grup nitrylowych i octanowych w kopolimerach NBA i EVA na ich właściwości transportowe w celu ustalenia metod modyfikacji struktury polimeru umożliwiających otrzymanie materiałów membranowych o pożądanych właściwościach.

PERFORMANCE OF MEMBRANE POLYMERIC MATERIALS IN VOC REMOVAL FROM WATER BY PERVAPORATION

Summary. This study evaluates the performance of membrane materials from different groups of copolymers, i. e. segmented polyurethanes (PU), ethylene-vinylacetate (EVA) and nitrile-butadiene (NBR and H-NBR) copolymers in pervaporation of aqueous solutions of benzene, ethanol and acetone. The effect of the polyurethane structure, as well as the amount of nitrile or vinylacetate units in the NBR and EVA copolymers on their transport properties have been examined to determine the way of transport properties tailoring by a polymer structure modification.

1. Wstęp

Perwaporacja jest techniką separacji membranowej, polegającą na transporcie masy z fazy ciekłej do fazy gazowej przez nieporowatą membranę polimerową. Siłą napędową tego

[1] Zakład Karbochemii Polskiej Akademii Nauk, 44-121 Gliwice, Sowińskiego 5, e-mail: grabczyk@karboch.gliwice.pl

procesu jest różnica potencjałów chemicznych pomiędzy fazami po obu stronach membrany, spowodowana zastosowaniem próżni lub strumienia gazu obojętnego po stronie permeatu. Efekt separacji składników mieszaniny jest natomiast wynikiem różnic w ich ciśnieniach cząstkowych oraz szybkościach permeacji przez membranę. Perwaporacja jest szczególnie efektywnym procesem separacji w przypadku usuwania składników, których udział w całkowitym strumieniu jest niewielki, np. w odwadnianiu rozpuszczalników organicznych. Z tego powodu technika ta może być również ekonomicznie atrakcyjna w przypadku usuwania lotnych zanieczyszczeń organicznych (VOC) z wody. Czynnikiem decydującym o przebiegu procesu perwaporacji jest głównie efektywność membrany, na którą składa się selektywność i wielkość strumienia transmembranowego. Większa selektywność membrany wiąże się ze wzrostem stężenia fazy organicznej w permeacie i oszczędnością energii przy jej odzyskiwaniu. Większa szybkość przepływu przez membranę pozwala zredukować powierzchnię membrany i obniża koszty inwestycyjne. Zgodnie z przyjętym, sorpcyjno-dyfuzyjnym mechanizmem transportu przez membranę perwaporacyjną, parametry transportowe wynikają bezpośrednio z rodzaju użytego materiału membranowego, jego względnej zdolności sorpcyjnej w stosunku do poszczególnych składników mieszaniny oraz względnej szybkości dyfuzji cząsteczek tych składników przez membranę. Wśród dotychczas badanych, komercyjnie dostępnych materiałów membranowych najbardziej efektywnym pod względem wielkości strumienia, selektywności i stabilności w procesie usuwania szeregu rozpuszczalników organicznych z wody wydaje się polidimetylosiloksan (PDMS) [1]. Względy ekonomiczne wymagają jednak membran o wyższych parametrach transportowych, szczególnie wyższych selektywnościach, co stwarza konieczność poszukiwania nowych materiałów membranowych.

W pracy tej prezentowane są i porównywane właściwości transportowe różnych grup kopolimerowych materiałów membranowych; segmentowych poliuretanów (PU), kopolimerów etylen/octan winylu (EVA) i butadien/akrylonitryl (NBR lub w formie uwodornionej H-NBR). Modyfikacje struktury w tych grupach (zróżnicowanie zawartości octanu winylu lub akrylonitrylu w przypadku kopolimerów statystycznych lub budowy chemicznej i długości segmentów łańcucha polimeru w przypadku poliuretanów), miały za zadanie ustalenie możliwości i zakresu modyfikacji właściwości transportowych polimerów. Badania te są rozwinięciem prac związanych z określeniem wpływu struktury molekularnej i nadmolekularnej segmentowych poliuretanów na ich właściwości transportowe w procesach separacji mieszanin węglowodorów aromatycznych i alifatycznych [2, 3] oraz usuwania VOC z wody [3-5].

2. Część eksperymentalna

2.1. Polimery

Charakterystyki fizykochemiczne kopolimerów statystycznych butadien/akrylonitryl (NBR, H-NBR, Bayer) oraz etylen/octan winylu (EVA, BASF) o różnej zawartości akrylonitrylu i octanu winylu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka kopolimerów butadien/akrylonitryl oraz etylen/octan winylu

Materiał	Zawartość grup nitrylowych/octanowych [% wag.]	M_n	M_w	T_g [°C]	T_m [°C]
NBR 18	18	70 000	309 000	-23	-
NBR 34	34	31 000	154 000	-21	-
NBR 43	43	-	-	-16	-
H-NBR 34	34	-	-	-23	72
H-NBR 43	43	-	-	-6	-
EVA 31	31.5	38 000	107 000	-22	71
EVA 46	46	53 000	246 000	-23	72
EVA 70	70	35 000	282 000	-13	-

Segmentowe poliuretany (PU) o założonej strukturze molekularnej otrzymywano w reakcji odpowiedniego makrodiolu lub makrodiaminy z 2,4-diizocyjanianem tolilenu (TDI) oraz 4,4'-diaminodifenylometanem (PP) jako przedłużaczem łańcucha zgodnie z metodyką opisaną w [2]. Zróżnicowanie struktury molekularnej i wynikającej z niej struktury supermolekularnej PU uzyskano dzięki zastosowaniu polibutadienodiolu (BUT, M_n = 1200) lub diaminy poli(butadien/akrylonitryl) (BAN, M_n = 570) jako prekursorów segmentu giętkiego PU lub poprzez zróżnicowanie wyjściowego stosunku molowego reagentów decydującego o strukturze segmentu sztywnego PU. Skład oraz charakterystykę otrzymanych poliuretanów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Charakterystyka segmentowych poliuretanów

Materiał	Skład mieszaniny reakcyjnej	Zawartość segmentów giętkich w PU [% wag.]	Zawartość akrylonitrylu [% wag.]	T_g* [°C]	T_m [°C]
PU-BUT-0	TDI-BUT-PP (1:1:0)	85	-	-63	-
PU-BUT-1	TDI-BUT-PP (2:1:1)	65	-	-61	-
PU-BAN-0	TDI-BAN-PP (1:1:0)	73	18	-66	-
PU-BAN-1	TDI-BAN-PP (2:1:1)	51	18	-64	-

*) DSC, 10°/min.

2.2. Membrany

Membrany o założonej grubości (~100 μm) otrzymywano poprzez odparowanie rozpuszczalnika (DMF w przypadku PU, NBR i H-NBR lub ksylenu w przypadku EVA) w temperaturze 60°C, w atmosferze suchego azotu przez 72 godziny z 15% roztworu polimeru wylanego na szklaną, poziomowaną płytę.

2.3. Perwaporacja

Procesy perwaporacji prowadzono przy użyciu standardowego układu perwaporacyjnego w temperaturze 25°C i przy ciśnieniu po stronie permeatu poniżej 1 mm Hg. Ilość permeatu przechodzącego przez jednostkę powierzchni membrany w jednostce czasu (strumień, F, w kgμm/m^{2}h) określano wagowo i przeliczano na standardową grubość membrany. Skład nadawy i permeatu oznaczano za pomocą chromatografii gazowej (permeat w postaci roztworu w metanolu) lub refraktometrycznie w przypadku mieszanin aceton/woda i etanol/woda. Selektywność membrany definiowano jako:

$\alpha = Y(1-X)/X(1-Y)$,

Y – wagowa zawartość związku organicznego w permeacie,

X – wagowa zawartość związku organicznego w nadawie.

3. Wyniki i dyskusja

Materiały membranowe badane w tej pracy należą do dwóch grup kopolimerów; statystycznych (NBR, H-NBR, EVA) i multiblokowych (PU). Elastomery butadien/akrylonitryl wykazują właściwości typowego kauczuku syntetycznego, przy czym wzrost zawartości polarnych grup nitrylowych w kopolimerze powoduje podwyższenie jego temperatury zeszklenia (tabela 1) oraz nieznaczne pogorszenie właściwości elastycznych. Kopolimery etylen/octan winylu, dzięki obecności grup octanowych w łańcuchu polietylenu oraz wynikającej z niej niższej krystaliczności polimeru, charakteryzują się również właściwościami elastycznymi. W przypadku obu kopolimerów zawartość drugiego monomeru w łańcuchu jest czynnikiem modyfikującym właściwości fizykochemiczne homopolimeru odpowiadającego podstawowemu monomerowi, tj. polibutadienu lub polietylenu. Właściwości kopolimerów blokowych są z kolei w głównej mierze zdeterminowane tendencją bloków do separacji mikrofazowej i tworzenia układów heterogenicznych. Segmentowe poliuretany, na skutek niekompatybilności segmentu sztywnego, będącego produktem reakcji diizocyjanianu z przedłużaczem łańcucha, oraz segmentu giętkiego pochodzącego z makrodiolu (diaminy), mają budowę domenową. Domeny złożone z segmentów sztywnych, umieszczone w matrycy zbu-

dowanej z segmentów giętkich, działają jak węzły sieci fizycznej i jednocześnie wypełniacz. Nie biorą one bezpośredniego udziału w procesie transportu masy, ale mają wpływ na jego przebieg, ograniczając pęcznienie membrany i zmieniając drogi dyfundujących cząsteczek. Modyfikacje strukturalne w tej grupie kopolimerów, polegające na wprowadzeniu polibutadienu lub polibutadienoakrylonitrylu jako segmentu giętkiego oraz zmianie długości segmentu sztywnego (tabela 2), przeprowadzono w ograniczonym zakresie w stosunku do możliwości, jakie daje ten typ polimerów [4, 5], tak aby umożliwić porównanie z pozostałymi kopolimerami. Wszystkie kopolimery badano jako perwaporacyjne materiały membranowe w procesach separacji wodnych roztworów benzenu, etanolu i acetonu, należących do różnych klas rozpuszczalników organicznych, których rozdział jest istotny z punktu widzenia ochrony środowiska oraz potrzeb przemysłu.

3.1. Perwaporacja rozcieńczonych wodnych roztworów benzenu

Charakterystyki perwaporacyjne materiałów membranowych stosowanych w procesie usuwania benzenu z rozcieńczonego roztworu wodnego przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Perwaporacja wodnego roztworu benzenu o stężeniu 0,06% wag

Materiał	Benzen/Woda, 0.06% wag.	
	strumień F [kgμm/m^{2}h]	zawartość benzenu w permeacie [% wag.]
NBR 18	3.4	60.8
NBR 34	1.8	53.0
NBR 43	1.6	31.7
H-NBR 34	3.8	72.0
H-NBR 43	2.1	55.8
EVA 31	3.6	75.8
EVA 46	2.9	67.8
EVA 70	4.0	58.6
PU-BUT-0	3.1	79.0
PU-BUT-1	1.6	70.6
PU-BAN-0	4.3	76.8
PU-BAN-1	1.4	49.3

Jak wynika z tych danych, wzrost zawartości grup nitrylowych w badanych kauczukach NBR i H-NBR powoduje obniżenie selektywności membrany oraz jednocześnie obniżenie szybkości przepływu przez membranę. Efektywność membran z kauczuków uwodornionych jest przy tym istotnie większa, zarówno w przypadku ich selektywności, jak i wielkości strumienia.

Podobnie jak w przypadku kopolimerów NBR i H-NBR, wzrost zawartości polarnych grup pochodzących z drugiego monomeru powoduje pogorszenie selektywności membran otrzymanych z kopolimerów etylen/octan winylu. Różnice w stężeniach benzenu w permeacie są przy tym mniejsze w porównaniu z różnicami w zawartości grup octanowych dla poszczególnych kopolimerów EVA.

W przypadku segmentowych poliuretanów obniżenie selektywności oraz szybkości przepływu przez membranę związane jest przede wszystkim ze wzrostem długości polarnych segmentów sztywnych (PU-0 oraz PU-1) oraz w mniejszym stopniu z obecnością grup nitrylowych w segmencie giętkim (PU-BUT oraz PU-BAN).

Porównując efektywność membran reprezentujących poszczególne grupy kopolimerów można stwierdzić, że w obrębie każdej z grup istnieją materiały, które umożliwiają otrzymanie permeatu o zawartości powyżej 70% benzenu z wyjściowego roztworu o stężeniu 0.06% wag. Najwyższą selektywność przy porównywalnej wielkości strumienia wykazują przy tym membrany otrzymane z segmentowych poliuretanów.

3.2. Perwaporacja wodnych roztworów rozpuszczalników organicznych o właściwościach hydrofilowych

Charakterystyki perwaporacyjne materiałów membranowych badanych w procesach perwaporacji wodnych roztworów acetonu i etanolu przedstawiono w tabeli 4. Jak wynika z otrzymanych danych eksperymentalnych, efekt modyfikacji kopolimerów statystycznych za pomocą zmiany zawartości grup pochodzących z drugiego monomeru zależy w tym przypadku również od rodzaju polimeru głównego. Wzrost zawartości tych grup powoduje ogólnie spadek selektywności, przy czym drastyczne zmniejszenie selektywności, połączone z jej inwersją następuje dla kauczuków NBR przy wzroście zawartości grup nitrylowych z 18% do 34%, natomiast dla kopolimerów EVA dopiero przy stężeniu grup octanowych równym 70%. Inwersja selektywności łączy się również ze spadkiem szybkości przepływu przez membrany otrzymane z kauczuków NBR. W pozostałych przypadkach zmiany szybkości przepływu są nieznaczne, z tendencją do wzrostu wielkości strumienia dla membran EVA 70. Podobne zmiany wielkości strumienia obserwowane są również w procesie perwaporacji czystej wody. Przedstawione zależności odnoszą się do obu typów rozpuszczalników, przy czym cechą charakterystyczną kopolimerów NBR jest ich całkowity brak selektywności w stosunku do etanolu w roztworze wodnym. Brak selektywności kauczuków o wyższej zawartości grup nitrylowych w stosunku do obu rozpuszczalników organicznych jest też prawdopodobnie przyczyną braku różnic we właściwościach transportowych pomiędzy kauczukami uwodornionymi i nieuwodornionymi, które były wyraźnie widoczne w procesie usuwania benzenu z wody.

Tabela 4

Perwaporacja wodnych roztworów acetonu oraz etanolu

Materiał	Woda	Aceton/Woda, 5% wag.		Etanol/Woda, 7% wag.	
	strumień F [kgμm/m^{2}h]	strumień F [kgμm/m^{2}h]	α	strumień F [kgμm/m^{2}h]	α
NBR 18	0.9	1.1	2.9	1.0	0.60
NBR 34	0.7	0.7	0.7	0.6	0.02
NBR 43	0.5	0.6	0.1	0.5	0.02
H-NBR 34	0.5	0.9	0.5	-	-
H-NBR 43	0.5	0.8	0.2	-	-
EVA 31	0.6	1.5	1.4	0.7	1.4
EVA 46	0.8	1.5	1.4	0.2	0.8
EVA 70	1.0	1.7	0.4	2.1	0.2
PU-BUT-0	0.7	0.7	3.5	-	-
PU-BUT-1	0.5	0.5	4.3	0.4	0.7
PU-BAN-0	0.6	0.6	8.6	-	-
PU-BAN-1	0.4	0.6	0.6	0.4	0.1

Przedstawione w tabeli 4 parametry transportowe segmentowych poliuretanów wskazują, że materiały membranowe z tej grupy kopolimerów są najbardziej efektywne wśród wszystkich badanych materiałów w procesie separacji wodnego roztworu acetonu. Ze względu na strukturę segmentu giętkiego pochodzącego z polibutadienu nie są one natomiast selektywne, podobnie jak kauczuki NBR, w stosunku do etanolu w roztworze wodnym. Selektywność poszczególnych materiałów poliuretanowych, w odróżnieniu od ich właściwości permeacyjnych, istotnie zależy od długości segmentu sztywnego oraz struktury segmentu giętkiego, przy czym obserwowane zależności są bardziej złożone niż w przypadku usuwania benzenu z wody.

4. Wnioski

1. Wzrost zawartości polarnych grup, pochodzących z drugiego monomeru w przypadku kopolimerów statystycznych lub związanych ze zwiększeniem długości segmentu sztywnego oraz odpowiednią strukturą segmentu giętkiego w przypadku segmentowych poliuretanów, powoduje obniżenie selektywności oraz szybkości przepływu przez membranę w procesach usuwania benzenu z wody, jak również spadek selektywności membran w procesach separacji wodnych roztworów acetonu i etanolu.
2. W procesach separacji wodnych roztworów benzenu lub acetonu najwyższą selektywność wykazują membrany otrzymane z segmentowych poliuretanów.

3. Wszystkie badane materiały membranowe są nieselektywne w stosunku do wodnych roztworów etanolu.

Literatura

1. Brushke H. E. A., R. Bakish (Ed.) State-of-art of pervaporation, Proc. Of 5th Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 1991, s. 2-6.
2. Muszyński J., Wolińska-Grabczyk A., Penczek P.: Synthesis, characterization and pervaporation properties of segmented poly(urethane-urea)s. J.Appl.Polym.Sci., 1999, t.71, s. 1615.
3. Wolińska-Grabczyk A., Muszyński J., Jankowski A.: Applications of Polyurethane-Based Membranes in Pervaporation Separations. Chem. Papers, 2000, t. 54, s. 389-392.
4. Wolińska-Grabczyk A., Jankowski A.: Postęp w poliuretanowych materiałach membranowych przeznaczonych do separacji mieszanin ciecz organiczna/woda. Materiały II Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska", Politechnika Śląska, 1997, cz. II, s. 61-66.
5. Wolińska-Grabczyk A., Jankowski A.: Poliuretany jako materiały membranowe do usuwania związków organicznych z wody metodą perwaporacji. Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska", 1999, cz.II, s. 109-117.

Abstract

This study evaluates the performance of various polymeric materials when used as pervaporation membranes to separate volatile organic compounds (VOC) from water. Different groups of copolymers, i. e. ethylene-vinylacetate copolymers (EVA), nitrile-butadiene copolymers (NBR), and hydrogenated nitrile-butadiene copolymers (H-NBR) (Table 1) and segmented polyurethanes (PU) (Table 2) have been examined as membrane materials in the separation of aqueous solutions of benzene (Table 3), ethanol, and acetone (Table 4) representing different classes of organic solvents. Within each group of copolymers, the structurally modified membrane materials were tested to determine the effect of the chemical constitution or length of the polyurethane segments, or the amount of the nitrile or vinylacetate units in the NBR and EVA copolymers on transport behaviour of the investigated materials. Based on the correlations between a polymer molecular structure and its pervaporation characteristics, the possibility of transport properties tailoring has also been demonstrated.