

Jan KRZYSZTOFORSKI, Marek HENCZKA

e-mail: j.krzysztoforski@ichip.pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Hydrodynamika przepływu płynów w stanie nadkrytycznym w procesie oczyszczania membran polimerowych

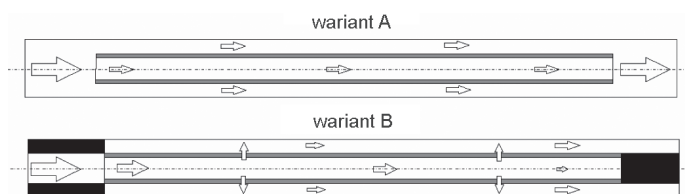
Wstęp

W wielu procesach wytwarzania i oczyszczania membran polimerowych, a w szczególności porowatych membran polipropylenowych wytwarzanych metodą TIPS (*Temperature Induced Phase Separation*), stosuje się znaczne ilości rozpuszczalników organicznych. Rozwiązanie to posiada wiele wad, takich jak zanieczyszczanie środowiska naturalnego, wysokie koszty procesu związane z brakiem możliwości regeneracji rozpuszczalnika oraz aspekty związane z bezpieczeństwem procesu. Obiecującą alternatywą dla tej metody jest zastąpienie rozpuszczalników organicznych płynami w stanie nadkrytycznym. Zastosowanie dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym pozwala na znaczne obniżenie ilości zużywanego rozpuszczalnika organicznego lub jego całkowite wyeliminowanie. W wyniku przeprowadzonych badań wpływu oddziaływania dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym na strukturę i właściwości mechaniczne porowatych membran polipropylenowych nie stwierdzono niekorzystnych zmian właściwości membran, które ograniczałyby lub wykluczałyby zastosowanie dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym do oczyszczania membran polipropylenowych [Krzysztoforski i in., 2012]. Kluczowym etapem tworzenia nowoczesnych technologii oczyszczania membran metodą ekstrakcji nadkrytycznej oraz projektowania stosowanych w nich aparatów wysokociśnieniowych jest identyfikacja pola przepływu płynu w stanie nadkrytycznym w układzie. Informacja ta jest również niezbędna do zaawansowanego modelowania przebiegu procesów transportu masy w układach wysokociśnieniowych.

Metoda modelowania

Przedmiotem niniejszej pracy jest modelowanie CFD przepływu dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym w laboratoryjnym module ekstrakcyjnym do oczyszczania porowatych membran polipropylenowych typu *hollow fibre* stosowanych w procesie mikrofiltracji. Symulacje wykonywano dla przypadku modelowej membrany o średnicy zewnętrznej 2,2 mm, średnicy wewnętrznej 1,8 mm, długości 100 mm i porowatości 70%. Membrana była umieszczona w module ekstrakcyjnym służącym do usuwania z wnętrza porów membrany zanieczyszczeń powstałych w procesie wytwarzania membran lub w trakcie ich normalnej eksploatacji.

Rys. 1 przedstawia dwa warianty przepływu płynu w stanie nadkrytycznym przez moduł ekstrakcyjny (rysunek wykonano bez zachowania skali). Wewnątrz cylindrycznego modułu membrana była umieszczona współosiowo. W wariantcie A występuje przepływ osiowy płynu w stanie nadkrytycznym zarówno wewnątrz membrany, jak i wokół niej, przy czym nie jest wymuszany przepływ rozpuszczalnika przez jej pory. Przepływ rozpuszczalnika w module ekstrakcyjnym zgodny z wariantem A stosuje się podczas usuwania z porów membran zanieczyszczeń, które zalegają w całej objętości porów powodując ich niedrożność (mogą to być np. oleje wykorzystywane podczas wytwarzania membran metodą TIPS). Natomiast w wariantcie B następuje wymuszenie przepływu płynu w stanie nadkrytycznym przez pory w kierunku od wne-



Rys. 1. Schemat przepływu przez moduł ekstrakcyjny

trza membrany na zewnątrz. Taki rodzaj przepływu stosuje się podczas oczyszczania membran, w których niewielkie ilości zanieczyszczeń przylegają do ścianek porów nie powodując ich niedrożności. W obydwu wariantach przepływu moduł ekstrakcyjny stanowi rura o średnicy wewnętrznej 4,6 mm. W wariantcie A moduł ekstrakcyjny ma długość 120 mm (100 mm na membranę oraz po 10 mm na obszary wlotu i wylotu), natomiast w wariantcie B moduł ekstrakcyjny ma długość 110 mm (100 mm na membranę oraz 10 mm na obszar wylotowy).

Dla obu rozważanych układów warunki hydrodynamiczne modelowano dla trzech różnych przepływów dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym przez moduł ekstrakcyjny: 0,5; 2 i 10 ml/min w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem 18 MPa. Obliczenia hydrodynamiki przepływu dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym przez moduł ekstrakcyjny zawierający membranę wykonano przy użyciu programu *ANSYS Fluent 14.0* z wykorzystaniem zaimplementowanego modelu przepływu płynu przez ciało porowate. W rozważanych warunkach gęstość dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym wynosiła 819,5 kg/m³ [Gupta, 2007]. W przypadku braku danych literaturowych własności płynów w stanie nadkrytycznym możliwe jest modelowanie gęstości przy użyciu równania stanu *Penga-Robinsona*. Wśród kubicznych równań stanu implementowanych w programie *Fluent* zastosowanie równania *Penga-Robinsona* umożliwia uzyskanie najlepszej zgodności wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi [Krzysztoforski i Henczka, 2011].

Lepkość dynamiczną μ dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym wyznacza przy użyciu empirycznej korelacji [Heidaryan, 2011]

$$\mu = \frac{A_1 + A_2 p + A_3 p^2 + A_4 \ln(T) + A_5 [\ln(T)]^2 + A_6 [\ln(T)]^3}{1 + A_7 p + A_8 \ln(T) + A_9 [\ln(T)]^2} \quad (1)$$

gdzie: T – temperatura [K], p – ciśnienie [MPa], zaś $A_1 \dots A_9$ – współczynniki korelacji charakterystyczne dla danej substancji. Dla rozważanych warunków lepkość dynamiczna dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym wynosi 7,284·10⁻⁵ Pa·s.

W ogólności, opory przepływu płynów przez ciało porowate opisuje równanie *Forchheimera* [1901]:

$$\frac{\Delta p}{l} = \frac{\mu}{K} u + C \rho u^2 \quad (2)$$

gdzie Δp to spadek ciśnienia [Pa], l – grubość materiału porowatego [m], μ – lepkość płynu [Pa·s], u – prędkość płynu [m/s], ρ – gęstość płynu, natomiast K i c to współczynniki oporu przepływu. Pierwszy składnik sumy w równ. (2) określa opory przepływu wynikające z przepływu laminarnego, natomiast drugi składnik opisuje spadek ciśnienia związany z przepływem burzliwym. W przypadku przepływu rozpuszczalnika przez pory membrany polimerowej przepływ ten ma z reguły charakter laminarny, co pozwala na pominięcie drugiej składowej sumy równ. (2). Wówczas przy użyciu uproszczonego równ. (2) można wyznaczyć współczynnik oporu przepływu płynu

$$K = \frac{\mu u l}{\Delta p} \quad (3)$$

Na podstawie danych doświadczalnych uzyskanych podczas pomiarów współczynnika filtracji UFC dokonanych przy zastosowaniu izopropanolu jako rozpuszczalnika obliczono wartość współczynnika oporu przepływu płynu przez pory rozważanej membrany $K = 5,3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ [Krzysztoforski i in., 2012].

Warunkiem koniecznym do zastosowania w procedurze modelowania wyznaczonego powyżej parametru K jest możliwość potraktowania dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym jako ośrodka ciągłego. Aby warunek ten był spełniony średnia droga swobodna cząsteczek ośrod-

ka musi być znacznie mniejsza niż charakterystyczny wymiar liniowy układu, w którym zachodzi przepływ. Kryterium to opisuje bezwymiarowa liczba *Knudsen*a

$$Kn = \frac{\lambda}{a} \quad (4)$$

gdzie: λ – średnia droga swobodna cząstek [m], a – charakterystyczny wymiar liniowy układu [m]. Jeżeli $Kn < 0,01$, to przyjmuje się, że płyn można traktować jako ośrodek ciągły. Średnią drogę swobodną λ można oszacować na podstawie zależności

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n_0 d^2} \quad (5)$$

gdzie: n_0 – stężenie liczbowe cząstek [1/m³], d – efektywna średnica cząsteczki [m]. Przyjmując, że $n_0 = 1,1 \cdot 10^{28}$ 1/m³, $d = 3,3 \cdot 10^{-10}$ m i $a = 4,2 \cdot 10^{-7}$ m (najmniejsza średnica porów, wyznaczona metodą *bubble point* [Krzysztoforski i in., 2012]), uzyskuje się $Kn = 0,00044 < 0,01$. Oznacza to, że w rozważanym przypadku dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym przepływający przez pory membrany można traktować jako ośrodek ciągły.

Obliczenia modelowe wykonano dla stanu stacjonarnego i przy założeniu przepływu laminarnego rozpuszczalnika przez pory. Ze względu na symetrię osiową modułu ekstrakcyjnego symulacje przeprowadzono dla geometrii dwuwymiarowej w trybie *axisymmetric* przy zastosowaniu siatki obliczeniowej zawierającej 110431 elementów w przypadku wariantu A i 96844 elementów dla wariantu B. Warunki brzegowe na wlocie i wylocie zdefiniowano odpowiednio jako *velocity inlet* (o stałej wartości wektora prędkości) oraz jako *pressure outlet*.

Wyniki i dyskusja

W tab. 1 przedstawiono zbiorcze wyniki symulacji CFD dla wariantów A i B uzyskane dla trzech różnych przepływów rozpuszczalnika. Liczbę *Reynoldsa* dla przepływu przez obszary o niekołowym przekroju poprzecznym wyznaczono przy użyciu wymiaru charakterystycznego – średnicy hydraulicznej.

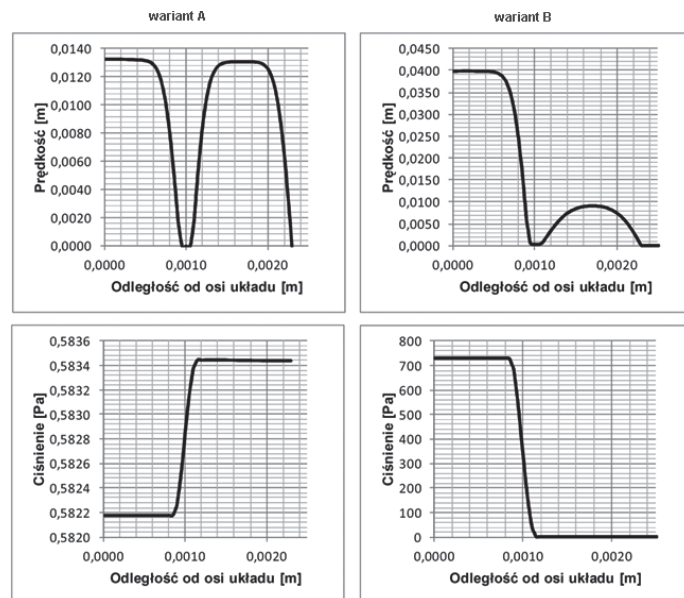
Tab. 1. Wyniki symulacji CFD

Parametr	Przepływ [ml/min]		
	0,5	2	10
Wariant A			
Spadek ciśnienia [Pa]	0,04	0,16	1,24
Średni czas przebywania [s]	234,8	58,7	11,7
Prędkość płynu na wlocie/wylocie [mm/s]	0,501	2,006	10,029
Prędkość płynu wewnątrz membrany [mm/s]	0,514	2,064	10,760
Maksymalna prędkość płynu [mm/s]	0,808	3,030	13,340
Liczba <i>Re</i> na wlocie [-]	26,0	103,8	519,0
Liczba <i>Re</i> wewnątrz membrany [-]	10,4	41,8	217,9
Liczba <i>Re</i> na zewnątrz membrany [-]	14,8	59,2	293,4
Ułamek strumienia całkowitego, który przepływa wewnątrz membrany [-]	0,157	0,158	0,164
Wariant B			
Spadek ciśnienia [Pa]	36,7	146,8	733,7
Średni czas przebywania [s]	194,9	48,7	9,7
Prędkość płynu na wlocie [mm/s]	3,275	13,099	65,500
Prędkość płynu na wylocie [mm/s]	0,650	2,601	13,003
Maksymalna prędkość płynu [mm/s]	5,040	17,190	72,240
Liczba <i>Re</i> na wlocie [-]	66,3	265,3	1326,4
Liczba <i>Re</i> na wylocie [-]	17,6	70,2	351,1

Rys. 2 przedstawia profile prędkości i ciśnienia wewnątrz ekstraktora w przekroju umiejscowionym w połowie długości membrany dla wariantów A i B dla przepływu rozpuszczalnika 10 ml/min.

Na podstawie zestawionych wyników symulacji CFD widać, że we wszystkich rozważanych przypadkach występował przepływ laminarny płynu. Ponadto opory przepływu rozpuszczalnika zwiększają się wraz ze wzrostem przepływu, przy czym w przypadku wariantu B są one znacznie wyższe niż w przypadku wariantu A, co wiąże się z tym, że w wariacie B wymuszany jest przepływ dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym przez pory membrany, a nie tylko przepływ wzdłuż po-

wierzchni membrany. Widać również, że w wariacie przepływu A tylko nieznaczna część całkowitego strumienia dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym przepływa wewnątrz membrany (15,7÷16,4% w zależności od przepływu). Oznacza to, że przy założonej geometrii modułu ekstrakcyjnego w procesie oczyszczania membrana będzie oczyszczania nierównomiernie, gdyż z zewnątrz jest omywana większą ilością płynu w stanie nadkrytycznym, niż od wewnątrz.



Rys. 2. Profile prędkości i ciśnienia w module ekstrakcyjnym

Wnioski

W pracy przedstawiono metodę modelowania CFD hydrodynamiki przepływu płynu w stanie nadkrytycznym w modułach ekstrakcyjnych stosowanych do oczyszczania porowatych membran polipropylenowych.

Niezbędne parametry, takie jak porowatość i współczynnik oporu, opisujące przepływ płynu przez porowatą membranę określa się doświadczalnie w warunkach niskociśnieniowych, a następnie wykorzystuje do symulacji przepływu w warunkach wysokociśnieniowych.

Uzyskane w pracy wyniki dowodzą możliwości zastosowania oprogramowania CFD do modelowania przepływów wielofazowych w układach stosowanych do oczyszczania membran polipropylenowych w warunkach nadkrytycznych.

Wyniki modelowania hydrodynamiki przepływu płynów w stanie nadkrytycznym mogą być zastosowane do projektowania wysokociśnieniowych modułów ekstrakcyjnych. Stanowią one również informacje niezbędne do modelowania procesów transportu masy podczas przebiegu procesu oczyszczania membran polimerowych.

LITERATURA

Forchheimer P., 1901. Wasserbewegung durch Boden. *Forschtift ver. D. Ing.*, 45, 1782-1788

Gupta R.B., Shim J.-J., 2007. Solubility In Supercritical Carbon Dioxide, CRC Press

Heidaryan E., Hatami T., Rahimi M., Moghadasi J., 2011. Viscosity of pure carbon dioxide at supercritical region: Measurement and correlation approach. *J. Supercrit. Fluids*, 56, 144-151. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.12.006

Krzysztoforski J., Henczka M., 2011. Modelowanie procesu mieszania płynów w stanie nadkrytycznym z wykorzystaniem metod CFD. Ogólnopolskie Seminarium: MIESZANIE, Międzyzdroje, 6-9 czerwca, 110-115

Krzysztoforski J., Krasieński A., Henczka M., Piątkiewicz W., Szwał M., 2012. Influence of supercritical carbon dioxide on structure and mechanical properties of porous polypropylene membranes. *Challenges of Modern Technology*. (Przyjęto do druku, 08-2012)

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy (N N209 175 238)