

ODREĐIVANJE GRANIČNIH SEPARACIONIH EFEKATA PRI MEMBRANSKOJ SEPARACIJI VAZDUHA PRIMENOM MODELA IDEALNOG MEŠANJA I MODELA UNAKRSNOG TOKA

Goran T. Vladislavljević, Miloš B. Rajković

U radu je izvršena numerička analiza procesa membranske separacije vazduha pomoću membrane od silikonske gume, primenom modela idealnog mešanja i modela unakrsnog toka. Predložen je nov grafički postupak određivanja sastava permeata i retentata u funkciji od odnosa pritiska permeata i retentata, γ , selektivnosti membrane, α^ i stepena permeacije, θ , zasnovan na primeni ravnotežnog $x_e - y_e$ dijagrama. Rezultati ukazuju da model unakrsnog toka omogućava bolje separacione efekte od modela idealnog mešanja, posebno sa aspekta dobijanja vazduha obogaćenog azotom. Međutim, potrebna membranska površina je pri istom stepenu permeacije veća pri unakrsnom toku faza nego pri idealnom mešanju. Oba modela daju iste rezultate pri nultom stepenu permeacije.*

KLJUČNE REČI: *membrana, separacija vazduha, silikonska guma, model idealnog mešanja, model unakrsnog toka*

UVOD

Separacija atmosferskog vazduha na frakciju obogaćenu kiseonikom i frakciju obogaćenu azotom je od velikog praktičnog značaja, s obzirom na široku mogućnost primene vazduha obogaćenog kiseonikom u procesima sagorevanja, topljenja, zavarivanja, gasifikacije, u medicini, biotehnologiji, itd. S druge strane, vazduh obogaćen azotom se u prehrambenoj industriji koristi za formiranje i održavanje inertne atmosfere pri transportovanju i čuvanju prehrambenih proizvoda, kao što su npr. sveže voće i povrće. Vazduh obogaćen kiseonikom se danas uglavnom proizvodi destilacijom tečnog vazduha, prema postupku koji su 1900. razvili Claude, Linde i Hampson (1) i adsorpcijom sa varijacijom pritiska (PSA proces). Oba procesa zahtevaju veliku potrošnju energije, pa se u poslednje vreme razmatra mogućnost primene energetski povoljnijih procesa, kao što je membranska separacija.

Posmatrajmo separaciju binarne gasovite smeše **A+B** u modulu koji sadrži homogenu membranu površine poprečnog preseka A_m i debljine δ . Polazna smeša se dovodi sa jedne

Dr Goran T. Vladislavljević, docent, dr Miloš B. Rajković, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Institut za prehrambenu tehnologiju i biohemiju, Nemanjina 6, 11080 Beograd-Zemun, Jugoslavija.

strane membrane u prostor pritiska P, a permeat se odvodi sa druge strane membrane iz prostora pritiska p ($p < P$), pri čemu je $\gamma = p/P$ odnos pritisa u ovim zonama. Gas koji brže prolazi kroz membranu (A) se koncentriše u permeatu, dok se sporiji gas (B) koncentriše u retentatu. Jednačina materijalnog bilansa gasa A za ceo modul glasi:

$$L_f x_f = V_e y_e + L_e x_e \quad [1]$$

gde su V_e i L_e molarni protoci permeata i retentata na izlazu iz modula, L_f molarni protok polazne smeše, x_f molarni udeo gasa A u polaznoj smeši, a y_e i x_e molarni udeli gasa A u permeatu i retentatu na izlazu iz modula. Uvođenjem stepena permeacije, $\theta = V_e/L_p$, iz jednačine [1] se dobija:

$$y_e = -\frac{L_e}{V_e} x_e + \frac{L_f}{V_e} x_f = \frac{\theta - 1}{\theta} x_e + \frac{x_f}{\theta} \quad [2]$$

što predstavlja jednačinu operativne linije. Ova linija se može konstruisati tako što se iz tačke F (x_f ; x_f) koja se nalazi na dijagonali ravnotežnog x_e - y_e dijagrama povuče prava nagiba $\text{tg}\alpha = (\theta - 1)/\theta$.

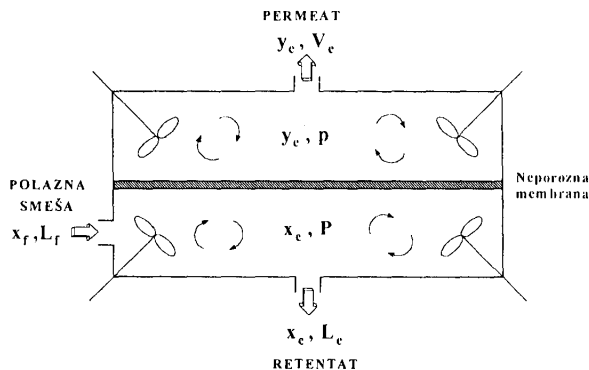
Lokalni molarni udeli gasa A u zoni visokog i niskog pritiska povezani su izrazom:

$$x = \frac{y[1 + (1 - y)(\alpha^* - 1)\gamma]}{\alpha^*(1 - y) + y} \quad [3]$$

gde je $\alpha^* = Q_A/Q_B$ selektivnost membrane, tj. odnos koeficijena propustljivosti gasova A i B. Iz jedn. [3] se može izvesti jednačina ravnotežne linije, na osnovu usvojenog teorijskog modela tokova faza.

Prema modelu idealnog mešanja koji su razvili Weller i Steiner (2-3), faze u obe zone modula se idealno mešaju, pa su lokalni sastavi permeata i retentata u svim tačkama na istom pritisku konstantni i jednaki izlaznim sastavima (slika 1). To znači da je $x = \text{const} = x_e$ i $y = \text{const} = y_e$. Zamenom ovih izraza u jednačinu [3] i rešavanjem po y_e dobija se jednačina ravnotežne linije (4):

$$y_e = \frac{1 + (\alpha^* - 1)(\gamma + x_e) - \sqrt{[1 + (\alpha^* - 1)(\gamma + x_e)]^2 - 4\gamma\alpha^*(\alpha^* - 1)x_e}}{2\gamma(\alpha^* - 1)} \quad [4]$$

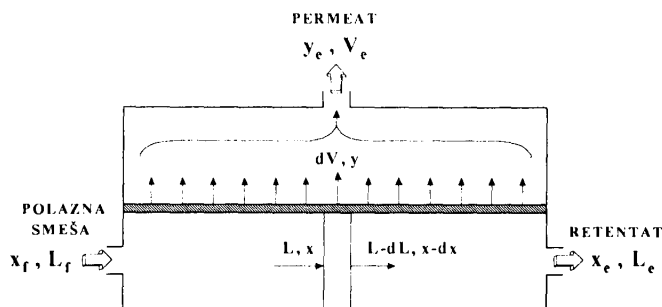


Slika 1. Shematski prikaz membranskog separatora sa idealnim mešanjem

Prema modelu unakrsnog toka polazna smeša protiče duž membrane u klipnom toku, a permeat se odvodi sa membranske površine unakrsno (slika 2). Dakle, permeat se udaljava od membrane čim se sa nje izdvoji, tako da na samoj membranskoj površini ne dolazi do mešanja permeata izdvojenih sa raznih delova membrane. Ovaj model odgovara modulima sa kompozitnim i asimetričnim membranama (5), kao i modulima sa transverzalno postavljenim šupljim vlaknima (6). Prema ovom modelu, može se napisati:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y-x} \quad [5]$$

gde je L molarni protok gasne smeše u proizvoljnom preseku zone visokog pritiska a x i y molarni udeli gasa A u zoni visokog i niskog pritiska na tom mestu, povezani jednačinom [3].



Slika 2. Shematski prikaz membranskog separatora sa unakrsnim tokom

Jednačina [5] se, primenom jednačine [3], može prevesti u oblik podesean za integraljenje (7):

$$\frac{dL}{L} = \frac{d[\alpha^* - y(\alpha^* - 1)]}{\alpha^* - y(\alpha^* - 1)} + \frac{1 + \gamma(\alpha^* - 1)}{(\alpha^* - 1)(1 - \gamma)} \frac{dy}{y} + \frac{\gamma(\alpha^* - 1) - \alpha^*}{(\alpha^* - 1)(1 - \gamma)} \frac{d(1 - y)}{1 - y} \quad [6]$$

Integraljenjem jedn. [6] u granicama od $L = L_f$ i $y = y_p$ do $L = L_e$ i $y = y_k$ dobija se:

$$\ln\left(\frac{L_e}{L_f}\right) = \ln\left[\frac{\alpha^* - y_k(\alpha^* - 1)}{\alpha^* - y_p(\alpha^* - 1)}\right] + \frac{1 + (\alpha^* - 1)}{(\alpha^* - 1)(1 - \gamma)} \ln\left(\frac{y_k}{y_p}\right) + \frac{\gamma(\alpha^* - 1) - \alpha^*}{(\alpha^* - 1)(1 - \gamma)} \ln\left(\frac{1 - y_k}{1 - y_p}\right) \quad [7]$$

gde su y_p i y_k molarni udeli gasa A u permeatu izdvojenom u početnom i krajnjem preseku modula:

$$y_p = \frac{1 + (\alpha^* - 1)(\gamma + x_f) - \sqrt{[1 + (\alpha^* - 1)(\gamma + x_f)]^2 - 4\gamma\alpha^*(\alpha^* - 1)x_f}}{2\gamma(\alpha^* - 1)} \quad [8]$$

$$y_k = \frac{1 + (\alpha^* - 1)(\gamma + x_e) - \sqrt{[1 + (\alpha^* - 1)(\gamma + x_e)]^2 - 4\gamma\alpha^*(\alpha^* - 1)x_e}}{2\gamma(\alpha^* - 1)} \quad [9]$$

Iz jednačina [7] i [1] dobija se jednačina ravnotežne linije za model unakrsnog toka:

$$y_e = x_e + \frac{x_f - x_e}{1 - \left[\left(\frac{y_k}{y_p} \right)^a \left(\frac{1 - y_k}{1 - y_p} \right)^b \left(\frac{\alpha^* - y_k(\alpha^* - 1)}{\alpha^* - y_p(\alpha^* - 1)} \right) \right]} \quad [10]$$

gde je

$$a = \frac{1 + \gamma(\alpha^* - 1)}{(\alpha^* - 1)(1 - \gamma)} \quad [11]$$

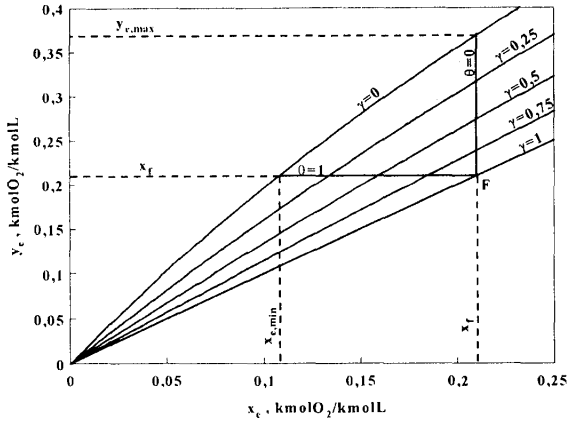
$$b = \frac{\gamma(\alpha^* - 1) - \alpha^*}{(\alpha^* - 1)(1 - \gamma)} \quad [12]$$

REZULTATI I DISKUSIJA

Primenom iznetih teorijskih modela izvršen je proračun sastava produkata separacije i potrebnih membranskih površina pri separaciji atmosferskog vazduha pomoću membrane od silikonske gume. Za ovaj slučaj selektivnost membrane je $\alpha^* = 2,2$ (8), a sastav polazne smeše $x_f = 0,21$ kmolA/kmol(A+B), pri čemu se kiseonik kao brži gas (A) koncentriše u permeatu a azot kao sporiji gas (B) u retentatu.

Na sl. 3 je prikazan ravnotežni dijagram koji važi za membranu od silikonske gume pri idealnom mešanju faza. Sastav permeata i retentata definisan je položajem presečne tačke operative linije, koja se povlači iz tačke F i ravnotežne krive, koja zavisi od odnosa pritiska permeata i retentata, γ . Ako sa obe strane membrane vladaju isti pritisak ($\gamma = 1$) ravnotežna linija se poklapa sa dijagonalom i tada se ne može ostvariti nikakav separacioni efekat ($x_e = y_f = x_f$). Očigledno je da se maksimalni separacioni efekti postižu pri $\gamma = 0$, tj. kada je pritisak permeata jednak nuli. Takođe, ako je osnovni cilj procesa dobijanje vazduha obogaćenog kiseonikom, potrebno je da stepen permeacije, q bude što manji. U graničnom slučaju, pri $\theta = 0$ i $\gamma = 0$, postiže se maksimalna koncentracija kiseonika u permeatu koja za datu membranu iznosi $y_{e,max} = \alpha^* x_f / [(\alpha^* - 1)x_f + 1] = 0,37$, ali je tada $x_e = x_f$. S druge strane, ako je osnovni cilj procesa dobijanje vazduha obogaćenog azotom, potrebno je da stepen permeacije, θ bude što veći. U graničnom slučaju, pri $\theta = 1$ i $\gamma = 0$, postiže se minimalna koncentracija kiseonika u retentatu koja za membranu od silikonske gume iznosi $x_{e,min} = x_f / [(1 - x_f)\alpha^* + x_f] = 0,11$, ali je tada $y_e = x_f$. Dakle, za membranu od silikonske gume pri idealnom mešanju faza mogući sastavi permeata i retentata su: $0,21 < y_e > 0,37$ i $0,11 < x_e > 0,21$.

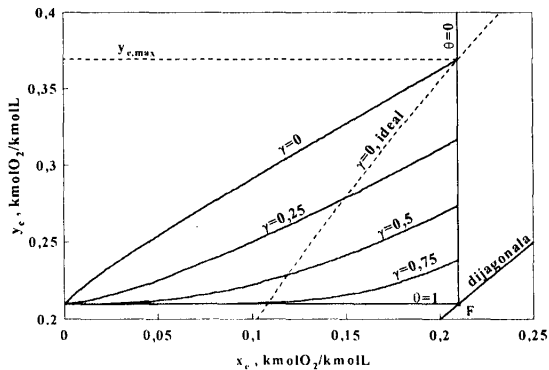
Na sl. 4 je prikazan ravnotežni dijagram koji važi za membranu od silikonske gume pri unakrsnom toku faza. Radi poređenja, na istom dijagramu je isprekidanom linijom prikazana ravnotežna kriva koja važi pri idealnom mešanju faza i pri $\gamma = 0$. Osenčena površina i ovdje označava geometrijsko mesto tačaka čije koordinate definišu moguće sastave permeata i retentata. Maksimalni separacioni efekti se i u ovom slučaju postižu pri $\gamma = 0$ kada se jednačina [7] svodi na Naylor-Backerovu jednačinu (9):



Slika 3. Ravnotežni dijagram pri separaciji atmosferskog vazduha pomoću membrane od silikonske gume za model idealnog mešanja

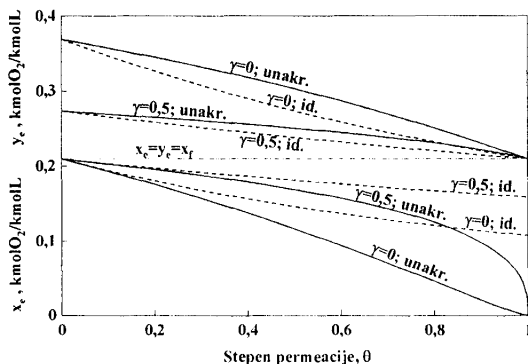
$$\frac{L_e}{L_f} = \frac{1 - x_f}{1 - x_e} \left(\frac{1 - x_f}{1 - x_e} \frac{x_e}{x_f} \right)^{\frac{1}{\alpha' - 1}} = 1 - \theta \quad [13]$$

Ekvivalentnost jedn. [7] i [13] pri $\gamma = 0$ prvi je dokazao Hwang (10). Treba primetiti da je maksimalna koncentracija kiseonika u permeatu ista pri oba modela a osnovna razlika između dva modela je u tome što pri unakrsnom toku faza, minimalna koncentracija kiseonika u retentatu nije ograničena i može biti proizvoljno niska, pod uslovom da je stepen permeacije dovoljno veliki. To znači da sa aspekta dobijanja vazduha obogaćenog azotom model unakrsnog toka daje bolje rezultate od modela idealnog mešanja.



Slika 4. Ravnotežni dijagram pri separaciji atmosferskog vazduha pomoću membrane od silikonske gume za model unakrsnog toka

Na slici 5 prikazana je zavisnost sastava permeata, y_e i retentata, x_e od stepena permeacije, θ , za oba modela tokova faza, pri $\gamma = 0$ i $\gamma = 0,5$. Koncentracija kiseonika u oba proizvoda opada sa porastom θ , što je sa aspekta obogaćenja permeata kiseonikom nepoželjno a sa aspekta obogaćenja retentata azotom poželjno. Pri nultom stepenu permeacije, oba modela daju isti sastav permeata i retentata, bez obzira na odnos pritisaka, γ . Takođe, pri $\theta = 1$, oba modela daju isti sastav permeata ($y_e = x_e = 0,21$). Pri svim ostalim vrednostima θ , model unakrsnog toka daje bolje separacione efekte od modela idealnog mešanja, tj. istovremeno i veću koncentraciju kiseonika u permeatu i veću koncentraciju azota u retentatu. Razlike između dva modela su naročito izražene u pogledu sastava retentata pri visokim stepenima permeacije.



Slika 5. Zavisnost molarnog udela kiseonika u permeatu i retentatu vazduha od stepena permeacije pri dva različita odnosa pritisaka permeata i retentata i dva modela (membrana od silikonske gume)

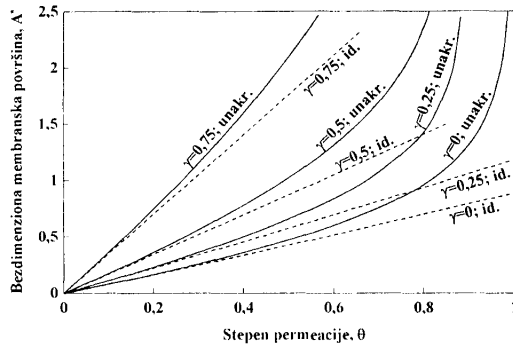
Na sl. 6 je prikazana bezdimenziona membranska površina, A^* u funkciji od stepena permeacije, θ pri različitim odnosima pritisaka, γ i pri oba modela. Za izračunavanje A^* primenjena je formula:

$$A^* = \frac{A_m Q_B P}{L_f \delta} = \frac{1}{\alpha^*} \int_0^\theta \frac{y}{x - \gamma y} d\theta \quad [14]$$

gde je $Q_B = 9,28 \cdot 10^{-17}$ kmolm/(sm².Pa) koeficijent propustljivosti silikonske gume za azot (8). U slučaju idealnog mešanja je $y = \text{const} = y_e$ i $x = \text{const} = x_e$, pa se integral iz jedn. [14] može analitički rešiti:

$$A^* = \frac{A_m Q_B P}{L_f \delta} = \frac{\theta y_e}{\alpha^* (x_e - \gamma y_e)} \quad [15]$$

U slučaju unakrsnog toka integral iz jedn. [14] je numerički rešen, primenom trapezne formule. Pri istom stepenu permeacije, θ , potrebna membranska površina je veća pri unakrsnom toku faza nego pri idealnom mešanju. To znači da se bolji separacioni efekti u slučaju važenja modela unakrsnog toka postižu na račun većeg utroška membranske površine. Treba primetiti da prema modelu unakrsnog toka $A^* \rightarrow \infty$ kada $q \rightarrow 1$, što model idealnog mešanja ne predviđa.



Slika 6. Zavisnost bezdimenzione membranske površine od stepena permeacije pri različitim odnosima pritiska permeata i retentata i pri oba modela (membrana od silikonske gume)

ZAKLJUČAK

Jednostepenom separacijom vazduha pomoću membrane od silikonske gume dobija se permeat sa maksimalno 36 mol% kiseonika, nezavisno od primenjenog modela i retentat obogaćen azotom. Prema modelu idealnog mešanja minimalna koncentracija kiseonika u retentatu je 11 mol%, dok prema modelu unakrsnog toka, koncentracija kiseonika u retentatu može biti proizvoljno niska, bez obzira na odnos pritiska permeata i retentata, pod uslovom da je stepen permeacije dovoljno veliki. Pri maksimalnoj koncentraciji kiseonika u permeatu, sastav retentata je jednak sastavu napojnog vazduha. Takođe, pri minimalnoj koncentraciji kiseonika u retentatu, sastav permeata je jednak sastavu napojnog vazduha. U opštem slučaju model unakrsnog toka omogućava bolje separacione efekte, ali na račun veće membranske površine koju treba obezbediti. Pri malim stepenima permeacije ($\theta < 0,1$), oba modela daju približno iste rezultate, kako u pogledu sastava produkata separacije, tako i u pogledu potrebnih membranskih površina.

LITERATURA

1. Grayson, M.: Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Interscience, New York, NY (1979) p. 215.
2. Weller, S., and W.A. Steiner: Separation of gases by fractional permeation through membranes. J. Appl. Phys. **21** (1950), 279-284.
3. Weller, S., and W.A. Steiner: Engineering aspects of separation of gases. Chem. Eng. Prog. **46** (1950), 585-590.
4. Basaran, O.A., and S.R. Auvil: Asymptotic analysis of gas separation by a membrane module. AIChE J. **34** (1988), 1726-1731.
5. Pan, C.Y.: Gas separation by high-flux, asymmetric hollow-fiber membrane. AIChE J. **32** (1986), 2020-2027.

6. Vladisavljević, G., and M. Mitrović: Frame type membrane modules with transverse hollow fibres. Yugoslav Patent Application No P-39/96, (1996).
7. Vladisavljević, G.: Proučavanje membranske apsorpcije i selektivne gasne permeacije u ramskim modulima sa transverzalno postavljenim šupljim vlaknima: Doktorska disertacija, TMF, Beograd, 1997.
8. Baker, R.W., I.C. Roman, and H.K. Lonsdale: Liquid membranes for the production of oxygen-enriched air. I. Introduction and passive liquid membranes. *J. Membr. Sci.* **31** (1987), 15-29.
9. Naylor, R.W., and P.O. Backer: Enrichment calculations in gaseous diffusion. Large separation factor. *AIChE J.* **1** (1955), 95-100.
10. Hwang, S.T.: Equivalence of Naylor-Backer equation and Weller-Steiner equation in barrier separation. *Sep. Sci.* **4** (1969), 167-173.

DETERMINATION OF LIMITING SEPARATION EFFECTS IN MEMBRANE BASED AIR SEPARATION FOR PERFECTLY MIXED AND CROSS FLOW PATTERNS

Goran T. Vladisavljević, Miloš B. Rajković

The aim of this work is to investigate the single-stage separation of atmospheric air through silicone rubber membrane assuming cross-flow and ideal-mixing pattern. The novel graphical procedure for obtaining the permeate and retentate compositions as a function of permeate to retentate pressure ratio, γ , membrane selectivity, α' and fraction of feed permeated, θ was developed. The maximum oxygen concentration in the permeate stream was found to be 37 mol % for both models. However, the cross-flow pattern predicts the 100 % pure nitrogen to be obtained in the retentate stream at the q value of unity. In most cases, the cross-flow pattern is preferred when the production of nitrogen-enriched air is concerned, whereas the ideal-mixing pattern is preferred when the oxygen-enriched air is the desirable product. The membrane area requirements are higher for cross-flow pattern, and the deviations between the two models presented here are more pronounced at higher fractions of feed permeated.

Prispeo 20. januara 2000.
Prijhvaćen 22. jula 2000.