

Marta BOJARSKA, Izabela MACIERZYŃSKA, Maciej SZWAST, Wojciech PIĄTKIEWICZ

e-mail: m.bojarska@ichip.pw.edu.pl

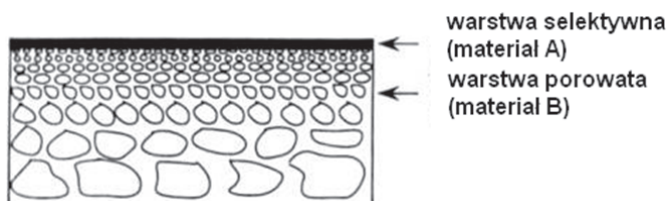
Katedra Inżynierii Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Wpływ stężenia roztworu modyfikującego na kompozytową membranę PP/PDMS do separacji gazów

### Wstęp

Obecnie obserwuje się coraz większe zainteresowanie membranowymi technikami separacji gazów. Wypierają one klasyczne metody separacji gazów tj. adsorpcję zmienności ciśnienia, absorpcją aminową oraz separację kriogeniczną. Przewaga technik membranowych nad klasycznymi technikami wynika głównie z zalet, jakie wykazują. Do głównych zalet technik membranowych należałoby zaliczyć: niskie koszty inwestycyjne, wysoką efektywność energetyczną oraz kompaktową budowę (moduły) [1]. Obecnie wytwarza się membrany płaskie, kapilarne, kompozytowe lub *mixed matrix*.

W przypadku praktycznych zastosowań najpopularniejsze są membrany kompozytowe (Rys. 1), które umożliwiają uzyskanie wysokich przepuszczalności. Membrana kompozytowa składa się z dwóch warstw. Pierwszą warstwę stanowi mikroporowata membrana nośna, która jest odpowiedzialna za wytrzymałość mechaniczną i gdzie nie zachodzi separacja. Druga warstwa jest to możliwie najcieńsza lita powłoka, w której zachodzi właściwa separacja. Warstwa selektywna i porowata wykonana jest z innego materiału [2].



Rys. 1. Schemat membrany kompozytowej [3].

W przypadku badań w niniejszej pracy, jako membranę nośną zastosowano kapilarną membranę polipropylenową wykorzystywaną do mikrofiltracji. Właściwości tych membran przedstawiono w tab. 1. Do wykonania warstwy selektywnej wykorzystano polidimetylosiloksan, jest to polimer hydrofobowy, wykazujący jedną z niższych temperatur zeszklenia ( $T_g = -123^\circ\text{C}$ ). W związku z tym zalicza się on do polimerów elastycznych. Polidimetylosiloksan tworzy litą warstwę selektywną, która będzie faworyzowała cząsteczki większe, łatwiej kondensujące. Wynika to z większego wpływu współczynnika rozpuszczalności niż dyfuzji na przepuszczalność gazów [4]. W związku z tym w mieszaninie,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  lub  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  faworyzowany będzie dwutlenek węgla.

W związku z dużymi rozbieżnościami w literaturze dotyczącymi stężenia roztworu modyfikującego [4–8], zostały podjęte własne badania nad doбором optymalnego stężenia roztworu modyfikującego.

Tab. 1. Właściwości kapilarnych membran polipropylenowych [9]

Średnica zewnętrzna kapilary [mm]	2,86
Średnia wewnętrzna kapilary [mm]	1,71
Maksymalny rozmiar pora [ $\mu\text{m}$ ]	0,75
Masa liniowa [g/cm]	0,01
Porowatość [%]	61
UFC [ $\text{ml}/\text{bar}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{min}$ ]	1,28

### Badane membrany

Kapilarne membrany polipropylenowe oraz polidimetylosiloksan – *Sylgard 184* (lepkość 110 cSt w  $25^\circ\text{C}$ ) [10] zostały dostarczone odpowiednio przez *Polymem Ltd.* i *Dow Corning*. Jako rozpuszczalnik został wykorzystany n-heksan o czystości 95% firmy *Chempur*.

### Metoda modyfikacji

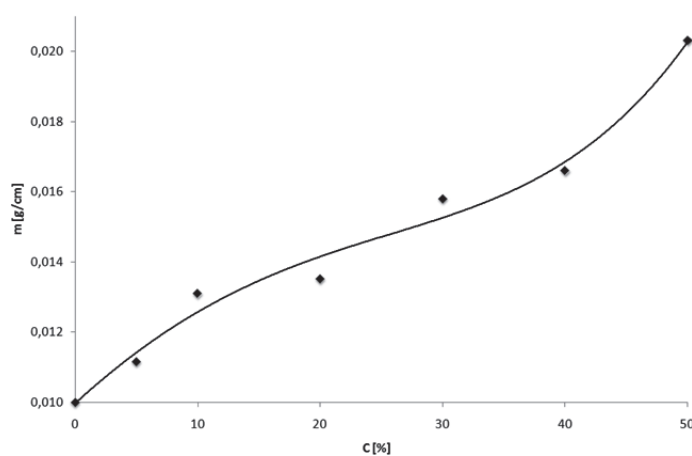
Przygotowano 5, 10, 20, 30, 40 i 50% roztwory *Sylgardu 184* w n-heksanie. Roztwór mieszano, aż do całkowitego rozpuszczenia się polimeru, następnie dodano odpowiednią ilość katalizatora.

Przed przystąpieniem do badań kapilarne membrany polipropylenowe wypełniono wodą, w celu uniemożliwienia penetracji *Sylgardu 184* wgłąb kapilary, wykorzystując hydrofobowe właściwości polidimetylosiloksanu. Jednocześnie pęcherzyki powietrza, które mogłyby powodować defekty w warstwie selektywnej zostały usunięte za pomocą myjki ultradźwiękowej.

Membranę polipropylenową modyfikowano metodą dip coating, polegającą na zanurzeniu membrany nośnej w roztworze modyfikującym, a następnie wynurzeniu jej po określonym czasie i z określoną szybkością. Zmodyfikowane kapilary schły w temperaturze pokojowej przez 24 h, naciągnięte na specjalnej ramie. Natomiast w celu zakończenia sieciowania oraz odparowania pozostałego rozpuszczalnika po upływie 24 h, membrany umieszczono w suszarce w temperaturze  $80^\circ\text{C}$  na 2 h.

### Wyniki badań membran PP/PDMS

Przeanalizowano wpływ stężenia roztworu modyfikującego na masę liniową membrany, która reprezentuje grubość warstwy selektywnej wykonanej z *Sylgardu 184*. Na rys. 2 przedstawiono wpływ stężenia roztworu modyfikującego na masę liniową membrany. Masa liniowa niemodyfikowanej membrany polipropylenowej wynosi 0,01 g/cm.



Rys. 2. Wykres zależności masy liniowej membrany od stężenia roztworu modyfikującego

Jak widać na wykresie (Rys. 2) wraz ze wzrostem stężenia roztworu *Sylgardu 184* w n-heksanie rośnie masa liniowa kapilary, która pokrywana jest tym roztworem. Jednakże dla stężeń 10–20% oraz 30–40%

nie zaobserwowano dużego wpływu stężenia na masę liniową membrany.

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem grubości warstwy selektywnej zwiększa się idealny współczynnik separacji, natomiast zmniejsza się przepuszczalność świadcząca o wydajności procesu [11]. Przy małych stężeniach grubość warstwy selektywnej może być zbyt mała, co może doprowadzić do dużej przepuszczalności i małej selektywności gazów.

Zmodyfikowane membrany kompozytowe PP/PDMS poddano wnikliwej analizie pod skaningowym mikroskopem elektronowym firmy Phenom™. Przeanalizowano powierzchnie zewnętrzne, wewnętrzne oraz przełomy membran z każdej modyfikacji. Przełom membrany uży-

skano dzięki zanurzeniu kapilary PP/PDMS w ciekłym azocie na ok. 20 s, a następnie złamaniu jej.

Na podstawie zdjęć SEM zaobserwowano brak modyfikacji we wnętrzu kapilary. Natomiast analiza powierzchni zewnętrznej wykazała możliwe nieszczelności warstwy selektywnej, dlatego membrany ze wszystkich modyfikacji zostały pokryte warstwą uszczelniającą wykonaną 5% roztworem *Sylgardu 184* w n-heksanie według procedury opisanej w niniejszej pracy w podrozdziale metoda modyfikacji.

Przełomy membran zmodyfikowanych 5, 10, 20, 30, 40 i 50% roztworem *Sylgardu 184*, a następnie uszczelnionych 5% roztworem polidimetylosiloksanu przedstawiono na rys. 3.

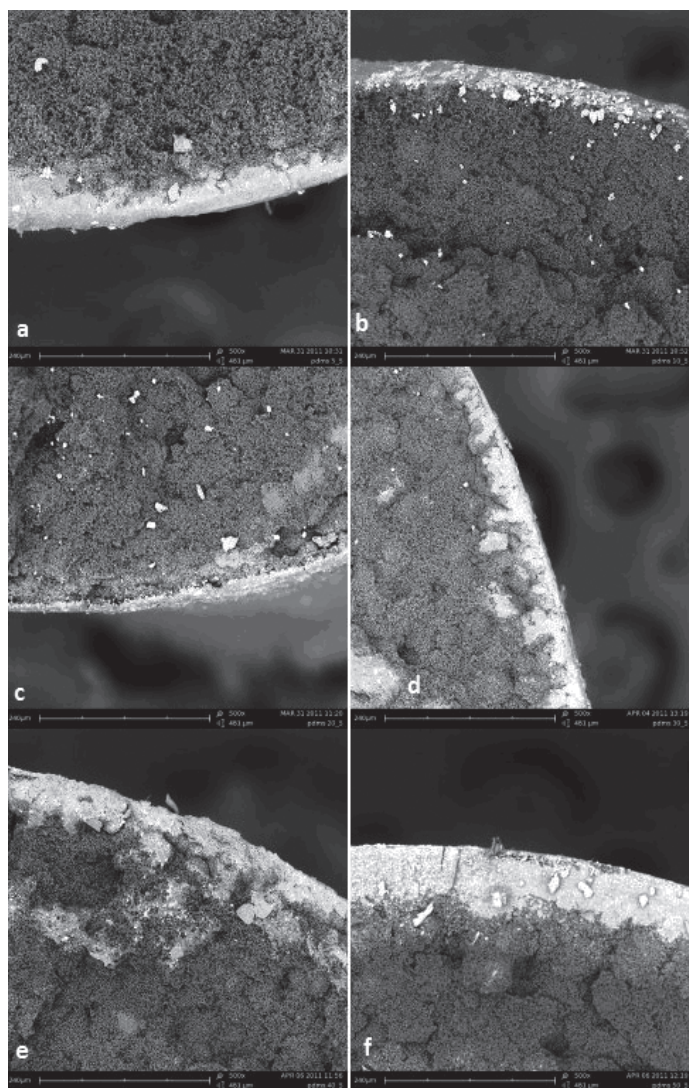
W przypadku wszystkich modyfikacji polidimetylosiloksan częściowo penetruje w głąb membrany nośnej mimo uprzedniego wypełnienia jej wodą. Nierówności w grubości warstwy selektywnej mogą być spowodowane niejednakowym wypełnieniem membrany polipropylenowej wodą, co ma wpływ na głębokość penetracji *Sylgardu 184*. W przypadku analizy powierzchni zewnętrznej zmodyfikowanej membrany zaobserwowano obszary, w których istnieje podejrzenie występowania nieszczelności warstwy selektywnej (przerwy w ciągłości warstwy). Jednakże po porównaniu zdjęć przełomu oraz powierzchni zewnętrznej zaobserwowano miejscową penetrację warstwy selektywnej poniżej powierzchni zewnętrznej membrany polipropylenowej, co pozwala stwierdzić, iż warstwa selektywna jest szczelna (posiada ciągłość powierzchni) lecz warstwa ta nie jest gładka. W późniejszych etapach praca zostanie wzbogacona o wyniki separacji mieszanin binarnych gazów tj.  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  oraz  $\text{O}_2/\text{N}_2$ .

## Wnioski

Analiza wyników przedstawionych w niniejszej pracy pozwala stwierdzić, że roztwory PDMS o stężeniach 5 lub 10% wykorzystywane powinny być do uszczelnienia warstwy selektywnej, a nie do wykonania właściwej warstwy selektywnej. Do wykonania właściwej warstwy selektywnej należałoby wykorzystać stężenia w zakresie 30 - 50%.

## LITERATURA

- [1] S. R. Reijerkerk, M. H. Knoef, K. Nijmeijer, M. Wessling: J. Membrane Sci. **352**, 126 (2010).
- [2] L. Liu, A. Chakma, X. Feng: Ind. Eng. Chem., **44**, 6874 (2006).
- [3] Advanced Membranes for Desalination and Wastewater Treatment <http://economy.matse.illinois.edu/membrane.htm> (26.04.2011).
- [4] M. Sadrzadeh, M. Amirilargani, K. Shahidi, T. Mohammadi: J. Membrane Sci. **342**, 236 (2009).
- [5] I. Pinnau, Z. He: J. Membrane Sci. **244**, 227 (2004).
- [6] F. Wu, L. Li, X. Shujuan, Z. Zhang: Chem. Eng. J. **117**, 51 (2006).
- [7] J. Guo, G. Zhang, W. Wu, S. Ji, Z. Qin, Z. Liu: Chem. Eng. J. **158**, 558 (2010).
- [8] M. Sadrzadeh, E. Saljoughi, K. Shahidi, T. Mohammadi: Polym. Adv. Technol., **21**, 568 (2010).
- [9] Materiały wewnętrzne firmy *Polymem Ltd.* (26.04.2011).
- [10] Materiały firmy *Dow Corning* (27.04.2011): <http://www1.dowcorning.com/DataFiles/090007b280f84b34.pdf>
- [11] M. Bojarska, M. Szwał, K. W. Szewczyk, W. Fabianowski, P. Smektała, W. Piątkiewicz: Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska **65**, 65 (2010)



Rys. 3. Zdjęcia SEM przełomu membrany PP/PDMS modyfikowanej roztworem: a) 5% ; b) 10% ; c) 20% ; d) 30% ; e) 40% ; f) 50%