

Maciej SZWAST, Ramin NIKPOUR, Zbigniew SZWAST, Wojciech PIĄTKIEWICZ

e-mail: mswast@ichip.pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Zastosowanie membran ceramicznych do rozdziału mieszanin wody i oleju – badania laboratoryjne i opis matematyczny procesu

Wstęp

W jednej z wcześniejszych publikacji [Szwast i in., 2012] autorzy niniejszej pracy przedstawili wyniki badań wykonanych na zlecenie Instytutu Technologii Eksploatacji Państwowego Instytutu Badawczego w Radomiu. Dotyczyły one modelowania filtracji membranowej techniką mikrofiltracji zawiesin powstałych w różnych procesach przemysłowych. W badaniach szczególnym zainteresowaniem była objęta filtracja zawiesin powstałych w procesach obróbki powierzchni elementów metalowych, procesach kwaśnych i alkalicznych kąpieli myjących stosowanych w przemyśle spożywczym oraz procesach chłodząco-smarujących prowadzonych z wykorzystaniem cieczy syntetycznych. Fazą ciągłą w powstających w takich procesach zawiesinach jest czysty rozpuszczalnik lub roztwór złożony z rozpuszczalnika i rozpuszczonych w nim różnorodnych substancji chemicznych. Natomiast fazą rozproszoną są cząstki ciał stałych. Celem prowadzenia filtracji takich zawiesin poprodukcyjnych jest ich rozdzielenie na ciecz klarowną (permeat, filtrat) i zawiesinę zagęszczoną. Filtrat jest następnie zwracany do procesów, odpowiednio, obróbki, mycia, chłodzenia czy innych. Dzięki filtracji zawiesin poprodukcyjnych uzyskuje się zmniejszenie objętości surowej cieczy doprowadzanej do odnośnego procesu. Uzyskuje się także zmniejszenie objętości odprowadzanych ścieków, gdyż odprowadzane ścieki są zawiesiną już zagęszczoną.

Badania przedstawione w cytowanej wyżej publikacji dotyczą procesów mikrofiltracji realizowanych w sposób okresowy (batch), gdzie cała objętość surowej zawiesiny poprodukcyjnej (nadawy) jest wprowadzana do układu jednorazowo, przed rozpoczęciem procesu filtracyjnego. W czasie trwania procesu filtracji z układu filtracyjnego jest usuwany strumień części fazy ciągłej zawiesiny. Z punktu widzenia surowej zawiesiny jest to proces jej zagęszczania.

W pracy [Szwast i in., 2012] rozważano procesy mikrofiltracji realizowane w instalacjach złożonych z układu filtracyjnego i układu do przepływu wstecznego filtratu (permeatu) służącego do mycia membrany. Narastający na powierzchni membrany plamek filtracyjny powoduje zwiększenie oporów filtracji, a tym samym spadek strumienia filtracji. Istotną jest więc sprawa minimalizacji efektów tego niekorzystnego zjawiska. Najprostszym dla tego celu sposobem jest uruchamianie płukania membrany po upływie określonego czasu filtracji. Przemysłowy proces składa się zwykle z kolejnych dwuelementowych cykli; w każdym cyklu filtracja (czas pracy) poprzedza płukanie membrany (czas regeneracji). Nieodwracalność procesu zatykania membrany (niedoskonałość procesu czyszczenia) powoduje, że każda kolejna filtracja ma miejsce w coraz trudniejszych warunkach, co prowadzi do coraz mniejszych wartości strumienia filtracji w odniesieniu do cykli poprzednich. Z tego powodu należy tu raczej mówić o pseudocyklach niż o cyklach.

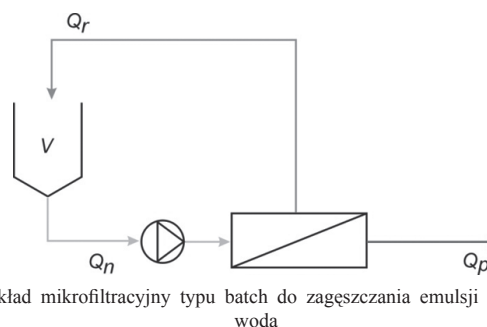
Celem niniejszych badań jest adaptacja wyników badań przedstawionych w pracy [Szwast i in., 2012] odnośnie zagęszczania zawiesin złożonych z klarownej cieczy i cząstek ciała stałego, do opisu procesów zagęszczania emulsji złożonych z dwóch wzajemnie nierozpuszczalnych cieczy, procesów prowadzonych z wykorzystaniem mikrofiltracji membranowej w układach typu batch. Ograniczono się do opisu badań procesu mikrofiltracji membranowej, a opis badań procesu mycia membrany pominięto.

Skoro w pracy [Szwast i in., 2012] rozważane jest otrzymywanie klarownego permeatu w procesie bez przebijania się cząstek ciała stałego przez membranę, a w niniejszej pracy celem jest adaptacja poprzednich

wyników do rozdzielania emulsji, to muszą być tu brane pod uwagę emulsje złożone z dwóch wzajemnie nierozpuszczalnych faz, z których jedna przechodzi przez membranę, a druga jest na niej zatrzymywana. Wyniki własnych badań doświadczalnych wskazują na to, że wymóg ten spełnia emulsja olej *Diesla* – woda, oczywiście w określonym dla danej membrany zakresie zastosowanych ciśnień transmembranowych i czasów trwania filtracji.

Analiza pracy układu batch do zagęszczania emulsji olej *Diesla* – woda

Analiza filtracji membranowej techniką mikrofiltracji do wzbogacenia emulsji olej *Diesla* – woda w olej *Diesla* poprzez odprowadzanie wody przez membranę ceramiczną dotyczy procesów zachodzących w układach przedstawionych na rys. 1. Emulsja znajdująca się w zbiorniku jest tłoczona za pomocą pompy na membranę. Tam następuje rozdzielanie strumienia tej emulsji na klarowny strumień permeatu (filtratu) i strumień retentatu (emulsji zagęszczonej). Dla rozważanej w pracy emulsji, strumień permeatu jest strumieniem wody, a strumień retentatu jest strumieniem emulsji olej *Diesla* – woda o podwyższonym już stężeniu oleju *Diesla*. Strumień retentatu jest zwracany do zbiornika. Takie rozwiązanie procesowe powoduje, że wraz z upływem czasu filtracji w układzie maleje objętość fazy wodnej, a objętość fazy organicznej pozostaje stała, co powoduje wzrost stężenia oleju *Diesla* w emulsji w zbiorniku. Proces filtracji prowadzony w układzie batch jest procesem niustalonym z uwagi na fakt zmienności w czasie objętości fazy wodnej w zbiorniku, zmienności stężenia emulsji w zbiorniku, zmienności temperatury (moc doprowadzana do pompy) i lepkości, a w konsekwencji zmienności strumienia filtratu (permeatu).



Rys. 1. Układ mikrofiltracyjny typu batch do zagęszczania emulsji olej *Diesla* – woda

Analogicznie do nazewnictwa stosowanego w opisie procesów z udziałem dezaktywującego się katalizatora, odnośnie membran można wprowadzić nazewnictwo definiujące pojęcie membrany świeżej. W niniejszej pracy przyjęto, że membraną świeżą nazywa się membranę, która jeszcze nie pracowała. Katalizator – i odpowiednio membrana – przestają być świeże w pierwszym momencie ich pracy. Świeży katalizator wykazuje możliwie najwyższą dla niego aktywność, podczas gdy świeża membrana wykazuje możliwie najwyższą przepuszczalność dla filtratu; opory stawiane przez membranę przepływającemu filtratowi są wtedy najniższe. W pierwszym momencie filtracji, a więc filtracji na świeżej membranie, filtrat musi pokonać jedynie opory stawiane przez membranę. W każdej następnej chwili procesu filtrat musi dodatkowo pokonać opory stawiane przez narastającą warstwę retentatu lub osadu, odpowiednio. Zjawisko to określane jest jako fouling. W procesach

z dezaktywującym się katalizatorem oraz w procesach membranowych po okresie pracy musi nastąpić okres regeneracji (odpoczynku). W niniejszej pracy rozważany jest tylko okres filtracji (pracy membrany).

Transport cieczy przez świeże membrany porowate opisuje równanie Darcy'ego [Ciborowski, 1973]:

$$Q_p = Q_p(T) = \frac{KF}{\mu(T)L} \Delta p = \frac{Ap}{R(T)} \quad (1)$$

gdzie: $Q_p = Q_p(T)$ – strumień objętościowy filtratu uzyskiwany w temperaturze T , K – współczynnik przepuszczalności związany z morfologią świeżej membrany, F – powierzchnia filtracyjna membrany, Δp – ciśnienie transmembranowe, μ – lepkość dynamiczna filtratu; wielkość wykazująca silną zależność od temperatury T , L – grubość membrany, R – opór hydrauliczny świeżej membrany.

Zależność lepkości filtrowanej cieczy od jej temperatury jest opisana następującym równaniem [Pohorecki i Wroński, 1977]

$$\mu = A \exp(B/T) \quad (2)$$

gdzie: A , B – stałe charakterystyczne dla danej cieczy.

Znając lepkość cieczy w określonej temperaturze, na przykład w temperaturze standardowej T_s , $\mu_s = \mu[T_s]$, lepkość cieczy w dowolnej temperaturze T można więc opisać następującym wzorem:

$$\mu = \mu[T] = \mu_s \exp\left[B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s}\right)\right] \quad (3)$$

Po wykorzystaniu zależności (3) w równ. (1), strumień objętościowy filtratu $Q_p = Q_p(T)$ uzyskiwany w temperaturze T można dla świeżej membrany wyrazić w następujący sposób:

$$Q_p = Q_p(T) = \frac{KF}{\mu(T)L} \Delta p = \frac{KF}{\mu_s L} \Delta p \exp\left[-B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s}\right)\right] \quad (4)$$

Dla temperatury standardowej, $T = T_s$, równ. (4) upraszcza się do postaci:

$$Q_p = Q_p(T_s) = \frac{KF}{\mu(T_s)L} \Delta p = \frac{KF}{\mu_s L} \Delta p \quad (5)$$

Równ. (4) i (5) opisują strumień objętościowy filtratu Q_p uzyskiwany z wykorzystaniem świeżej membrany pracującej w dowolnej temperaturze T i temperaturze standardowej T_s , odpowiednio. Natomiast opis zmienności strumienia permeatu w czasie pracy membrany musi też brać pod uwagę zmienność sytuacji nad powierzchnią membrany i w jej porach. Ta ostatnia zmienność jest zwykle charakterystyczna dla konkretnego sposobu realizacji procesu membranowego. Dlatego dalsze rozważania będą skoncentrowane na wybranym sposobie realizacji, a mianowicie na procesach mikrofiltracji w układach typu batch do zagęszczania emulsji.

Po oznaczeniu chwilowej objętości fazy wodnej w układzie (w zbiorniku) przez $V_w = V_w(\tau)$, z warunkiem początkowym $V_{w0} = V_{w0}(0)$, oraz po uwzględnieniu faktu, że objętość fazy organicznej w układzie pozostaje stała, $V_D(\tau) = V_{D0} = V_{D0}$, zdefiniowano stężenie emulsji $c = c(\tau)$. Przyjęto, że jest ono wyrażone w m^3 fazy organicznej na m^3 fazy wodnej:

$$c(\tau) = \frac{V_{D0}}{V_w(\tau)} \quad (6)$$

z następującym warunkiem początkowym:

$$c_0 = c(0) = \frac{V_{D0}}{V_{w0}} \quad (7)$$

Jak już wspomniano, równ. (4) i (5) opisują odpowiednio strumień objętościowy filtratu Q_p dla świeżej membrany pracującej w dowolnej temperaturze T i temperaturze standardowej T_s . Natomiast opis zmienności tego strumienia w czasie pracy membrany musi dodatkowo brać pod uwagę zmienność sytuacji nad powierzchnią membrany i w jej porach. Ta ostatnia zmienność jest zwykle charakterystyczna dla konkretnego sposobu realizacji procesu membranowego. Na tym etapie badań najlepszym krokiem jest, o ile pozwalają na to możliwości techniczne, przeprowadzenie badań filtracyjnych na instalacji pilotowej konkret-

nego sposobu realizacji procesu, a następnie podjęcie próby korelacji uzyskanych wyników doświadczeń.

[Piątkiewicz, 2012] po analizie wyników dużej liczby doświadczeń zagęszczania zawiesin cząstek ciała stałego w cieczy stwierdził, że dla rozważanego sposobu realizacji procesu membranowego, zależność zredukowanego strumienia filtracji (strumień objętości permeatu uzyskiwany w temperaturze standardowej z jednostkowej powierzchni membrany przy jednostkowym ciśnieniu transmembranowym) od logarytmu naturalnego stopnia zagęszczenia zawiesiny, c/c_0 , jest praktycznie zależnością prostoliniową, malejącą. Współczynnik kierunkowy prostej uzyskanej w wyniku doświadczeń przyjmuje wartość charakterystyczną dla układu, obejmując własności membrany i zawiesiny. Po oznaczeniu współczynnika kierunkowego przez $-\alpha'$, analizę wyników doświadczeń można podsumować następującą zależnością:

$$q_p(T_s) = q_{p0}(T_s) - \alpha' \ln \frac{c}{c_0} \quad (8)$$

gdzie: $q_p(T_s)$ – zredukowany strumień objętości permeatu uzyskiwany na instalacji pilotowej o jednostkowej powierzchni membrany pracującej przy jednostkowym ciśnieniu transmembranowym w temperaturze standardowej, $q_{p0}(T_s)$ – zredukowany strumień objętości permeatu uzyskiwany na instalacji pilotowej o jednostkowej powierzchni membrany świeżej (dotyczy pierwszego momentu procesu, a więc dla $c/c_0 = c_0/c_0 = 1$) pracującej przy jednostkowym ciśnieniu transmembranowym w temperaturze standardowej – wartość odczytywana ze sporządzonego wykresu $q_p(T_s) = f(\ln(c/c_0))$, $-\alpha'$ – współczynnik kierunkowy prostej – wartość odczytywana z tego samego wykresu.

Zasadniczą sprawą dla adaptacji wyników badań przedstawionych w pracy [Szawst i in., 2012] jest przyjęcie założenia, że również dla emulsji obowiązuje prostoliniowa zależność pomiędzy zredukowanym strumieniem objętości permeatu a logarytmem naturalnym stopnia zagęszczenia emulsji. Takie właśnie założenie przyjęto w tej pracy, a jego weryfikacja będzie dokonana dzięki wynikom własnych badań laboratoryjnych.

Wobec faktu, że filtr przemysłowy ma powierzchnię F i pracuje przy ciśnieniu transmembranowym Δp , celem dostosowania równ. (8) do filtra przemysłowego, należy to równanie pomnożyć stronami przez $F\Delta p$, a stąd

$$q_p(T_s)F\Delta p = q_{p0}(T_s)F\Delta p - \alpha'F\Delta p \ln \frac{c}{c_0} \quad (9)$$

lub
$$Q_p(T_s) = Q_{p0}(T_s) - \alpha \ln \frac{c}{c_0} \quad (10)$$

gdzie:
$$\alpha = \alpha'F\Delta p \quad (11)$$

Aby równanie (10), obowiązujące dla procesu prowadzonego w temperaturze standardowej T_s , dostosować do opisu procesu prowadzonego w dowolnej temperaturze T , należy dokonać operacji jak prowadzącej od równan. (5) do równ. (4). A stąd:

$$Q_p(T) = Q_p(T) \exp\left[-B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s}\right)\right] \quad (12)$$

Sporządzając bilans objętości fazy wodnej w układzie przedstawionym na rys.1, strumień permeatu można opisać zależnością

$$-\frac{dV_w}{d\tau} = Q_p(T) \quad (13)$$

lub po wykorzystaniu kolejno równ. (10) i (12):

$$\frac{dV_w}{d\tau} = \left[-Q_{p0}(T) + \alpha \ln \frac{c}{c_0}\right] \exp\left[-B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s}\right)\right] \quad (14)$$

Równ. (14) towarzyszy warunek początkowy $V_w(0) = V_{w0}$.

Wobec stałości objętości fazy organicznej w układzie przedstawionym na rys. 1 i definicji (6) można zapisać następujące równanie:

$$\frac{d(V_w c)}{d\tau} = 0 \quad (15)$$

które po przekształceniach i wykorzystaniu równ. (14) prowadzi do następującej zależności :

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{c \left[Q_{p0}(T) + \alpha \ln \frac{c}{c_0} \right] \exp \left[-B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \right]}{V_w} \quad (16)$$

Równ. (16) towarzyszy warunek początkowy (7).

Bilans energii cieplnej przedstawiony równ. (17) uwzględnia odpowiednio strumień energii dostarczanej do układu przez pompę (moc pompy), strumień entalpii (w odniesieniu do temperatury otoczenia T_e) wyprowadzany wraz ze strumieniem permeatu oraz szybkość akumulacji energii w zbiorniku, będącą sumą szybkości akumulacji energii w fazie wodnej i fazie organicznej (o stałej w czasie objętości V_{D0} , a stąd:

$$N - Q_p(T) \rho_w c_w (T - T_e) = \frac{d[V_w c_w \rho_w (T - T_e)]}{d\tau} + \frac{d[V_{D0} c_D \rho_D (T - T_e)]}{d\tau} \quad (17)$$

gdzie: N – moc pompy, ρ_w – gęstość fazy wodnej, c_w – ciepło właściwe fazy wodnej, ρ_D gęstość fazy organicznej, c_D – ciepło właściwe fazy organicznej, T_e – temperatura otoczenia.

Po rozwinięciu pochodnych pojawiających się w równ. (17), uwzględnieniu równ. (13) i dalszych przekształceniach, równ. (17) może być zapisane w następującej postaci:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{N}{V_w c_w \rho_w + V_{D0} c_D \rho_D} \quad (18)$$

Równ. (18) opisuje zmienność w czasie temperatury emulsji znajdującej się w zbiorniku. Towarzyszy mu warunek początkowy

$$T(0) = T_0 \quad (19)$$

gdzie T_0 – początkowa temperatura emulsji w zbiorniku, zwykle równa temperaturze otoczenia T_e .

Równ. (14), (16) i (18) umożliwiają wyznaczenie trajektorii procesu mikrofiltracji modelowych emulsji. Przedstawiają one czasowe przebiegi zmian objętości jednej z faz ciekłych (tu fazy wodnej) w układzie $V_w(\tau)$, zmian stężenia emulsji $c(\tau)$ i jej temperatury $T(\tau)$. Oczywiście układ równ. (14), (16) i (18) umożliwi wyznaczenie tych przebiegów czasowych dopiero po doświadczalnym wyznaczeniu wartości: parametru B pojawiającego się w równ. (2) oraz parametrów $Q_{p0}(T_s)$ i α pojawiających się w równ. (10). Po wykorzystaniu równ. (10), (11) i (12) można też wyznaczyć przebieg zmienności $Q_p(\tau)$.

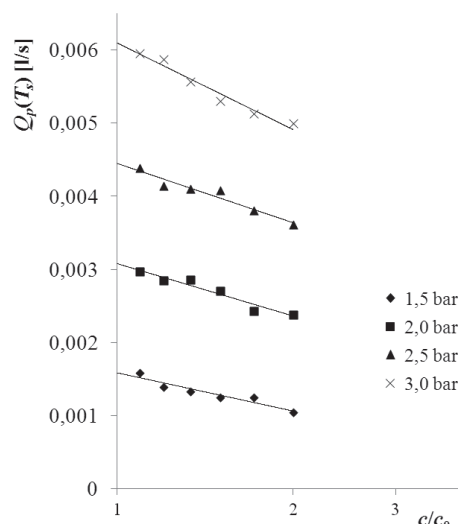
Rozdział emulsji olej *Diesla* – woda

Rozdzielenie emulsji olej *Diesla* – woda jest możliwe na kilka sposobów. W przypadku emulsji o dużych kroplach – najprostszym jest pozostawienie jej do odstania. Jednakże w przypadkach emulsji, w których krople poszczególnych faz są bardzo małe – konieczne jest zastosowanie metod wymagających nakładu energii. Rozdział możliwy jest w wirówce, choć bardzo małe krople emulsji nie udają się rozdzielić. Bardzo skuteczną metodą, jeszcze nie w pełni poznaną, jest koalescencja na włóknach.

Rozdzielanie takiej emulsji na membranach może być rozwiązaniem alternatywnym. W membranowym rozdziale emulsji należy liczyć się ze zjawiskiem przebicia, polegającym na przechodzeniu przez membranę jednocześnie obu faz emulsji. Zjawisko to następuje tylko po przekroczeniu zadanych warunków procesowych, w szczególności ciśnienia transmembranowego. W badaniach niniejszej pracy zaobserwowano przebicie dopiero dla ciśnienia 3,5 bar.

Opis badań i opracowanie wyników

Do badań użyto własnej instalacji mikrofiltracyjnej, w której zabudowane zostały membrany ceramiczne o powierzchni całkowitej 0,18 m² i o średnicy pora 1,2 μm.



Rys. 2. Strumień permeatu w temperaturze standardowej w funkcji logarytmu stopnia zagęszczenia emulsji

W instalacji pilotowej (Rys. 1) w wybranych chwilach (krótkich przedziałach czasu) mierzono strumień permeatu (metodą kubelkową), pobierano próbkę emulsji ze zbiornika oraz odczytywano jej temperaturę.

Zmierzone strumienie permeatu odniesiono do temperatury standardowej, a pobrane próbki po odwirowaniu posłużyły do kreślenia stopnia zagęszczenia emulsji. Otrzymane wyniki zamieszczono na rys. 2. i stwierdzono zależność prostoliniową. Współczynniki kierunkowe α (równ. (10)), dla różnych ciśnień, zestawiono w tab.1. Podano również wartości $\alpha'F$, których praktyczna równość świadczy o równości α' dla różnych ciśnień (to samo F) i stanowi o poprawności wyprowadzonego w pracy modelu.

Tab.1. Współczynniki kierunkowe zdefiniowane równ. (9), (10) i (11) w funkcji ciśnienia transmembranowego

Ciśnienie [bar]	α [l/s]	$\alpha'F$ [l/(s bar)]
1,5	-0,001709	-0,000570
2,0	-0,001170	-0,000468
2,5	-0,001032	-0,000515
3,0	-0,000754	-0,000503

Wnioski

Wyniki doświadczeń wskazują na to, że dla emulsji olej *Diesla* – woda zależność strumienia objętości permeatu w temperaturze standardowej od logarytmu stopnia zagęszczenia emulsji jest prostoliniowa.

Wniosek ten pozytywnie weryfikuje wyprowadzony w tej pracy model procesu mikrofiltracyjnego zagęszczania emulsji złożonych z dwóch wzajemnie nierozpuszczalnych faz, z których jedna przechodzi przez membranę, a druga jest na niej zatrzymywana.

LITERATURA

- Ciborowski J., 1973. Inżynieria procesowa, WNT, Warszawa
 Piątkiewicz W., 2012. Wybrane aspekty projektowania membranowych instalacji filtracyjnych o przepływie krzyżowym, Wyd. Inst. Techn. Eksp. – PIB, Radom
 Pohorecki R., Wroński S., 1977. Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej, WNT, Warszawa
 Szwał M., Szwał Z., Piątkiewicz W., 2012 (w druku). Analiza procesów zagęszczania zawiesin produkcyjnych z wykorzystaniem mikrofiltracji membranowej w układach typu "batch", Problemy eksploatacji, Wyd. Inst. Techn. Eksp. – PIB, Radom

Praca naukowa wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomagania technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka.