

Jan KRZYSZTOFORSKI, Marek HENCZKA

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

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Oczyszczanie polimerowych materiałów porowatych przy użyciu płynów w stanie nadkrytycznym

### Wstęp

Płyny w stanie nadkrytycznym ze względu na swoje szczególne właściwości są stosowane w procesach oczyszczania materiałów porowatych, w tym polimerowych membran mikrofiltracyjnych. Zastąpienie rozpuszczalników organicznych używanych w tradycyjnych sposobach oczyszczania materiałów porowatych płynami w stanie nadkrytycznym (w szczególności dwutlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym –  $\text{scCO}_2$ ) umożliwia intensyfikację przebiegu zjawisk transportu masy przy jednoczesnym zwiększeniu bezpieczeństwa procesu oraz zmniejszeniu szkodliwego oddziaływania na środowisko naturalne. Dotyczy to m.in. procesów produkcji, oczyszczania i modyfikacji membran mikrofiltracyjnych [Zhang i in., 2007], w których ważny jest również warunek braku destrukcyjnego wpływu  $\text{scCO}_2$  na strukturę polimerową membrany [Krzysztoforski i in., 2012]. Kluczowe znaczenie dla określenia właściwej konstrukcji i geometrii aparatów wysokociśnieniowych stosowanych w procesach oczyszczania z użyciem rozpuszczalników w stanie nadkrytycznym, a także dla poprawnego doboru sposobu i warunków operacyjnych realizacji tego procesu, ma identyfikacja mechanizmów przenoszenia masy i pędu w materiałach porowatych.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie metody badawczej oraz wyników badań doświadczalnych procesu oczyszczania materiałów porowatych na przykładzie membran mikrofiltracyjnych, realizowanego przy użyciu dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Ponadto praca prezentuje sposób modelowania matematycznego badanego procesu oraz wstępną walidację metody przy użyciu wyników badań doświadczalnych.

### Badania doświadczalne

Jako proces modelowy wybrano oczyszczanie polipropylenowych membran mikrofiltracyjnych, zanieczyszczonych olejem sojowym (jednym z olejów używanych w procesie produkcji tych membran), przy użyciu czystego dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym jako rozpuszczalnika.

**Aparatura.** Prace doświadczalne prowadzono w laboratoryjnym układzie wysokociśnieniowym umożliwiającym precyzyjną kontrolę parametrów operacyjnych [Krzysztoforski i Henczka, 2013]. Kapilarna membrana mikrofiltracyjna o długości 100 mm była w pierwszym etapie badań zanurzana w oleju sojowym w celu zanieczyszczenia jej porów. Następnie nadmiar oleju był usuwany, a membrana była umieszczana w przepływowym aparacie ekstrakcyjnym. Po doprowadzeniu układu doświadczalnego do pożądanych warunków operacyjnych, prowadzono proces oczyszczania, w którym membrana była omywana przez  $\text{scCO}_2$ .

**Metodyka.** Sprawność oczyszczania  $\eta$  określana była w następujący sposób:

$$\eta = \frac{\Delta m}{m} \quad (1)$$

gdzie:

 $m$  – początkowa masa oleju, $\Delta m$  – ubytek masy oleju.

W tab. 1 przedstawiono wartości parametrów operacyjnych stosowanych w badaniach doświadczalnych.

### Modelowanie matematyczne

Do opisu matematycznego przebiegu procesu oczyszczania materiałów porowatych przy użyciu płynów w stanie nadkrytycznym

Tab. 1. Parametry operacyjne

Parametr	Wartość
Temperatura, [K]	313; 328; 343
Ciśnienie, [MPa]	20; 25; 30
Przepływ masowy rozpuszczalnika, [g/min]	0,5; 1; 2
Czas oczyszczania, [min]	10; 20; 40; 80; 160
Rodzaj rozpuszczalnika	$\text{scCO}_2$
Rodzaj zanieczyszczenia	olej sojowy

wykorzystano odpowiednio zmodyfikowaną metodę VOF (*Volume of Fluid*). W zastosowanym ujęciu klasyczny model VOF uzupełniono o informacje dotyczące materiału porowatego oraz jego wpływu na procesy przenoszenia pędu i masy (porowatość i krętość ośrodka oraz opory przepływu przez materiał porowaty).

Transport zanieczyszczenia (oleju) w fazie rozpuszczalnika (dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym) opisano przy użyciu równania transportu skalara:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (Uc) - \nabla \cdot (D_e \nabla c) = S \quad (2)$$

gdzie:

 $\varepsilon$  – porowatość ośrodka, $c$  – bezwymiarowe stężenie oleju w nadkrytycznej, $U$  – wektor prędkości płynu, $D_e$  – efektywny współczynnik dyfuzji, a $S$  – człon źródłowy opisujący przemianę fazową na granicy faz olej-rozpuszczalnik.

Opracowany model nie uwzględnia zjawisk kapilarnych mogących zachodzić w materiale porowatym. Do opisu właściwości dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym użyto kubicznego równania stanu *Penga-Robinsona* oraz dostępnych w literaturze korelacji opisujących lepkość dynamiczną i współczynnik dyfuzji rozpuszczalnika, a także rozpuszczalność zanieczyszczenia w rozpuszczalniku. Opracowany model matematyczny zaimplementowano w pakiecie obliczeniowym *OpenFOAM*, który był już z powodzeniem stosowany do symulacji złożonych procesów wielofazowych z udziałem materiałów porowatych [Kwiatkowski i in., 2014].

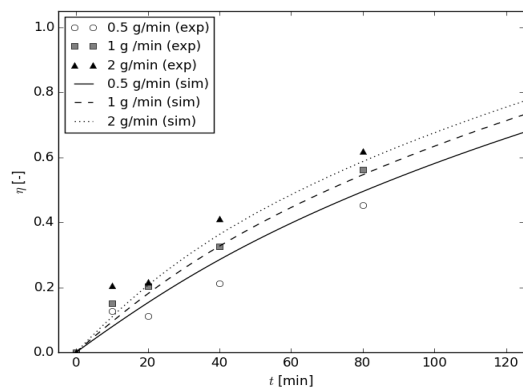
## Wyniki i dyskusja

### Wpływ parametrów operacyjnych na przebieg procesu

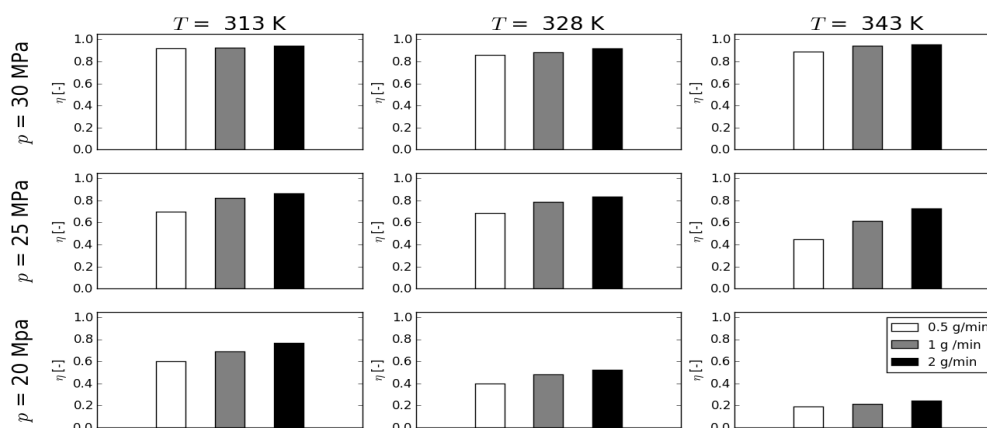
Na rys. 1 przedstawiono przykładowe wyniki badań doświadczalnych (exp) oraz symulacji numerycznych (sim) procesu oczyszczania membran ( $T = 328 \text{ K}$ ,  $p = 25 \text{ MPa}$ ).

Na rys. 2 zaprezentowano wyniki badań doświadczalnych obrazujące wpływ parametrów operacyjnych (temperatury, ciśnienia, przepływu masowego rozpuszczalnika) na sprawność oczyszczania membrany.

Sprawność procesu zwiększa się w czasie przy jednoczesnym zmniejszaniu się szybkości transportu masy. Wskazuje to na wzrost oporu transportu masy spowodowany cofaniem się powierzchni międzyfazowej w głąb materiału porowatego, co wydłuża drogę dyfuzji. W konsekwencji zwiększanie przepływu masowego rozpuszczalnika skutkuje tylko stosunkowo niewielkim wzrostem szybkości procesu (Rys. 1 i 2).



Rys. 1. Przykładowe wyniki badań doświadczalnych i symulacji numerycznych ( $T = 328\text{ K}$ ,  $p = 25\text{ MPa}$ )



Rys. 2. Wpływ parametrów procesowych na efektywność oczyszczania membran ( $t = 160\text{ min}$ )

Typ materiału porowatego, a w szczególności jego geometria i morfologia, również wpływają na przebieg procesu, podobnie jak typ zanieczyszczenia (przykładowo rodzaj oleju), a w szczególności jego rozpuszczalność w  $\text{scCO}_2$ . Podobnie skład chemiczny rozpuszczalnika w stanie nadkrytycznym może być istotnym parametrem realizacji procesu. Wykazano, iż dodanie do  $\text{scCO}_2$  niewielkich ilości rozpuszczalników organicznych może przyspieszyć proces przez zwiększenie rozpuszczalności zanieczyszczenia w płynie w stanie nadkrytycznym [Michałek i in., 2015].

### Weryfikacja metody modelowania matematycznego

Na rys. 1 przedstawiono również wyniki modelowania matematycznego. Mimo nieuwzględnienia efektów kapilarnych w modelu, wyniki symulacji komputerowych wykazują dobrą zgodność z wynikami badań doświadczalnych. Potwierdza się również niewielki wpływ zmiany przepływu masowego rozpuszczalnika na przebieg procesu.

Opracowany model matematyczny może służyć jako narzędzie do badania symulacji, w tym do przewidywania jego przebiegu w warunkach nieosiągalnych w laboratoryjnym układzie doświadczalnym, a także do optymalizacji procesu (dobór optymalnych parametrów operacyjnych). Może być również wykorzystany do projektowania aparatury wysokociśnieniowej przeznaczonej do procesów oczyszczania materiałów porowatych z udziałem płynów w stanie nadkrytycznym.

### Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono efektywny sposób oczyszczania polimerowych materiałów porowatych przy użyciu  $\text{scCO}_2$ .

Zaobserwowano silny wpływ parametrów operacyjnych (temperatury, ciśnienia) na przebieg procesu oczyszczania, przy czym wpływ

Omywanie materiału porowatego nie wpływa w sposób znaczący na przyspieszenie dyfuzyjnego transportu masy wewnątrz porów materiału. Na rys. 2 widać, że zwiększanie ciśnienia prowadzi do zwiększenia sprawności procesu, ponieważ wraz ze wzrostem ciśnienia rośnie gęstość  $\text{scCO}_2$ , co z kolei zwiększa zdolność rozpuszczalnika w stanie nadkrytycznym do rozpuszczania zanieczyszczenia.

Wpływ temperatury na przebieg procesu jest bardziej złożony. Z jednej strony wzrost temperatury powoduje spadek gęstości  $\text{scCO}_2$  (co prowadzi do zmniejszenia rozpuszczalności oleju w  $\text{scCO}_2$ ), a z drugiej prowadzi do wzrostu prężności pary nasyconej zanieczyszczenia w fazie nadkrytycznej. Wykazano, że wypadkowy efekt tych przeciwstawnych zjawisk zależy od ciśnienia. Dla niższych ciśnień szybkość procesu maleje wraz ze wzrostem temperatury, natomiast dla wyższych ciśnień ten negatywny efekt zanika, a dla ciśnień przekraczających 30 MPa efekt może stać się dodatni.

zmiany wielkości przepływu masowego rozpuszczalnika na szybkość procesu jest ograniczony z powodu dominującego oporu transportu masy wewnątrz porów materiału porowatego.

Przedstawiono model matematyczny procesu oraz jego wstępną walidację. Wyniki obliczeń modelowych wykazują dobrą zgodność z wynikami badań doświadczalnych. Opracowany model matematyczny może służyć jako narzędzie do symulacji przebiegu procesu, do optymalizacji warunków jego prowadzenia, a także do projektowania wysokociśnieniowej aparatury przemysłowej.

### LITERATURA

- Krzysztoforski J., Henczka M., (2013). Experimental system for cleaning of porous polymer membranes using supercritical fluids. *Inż. Ap. Chem.*, 52(4), 349-350
- Krzysztoforski J., Krasinski 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*, 4(3), 20-25
- Kwiatkowski K., Zuk P.J., Dudyński M., Bajer K., (2014). Pyrolysis and gasification of single biomass particle – New open foam solver. *J. Physics: Conf. Series*, 530, 012015
- Michałek K., Krzysztoforski J., Henczka M., Da Ponte M.N., Bogel-Lukasik E., (2015). Cleaning of microfiltration membranes from industrial contaminants using "greener" alternatives in a continuous mode. *J. Supercrit. Fluids*, 102, 115-122. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.04.011
- Zhang C.-F., Zhu B.-K., Ji G.-L., Xu Y.-Y., 2007. Supercritical carbon dioxide extraction in membrane formation by thermally induced phase separation, 2007. *J. App. Polymer Sci.*, 103(3), 1632-1639. DOI: 10.1002.app.24620

*Praca badawcza była finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu numer 2014/15/N/ST8/01516*