

Ćwiczenie 14:

BADANIE ZDOLNOŚCI PERMEACJI GAZU PRZEZ MEMBRANĘ POROWATĄ

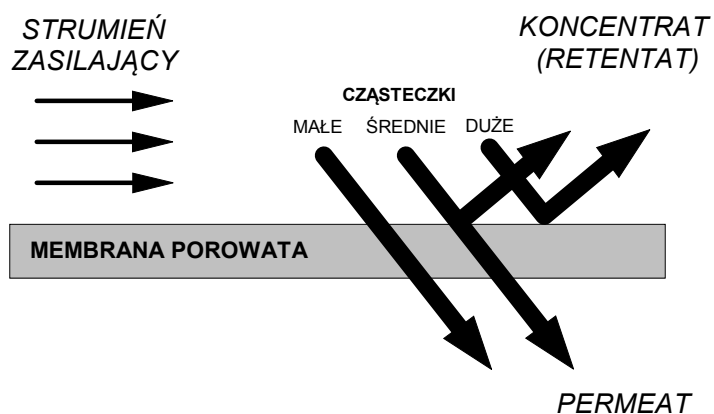
1. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z budową i zasadą działania modułów membranowych oraz eksperymentalne wyznaczenie zdolności separacyjnej porowatej membrany silikonowej w procesie rozdziału składników mieszaniny gazowej.

2. WIADOMOŚCI WPROWADZAJĄCE

Procesy membranowe stanowią jedną z metod separacji składników mieszanin. Podobnie jak w procesie filtracji, separacja ta zachodzi na przegrodzie przez którą, co najmniej jeden ze składników rozdzielanej mieszaniny może bez przeszkód przechodzić, podczas gdy inne są w mniejszym lub większym stopniu zatrzymywane. W porównaniu do normalnej filtracji, w procesach membranowych rozdzielać można składniki o zdecydowanie mniejszych wymiarach cząstek, jak również prowadzić proces w układach innych niż płyn - ciało stałe.

Schemat rozdzielczego działania membrany przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Istota rozdzielczego działania membrany

Istotą membranowego rozdziału mieszanin jest sama membrana, rozumiana jako faza oddzielająca dwie inne fazy i działająca jako pasywna lub aktywna bariera dla transportu masy pomiędzy fazami. Roztwór zasilający, w wyniku kontaktu z membraną dzieli się na dwa strumienie; jeden zwany koncentratem lub retentatem zawiera głównie cząsteczki duże, zatrzymywane na membranie, drugi zwany permeatem składa się z cząsteczek które przez membranę przeszły. Zarówno retentat jak i permeat mogą stanowić produkt finalny procesu membranowego.

Jako siły napędowe, pod wpływem których następuje transport masy przez membranę pomiędzy retentatem i permeatem, wykorzystuje się w praktyce:

- różnicę ciśnienia, ΔP ;
- różnicę stężenia, ΔC ;
- różnicę potencjału elektrostatycznego, ΔU ;
- różnicę temperatury, ΔT .

Charakterystykę poszczególnych procesów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka procesów membranowych

proces	surowiec	permeat	siła napędowa	zastosowanie
mikrofiltracja	ciecz	ciecz	$\Delta P < 0,2$ MPa	separacja mikrocząstek
ultrafiltracja	ciecz	ciecz	$\Delta P = (0,2 \div 1)$ MPa	separacja makrocząstek
nanofiltracja	ciecz	ciecz	$\Delta P = (0,8 \div 2)$ MPa	separacja makrocząstek i jonów wielowartościowych.
odwrócona osmoza	ciecz	ciecz	$\Delta P = (2 \div 8)$ MPa	separacja jonów jednowartościowych.
separacja gazów	gaz	gaz	ciśnienie cząstkowe	rozdzielanie mieszanin gazowych
perwaporacja	ciecz	para	ciśnienie cząstkowe	rozdzielanie lotnych składników ciekłych i par rzeczywistych
dializa	ciecz	ciecz	ΔC	separacja makrocząstek
elektrodializa	ciecz	ciecz	ΔU	rozdzielanie makrocząstek od elektrolitów
kontaktowanie membranowe:				

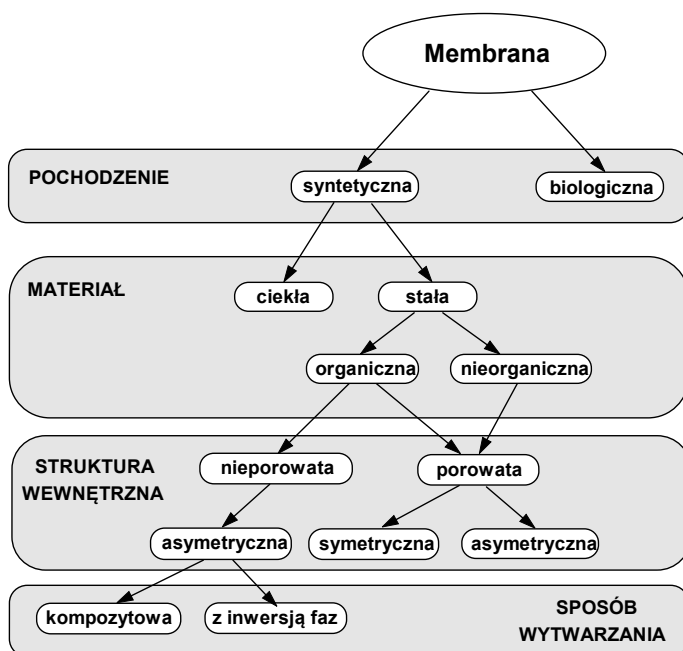
- ekstrakcja	ciecz	ciecz	ΔC	rozdziół składników
- absorpcja	ciecz	ciecz	ΔC	roztworów
- destylacja	ciecz	ciecz	ΔT	rzeczywistych

Stosowane procesy membranowe różnią się między sobą m.in: wielkością separowanych cząstek, rodzajem wykorzystywanej siły napędowej, stanem skupienia surowców i produktów, jak również budową samych membran.

W praktyce, stosowanie procesów membranowych znajduje obecnie ekonomiczne uzasadnienie w takich dziedzinach jak:

- oczyszczanie ścieków - rozdział emulsji olejowych, usuwanie jonów metali ciężkich, wydzielanie substancji organicznych rozpuszczonych w wodzie, oczyszczanie ścieków z wysypisk i rekultywacja gruntów;
- przemysł chemiczny - koncentracja i oczyszczanie substancji;
- przemysł spożywczy - dehydratacja alkoholu etylowego;
- przemysł farmaceutyczny i biotechnologia.

O zdolności separacyjnej membrany, jak również o możliwości jej wykorzystania w danym procesie membranowym, w dużej mierze decyduje jej mikrostruktura. Na rys.2 przedstawiono klasyfikację membran ze względu na ich pochodzenie, strukturę wewnętrzną i sposób wytwarzania.



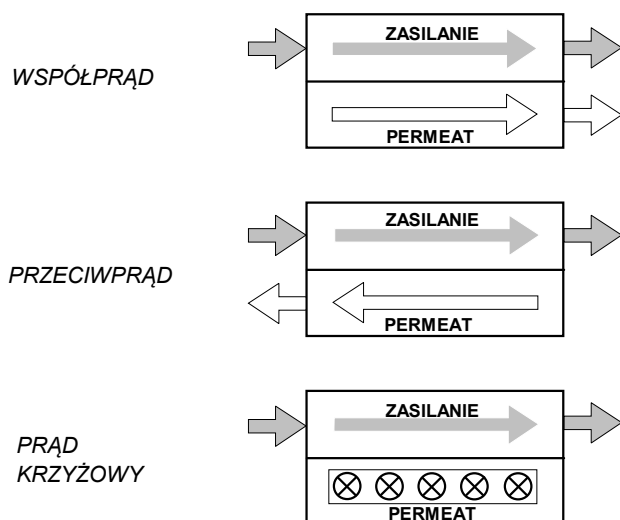
Rys.2. Klasyfikacja membran pod względem budowy i pochodzenia

Struktura wewnętrzna membrany jest ściśle związana z mechanizmem rozdzielania, wykorzystywanym w danym procesie. W przypadku konwekcyjnego transportu masy, membrany muszą zawierać pory (o odpowiednich rozmiarach) przez które transport ten zachodzi. Tak więc membrany porowate znajdują zastosowanie w procesach ultra- i mikrofiltracji oraz dializie. W przypadku membran nieporowatych ruch masy zachodzi na drodze dyfuzji, przy czym składnik transportowany przez membranę musi być wcześniej w niej rozpuszczony. Membrany tej grupy znalazły zastosowanie w procesach odwróconej osmozy, perwaporacji i permeacji gazów. Membrany nieporowate zawierające ładunki elektryczne wykorzystuje się natomiast w procesach nanofiltracji i elektrodializie.

Wszystkie membrany mogą być wytwarzane jako symetryczne i asymetryczne, tzn. o właściwościach jednakowych lub zmieniających się z ich grubością. Membrany asymetryczne są zbudowane z cienkiej, gęstej warstwy aktywnej, decydującej o zdolności separacyjnej oraz znajdującej się pod nią warstwy nośnej o dużej porowatości. Taka budowa zapewnia dobry rozdział surowca, a jednocześnie duży strumień permeatu. Cienka warstwa aktywna może być wykonana z tego samego materiału co warstwa nośna lub też naniesiona na powierzchnię warstwy nośnej jako odrębna powłoka. W tym drugim przypadku, membrany określa się mianem kompozytowych.

Membrany produkuje się w postaci arkuszy, rur lub kapilar. Z elementów tych tworzy się tzw. moduły membranowe, czyli układy membran o określonej, wg przyjętego typoszeregu, wydajności.

Wszystkie moduły są modułami o trzech króćcach, w których można zastosować współprądowy, przeciwproudowy lub krzyżowy przepływ strumieni płynów, (rys. 3).

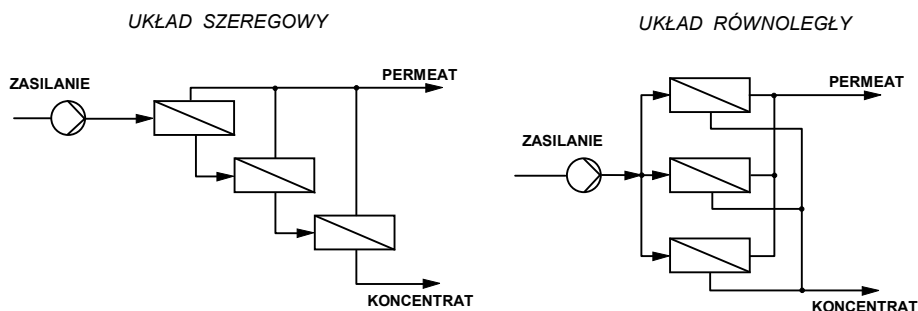


Rys. 3. Sposoby prowadzenia strumieni w modułach o trzech króćcach.

W zależności od specyfiki procesu stosuje się głównie moduły:

- płytowe - o płaskiej membranie,
- rurowe - o membranie w postaci układu rur,
- kapilarne - o membranie w postaci układu kapilar,
- spiralne - o membranie w postaci układu arkuszy zwiniętych spiralnie.

W celu zbudowania instalacji membranowej o określonej wydajności lub wysokim stopniu czystości produktu, niezbędne jest stosowanie dużej liczby modułów współpracujących ze sobą. Podstawowe sposoby łączenia modułów przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Podstawowe sposoby łączenia modułów membranowych

Proces rozdziału mieszanin gazowych prowadzony na membranach porowatych, zachodzi pod wpływem różnicy ciśnienia po obu jej stronach. Aczkolwiek, w ogólnym przypadku, przez membranę może następować transport wszystkich składników mieszaniny zasilającej, to jednak wartość strumieni poszczególnych składników będzie różna w zależności od wielkości ich cząsteczek. W przypadku procesu prowadzonego pod wpływem różnicy ciśnienia, strumień składnika „k” przechodzącego (permeującego) przez daną membranę można określić jako

$$V_k = P_k \frac{F}{s} \Delta P, \quad (1)$$

gdzie: V_k - strumień objętościowy składnika permeującego, m^3/s ;

F - powierzchnia membrany, m^2 ;

s - grubość membrany, m ;

P_k - współczynnik permeacji składnika „k”, $(m^3 \cdot s)/kg$;

ΔP - różnica ciśnienia pomiędzy obiema stronami membrany, Pa .

Występujący w równaniu (1) współczynnik permeacji określa strumień objętościowy danego składnika transportowanego przez daną membranę o jednostkowej powierzchni i jednostkowej grubości, przy jednostkowej różnicy ciśnienia stanowiącej siłę napędową procesu.

Z punktu widzenia oceny jakości procesu rozdziału mieszaniny gazowej, bardziej interesującą wielkością jest współczynnik separacji membrany, wyznaczony dla danego składnika względem pozostałych lub tylko wybranych składników mieszaniny. Jego dokładną wartość można określić eksperymentalnie poprzez pomiar udziałów składników w permeacie. Wymaga to jednak stosowania drogich, uniwersalnych i dokładnych analizatorów gazów. Dla mieszanin o małej liczbie składników, np. dwóch, współczynnik separacji można jednak wyznaczyć w inny sposób. Dla mieszaniny dwuskładnikowej A i B, udział składników w permeacie jest wprost proporcjonalny do wartości ich permeujących strumieni. Współczynnik separacji składnika A względem B można zatem zapisać jako

$$S_{AB} = \left(\frac{V_A}{V_B} \right)_{\Delta P = \text{const}}, \quad (2)$$

czyli jako stosunek strumieni składników A i B otrzymywanych jako permeat na danej membranie przy tej samej różnicy ciśnienia. Wykorzystując równanie (1) można napisać

$$S_{AB} = \frac{P_A \frac{F}{s} \Delta P}{P_B \frac{F}{s} \Delta P} = \frac{P_A}{P_B} \quad (3)$$

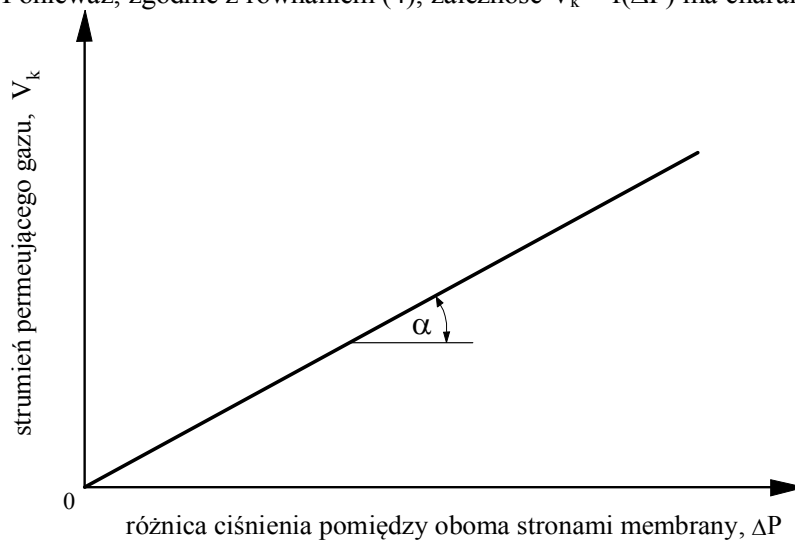
Wartość współczynników $V_k = \frac{P_{k,F-s} \Delta P}{s}$ można określić na drodze eksperymentalnej, poprzez pomiar wielkości strumieni czystych gazów A i B transportowanych przez membranę przy danych różnicach ciśnienia. Zgodnie z równaniem (1)

$$V_k = P_k \frac{F}{s} \Delta P = P_{k,F-s} \Delta P, \quad P_{k,F-s} = \tan \alpha \quad (4)$$

przy czym współczynnik permeacji $P_{k,F-s}$ dotyczy danej membrany o określonej powierzchni i grubości. Wyznaczenie wartości $P_{k,F-s}$ dla gazów na tej samej membranie pozwala na określenie jej współczynnika separacji

$$S_{AB} = \frac{P_{A,F-s}}{P_{B,F-s}} = \frac{P_A \frac{F}{s}}{P_B \frac{F}{s}} = \frac{P_A}{P_B}, \quad (5)$$

Eksperymentalne wyznaczenie współczynnika permeacji $P_{k,F-s}$ polega na pomiarze strumienia permeującego przez daną membranę czystego gazu, przy różnych wartościach ΔP , a następnie wykreśleniu charakterystyki $V_k = f(\Delta P)$, rys.5. Ponieważ, zgodnie z równaniem (4), zależność $V_k = f(\Delta P)$ ma charakter

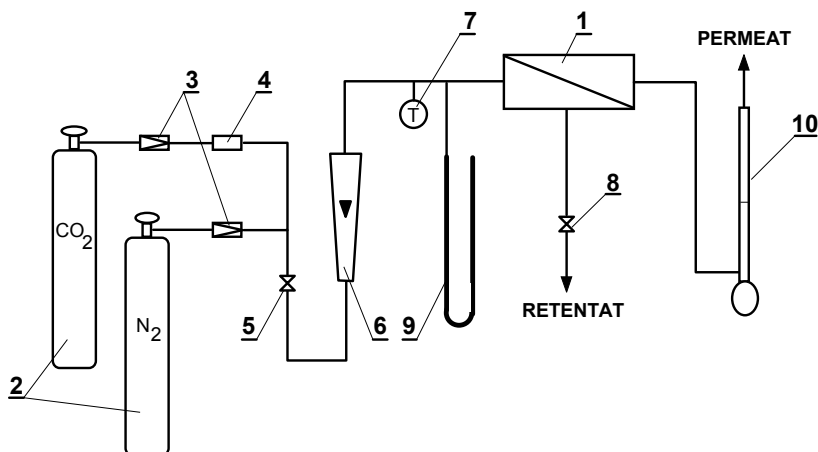


Rys.5. Wpływ ciśnienia na wydajność permeatu porowatego modułu membranowego

linii prostej, jej współczynnik kierunkowy określa wartość współczynnika permeacji $P_{k, F-s}$.

3. OPIS STANOWISKA LABORATORYJNEGO

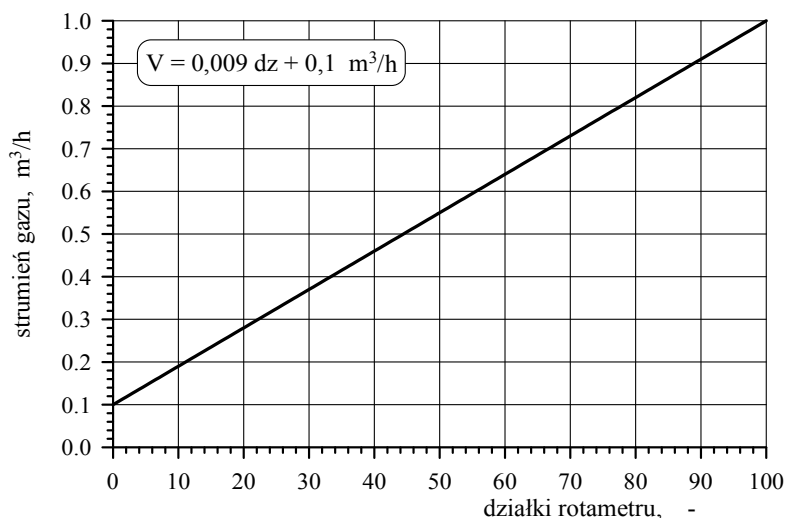
Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rys. 6.



Rys.6. Schemat stanowiska pomiarowego.

1- moduł membranowy, 2 - butle z gazem, 3 - reduktory ciśnienia, 4 - podgrzewacz gazu, 5 - zawór regulacyjny, 6 - rotametr, 7 - termometr, 8 - zawór regulacyjny retentatu, 9 - U-rurka, 10 - przeływomierz pęcherzykowy

Głównym elementem stanowiska jest moduł membranowy z kapilarami silikonowymi (1). W opisywanym ćwiczeniu, jako gazy robocze wykorzystywane są: dwutlenek węgla i azot, pobierane z butli (2). Obie butle zaopatrzone w reduktory ciśnienia gazu (3), a na przewodzie wypływowym CO₂ dodatkowo zamontowano podgrzewacz gazu (4). Strumień CO₂ lub N₂ dopływający do modułu regulowany jest zaworem (5), a mierzony rotametrem (6). Charakterystykę rotametru przedstawiono na rys.7.



Rys. 7. Charakterystyka rotametu gazu.

Termometr (7) umożliwia pomiar temperatury gazu, a zawór (8) regulację ciśnienia w module, kontrolowanego U - rurką (9). Do pomiaru strumienia permeatu wykorzystano przepływomierz pęcherzykowy (10). Zasada pomiaru tym przyrządem, polega na określeniu czasu przepływu błonki cieczy przez rurkę wyskalowaną w jednostkach objętości. Ruch błonki cieczy wewnątrz rurki wywołany jest przepływem gazu którego strumień jest przedmiotem pomiaru. Układ zaworów odcinających, pozwala na zmianę rodzaju gazu wykorzystywanego w pomiarach.

4. METODYKA PROWADZENIA POMIARÓW

W celu przeprowadzenia ćwiczenia należy:

- włączyć zamontowany na butli CO₂ podgrzewacz gazu (4) i odczekać ok. 5 minut;
- dokonać odpowiedniego przełączenia zaworów odcinających i lekko otworzyć zawór butli CO₂;
- na reduktorze ciśnienia (wkręcając pokrętkę regulacyjną) ustawić nadciśnienie gazu na ok. 0,2 MPa;
- zaworami regulacyjnymi (5) i (8) ustalić wartość strumienia gazu i jego nadciśnienie;
- po ustabilizowaniu się strumienia gazu płynącego przez moduł membranowy, wytworzyć w przepływomierzu pęcherzykowym (10) błonkę cieczy i zmierzyć prędkość jej przemieszczania się pomiędzy wyskalowanymi w mililitrach działkami;

- f) powtórzyć czynności wg pkt. d) ÷ e) dla innych strumieni i nadciśnienia CO₂;
 g) powtórzyć czynności wg pkt. b) ÷ f) w odniesieniu do azotu pobieranego z drugiej butli. Przed przystąpieniem do właściwych pomiarów należy przedmuchać instalację azotem;
 h) wyniki każdorazowo notować w tabeli;

Badanie procesu permeacji gazów							
Rodzaj modułu: kapilarny							
Rodzaj membrany: porowata, asymetryczna membrana silikonowa							
Rodzaj gazów permeujących: CO ₂ , N ₂							
Temperatura procesu:°C							
Dwutlenek węgla			Azot				
różnica ciśnienia	przepływomierz pęcherzykowy		strumień permeatu	różnica ciśnienia	przepływomierz pęcherzykowy		strumień permeatu
mm H ₂ O	objętość	czas	ml/s	mm H ₂ O	objętość	czas	ml/s
	ml	s			ml	s	
...				...			
...				...			
...				...			

- i) po zakończeniu ćwiczenia wyłączyć podgrzewacz gazu i sprawdzić poprawność zakręcenia butli z gazami.

5. ZAKRES OPRACOWANIA WYNIKÓW

- Zbudować wykresy punktowe zależności $V_k = f(\Delta P)$ dla obu badanych gazów.
- Metodą najmniejszych kwadratów znaleźć równania linii prostych typu $y = a x$, opisujących otrzymane zbiory punktów doświadczalnych dla dwutlenku węgla i azotu oraz nanieść ich przebieg na wykresy zbudowane wg pkt. 1.
- Wyznaczyć dla badanej membrany współczynnik separacji CO₂ względem N₂ wykorzystując zależność

$$S_{\text{CO}_2, \text{N}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2, \text{F-s}}}{P_{\text{N}_2, \text{F-s}}} = \frac{a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{N}_2}},$$

w której symbole „a” odpowiadają odpowiednim współczynnikom kierunkowym prostych na wykresach $V_k=f(\Delta P)$, sporządzonych wg pkt. 2.

- Podać wnioski z przeprowadzonego ćwiczenia.

6. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA

[1] RAUTENBACH R.: Procesy membranowe, WNT W-wa 1996

7. TEMATYKA ZAGADNIENÍ KONTROLNYCH

1. Istota membranowego rozdziału mieszanin.
2. Charakterystyka procesów membranowych.
3. Budowa membran i mechanizmy transportu masy przez membranę.
4. Charakterystyka modułów membranowych.
5. Parametry charakteryzujące zdolność rozdzielczą membrany.