

Wiktor KLUZIŃSKI¹, Eugeniusz KUCHARSKI¹

WYDAJNOŚĆ I SELEKTYWNOŚĆ MEMBRANOWEJ SEPARACJI GAZÓW

Streszczenie. W oparciu o pomiary separacji mieszanin gazowych w modułach membranowych różnych typów, przeprowadzone w skali półtechnicznej, opracowano model procesu. Wyznaczono współczynniki kinetyczne modelu: współczynniki permeacji i selektywności. Określono ich zależność od temperatury i stwierdzono niezależność od ciśnienia. Porównano wyniki obliczeń efektu separacji z eksperymentem, oceniając pozytywnie wiarygodność modelu.

EFFICIENCY AND SELECTIVITY OF GAS MIXTURES MEMBRANE SEPARATION

Summary. The pilot plant scale gas mixtures separation using several different membrane module designs has been carried out. On the base of the measurements the model of the process has been developed. The kinetic coefficients: permeability and selectivity were determined. Their temperature dependence is presented and its pressure independence is confirmed. The results of the model calculations of the separation process versus experimental measurements are in good agreement.

1. Wprowadzenie - opis matematyczny procesu permeacji

W poprzednich doniesieniach [1, 2] o badaniach separacji mieszanin gazowych w skali półtechnicznej prezentowano niektóre wyniki uzyskane w modułach różnej konstrukcji. W opracowanych programach komputerowych [3] przyjęto uproszczony opis matematyczny procesu, oparty na dyfuzyjno-sorpcyjnym mechanizmie permeacji [4, 5], który wyrażają równania od (1) do (4). Równania te obowiązują w każdym przekroju w dowolnie małym

¹ Politechnika Radomska, Katedra Ochrony Środowiska, Zakład Inżynierii Procesowej i Środowiska, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom, e-mail: kluzinsk@kiux.man.radom.pl

elemencie modułu membranowego i dla całego modułu, dowolnej jego konstrukcji i organizacji przepływu gazów po obu stronach membrany.

$$V_1 = Q_1 \cdot F \cdot (P_R - P_P) \quad (1)$$

$$V_2 = Q_2 \cdot F \cdot (P_R - P_P) \quad (2)$$

$$\alpha = Q_1/Q_2 \quad (3)$$

$$V = V_1 + V_2, \quad (4)$$

gdzie:

V_1, V_2 [mol/s] – strumienie permeacji odpowiednio tlenu i azotu albo azotu z argonem – zmienne wzdłuż modułu,

Q_1, Q_2 [mol/(s·m²·Pa)] – współczynniki permeacji tlenu i azotu albo azotu z argonem – stałe na całej długości modułu,

α - współczynnik selektywności rozdziału mieszaniny gazów – stały na całej długości modułu,

P_R, P_P [Pa] – ciśnienie odpowiednio retentatu i permeatu – wartości średnie dla modułu,

F [m²] – powierzchnia membrany w module.

Na podstawie wyników doświadczalnych z użyciem opracowanych programów stwierdzono, że spośród opisanych w literaturze modeli najlepiej tym wynikiem odpowiada model permeacji dla przepływu tłokowego retentatu ze swobodnym odpływem permeatu w każdym przekroju modułu membranowego [4, 5]. Dalsze obliczenia i wykresy (rys. 1 ÷ 6) wykonano dla tego modelu.

2. Zależność temperaturowa współczynnika permeacji azotu

Do weryfikacji wybranego modelu wykonano pomiary szybkości transportu jednego składnika – azotu - dla różnych temperatur oraz różnych ciśnień. Określono zależność współczynnika permeacji azotu Q_2 od temperatury w module AVIR A/G Technology z membraną w postaci pustych włókien (*hollow fiber*). Współczynnik Q_2 wyznaczono z równania (2), a jego zależność od temperatury według zależności literaturowej [4, 5]:

$$Q_2 = A \exp\left(\frac{B}{T}\right), \quad (5)$$

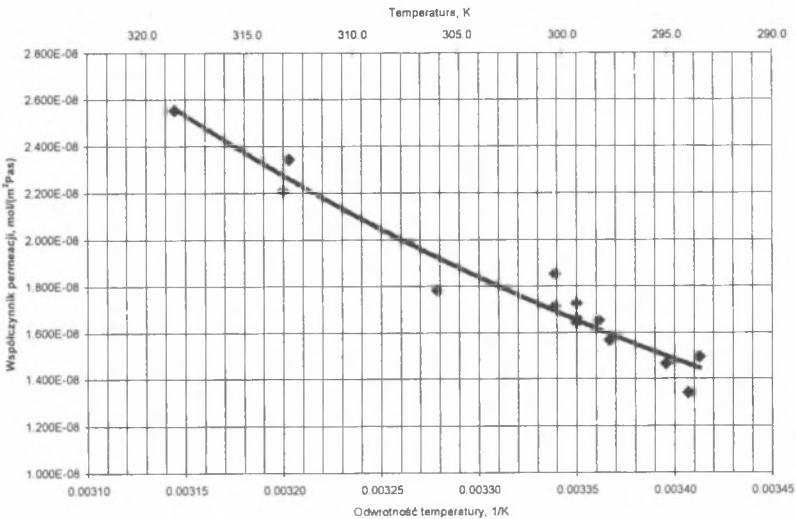
gdzie A i B – współczynniki stałe, charakterystyczne dla danego układu gaz – membrana.

Wartości liczbowe współczynników, wyznaczone z pomiarów w badanym zakresie temperatury 293 do 318 K, wynoszą: $A = 2,091 \cdot 10^{-5}$ mol/(s·m²·Pa), $B = -2132$ K. Wyniki pomiarów oraz określoną na ich podstawie zależność (5) przedstawiono jako linię ciągłą na rys. 1.

Stwierdzono niezależność współczynnika Q_2 od zmiany różnicy ciśnień retentatu P_R i permeatu P_P .

Niezbędne jest doświadczalne określanie współczynników permeacji, ponieważ od producentów modułów nie otrzymuje się danych (Q , α , A , B) umożliwiających projektowanie czy obliczanie procesu dla innych, zmienionych warunków eksploatacji instalacji membranowych.

Współczynnik permeacji azotu w module AVIR



Rys. 1. Zależność współczynnika permeacji azotu od temperatury w module AVIR

Fig. 1. Temperature dependency of nitrogen permeability coefficient

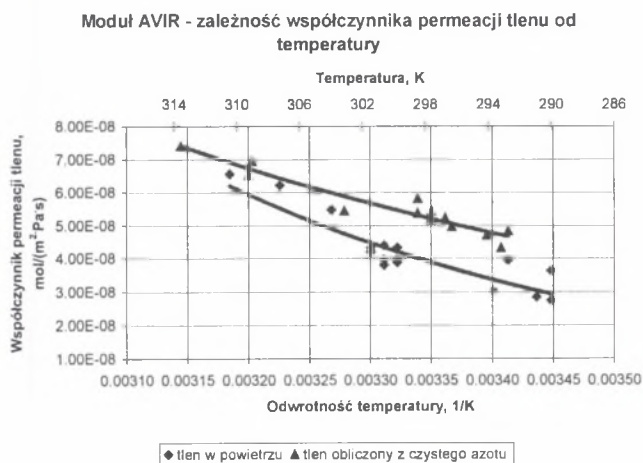
3. Badanie separacji mieszaniny gazów – wyznaczenie współczynników permeacji i selektywności rozdziału powietrza w module membranowym

Do instalacji badawczej wyposażonej w moduł AVIR doprowadzono powietrze pod ciśnieniem w zakresie 0,19 do 0,81 MPa w poszczególnych pomiarach, permeat odprowadzono pod ciśnieniem 0,11 do 0,13 MPa. Badania wykonano w zakresie temperatury 291 do 314 K. Na rys. 2 przedstawiono wartości współczynników permeacji tlenu Q_1 wyznaczone z pomia-

rów oraz wartości obliczone (linie ciągłe) w zależności od temperatury, a na rys. 3 – wartości współczynników selektywności rozdziału powietrza α . Doświadczalne wartości współczynników permeacji tlenu Q_1 , ilustrujące wpływ ciśnienia, podano na rys. 4.

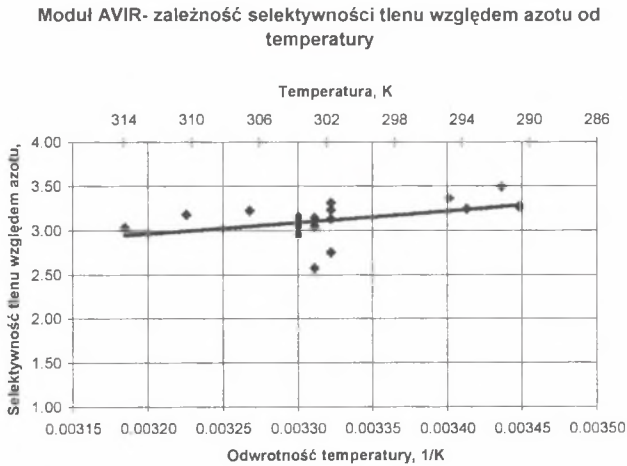
Podstawowe założenia przyjęte w obliczeniach:

- retentat przepływa tłokowo i równoległe do powierzchni membrany,
- permeat odpływa z powierzchni membrany swobodnie (prostopadle do powierzchni) i następnie, po zmieszaniu, jest odprowadzany z modułu,
- w każdym przekroju modułu skład permeatu jest uzależniony od aktualnego, zmiennego wzdłuż modułu, składu retentatu,
- stałe wartości współczynników Q_1 , Q_2 wzdłuż modułu w ustalonej temperaturze,
- stałe wartości ciśnień po obu stronach membrany P_R i P_P są mało zmienne wzdłuż modułu.



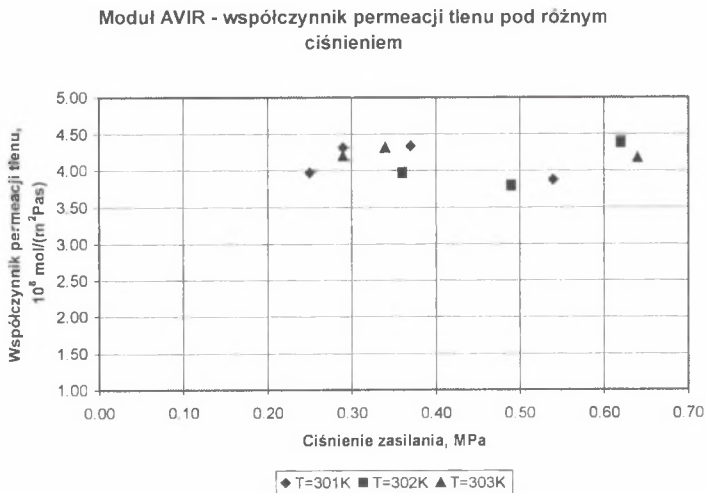
Rys. 2. Zależność temperaturowa współczynnika permeacji tlenu w module AVIR

Fig. 2. Temperature dependency of oxygen permeability coefficient



Rys. 3. Zależność temperaturowa współczynnika selektywności tlenu względem azotu w module AVIR

Fig. 3. Temperature dependency of oxygen/nitrogen selectivity



Rys. 4. Współczynnik permeacji tlenu pod różnymi ciśnieniami w module AVIR

Fig. 4. Oxygen permeability coefficient under different pressure

4. Porównanie obliczeń modelowych z eksperymentem

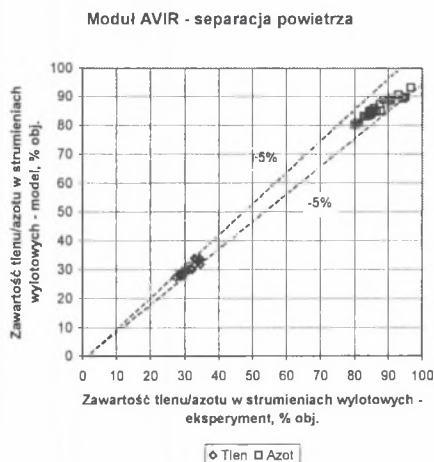
Wykazano, że przyjęty do obliczeń opis matematyczny procesu permeacji dobrze odzwierciedla wyniki pomiarów i wpływ parametrów procesu, takich jak: natężenia przepływu mieszanin gazowych i ich składy oraz wartości ciśnień strumieni gazowych po obu stronach membrany – na efekt separacji.

Jako ilościowe kryterium do oceny efektywności separacji membranowej przyjmuje się dwa główne wskaźniki:

- zawartość danego składnika (tłenu w permeacie albo azotu w retentacie) w strumieniach opuszczających membranowy stopień rozdzielczy [%],
- stopień odzyskania danego składnika (tłenu w permeacie albo azotu pozostałego w retentacie) w strumieniach opuszczających membranowy stopień rozdzielczy [%].

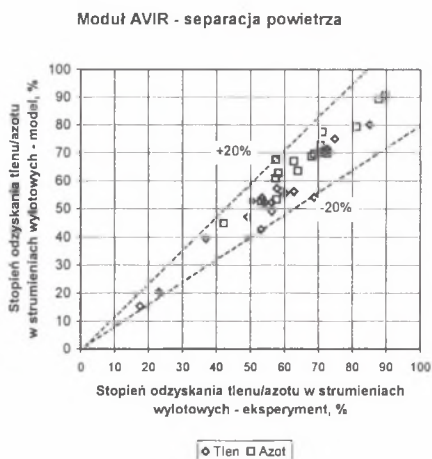
Na wykresach (rys. 5 i 6) przedstawiono porównanie wyników doświadczalnych separacji powietrza z wartościami obliczonymi. Do obliczeń przyjęto wartości współczynników Q_1 i Q_2 wyznaczone na podstawie pomiarów.

Rozrzut wartości wyznaczonych z pomiarów, w stosunku do wartości obliczonych, w granicach $\pm 5\%$ dla stężeń i $\pm 15\%$ dla stopnia odzysku – dla większości pomiarów, potwierdza wiarygodność użytego opisu matematycznego procesu.



Rys. 5. Porównanie zmierzonej i obliczonej z modelu zawartości składników w strumieniach wylotowych z modułu AVIR

Fig. 5. Calculated vs. experimental O_2 and N_2 percentage in outlet streams



Rys. 6. Porównanie zmierzonego i obliczonego z modelu stopnia odzyskania składników w strumieniach wylotowych z modułu AVIR

Fig. 6. Calculated vs. experimental recovery of O_2 and N_2 in outlet streams

5. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań membranowej separacji powietrza w skali półtechnicznej oraz analizy obliczeniowej procesu można przedstawić następujące wnioski:

1. Przyjęty do obliczeń opis matematyczny procesu i opracowane programy komputerowe są wiarygodne pod względem jakościowym i mogą być wykorzystane do projektowania i optymalnego ustalenia parametrów pracy instalacji membranowej, także kaskady modułów, z zastrzeżeniem, że współczynniki liczbowe dotyczą przebadanego układu, a zwłaszcza badanej membrany. Programy mogą być użyte do innych układów po doświadczalnym wyznaczeniu wartości liczbowych współczynników permeacji dla poszczególnych składników mieszaniny Q_i .
2. Wielkość współczynników permeacji nie zależy od różnicy ciśnień retentatu i permeatu.
3. Ze wzrostem temperatury współczynnik permeacji wzrasta, zależność tę wyraża równanie (5), wartości współczynników A i B wymagają doświadczalnego wyznaczenia, natomiast współczynnik selektywności dla mieszaniny tlenu i azotu (powietrze) maleje, można go wyznaczyć jako stosunek odpowiednich wartości Q_i .
4. Stwierdza się różnicę w wyznaczonych wartościach współczynnika permeacji azotu, gdy pomiary prowadzono z użyciem czystego azotu i jego mieszaniny z tlenem (rys. 2), co by wskazywało na pewien wpływ składu. Na podstawie pomiarów w dużej skali trudno jest to jednoznacznie ustalić.

Literatura

1. Kluziński W., Kucharski E., Możeński C.: Wyniki badań półtechnicznych rozdziału gazów na membranach. II Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska”, Ustroń-Jaszowiec, 23-25 października 1997, cz. I, s. 109-116.
2. Kluziński W., Kucharski E.: Separacja powietrza w modułach membranowych różnych typów. III Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska”, Szczyrk, 21-23 października 1999, cz. II, s. 173-182.
3. Kucharski E., Kluziński W., Modzelewski M.: Symulacja komputerowa separacji mieszanin gazowych w kaskadach membranowych. XL Zjazd Naukowy PTCh i SITPChem, Gdańsk, 22-26 września 1997.
4. Zolandz R. R., Fleming G. K.: Design of gas permeation systems, w: Membrane Handbook red. W. S. Winston Ho, K. K. Sirkar. Chapman & Hall, New York 1992.
5. Rautenbach R.: Procesy membranowe. WNT, Warszawa 1996.

Abstract

Membrane techniques are simply energy saving and easily applicable in the wide range of industries considering their economical competitiveness. Pilot plant scale gas mixtures separation results were presented earlier [1, 2]. The measurements were carried out using several different membrane module designs. On the base of the measurements the model of the process was developed [3]. The solution-diffusion model with plug flow of the feed and free output of the permeate in the composite polymer membrane module[4, 5] for air and other gas mixture separation was proposed. The kinetic coefficients: permeability and selectivity were determined. Their temperature dependence is presented (Fig. 2, 3) and its pressure independence is confirmed (Fig. 4). The results of the model calculations of the separation process versus experimental measurements are in good agreement (Fig 5, 6). The model seems to be a proper tool for simulation, process analysis and design of membrane module systems and optimisation calculations or process control as well.