

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

Βασίλη Ράππη:

ΦΥΣΙΚΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΙ ΜΕΣΩ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

**Συμπληρωματικές σημειώσεις
για το μάθημα των Φυσικών Διεργασιών**

Ιωάννινα 2009

ΦΥΣΙΚΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΙ ΜΕΣΩ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

M1. Ορισμός και περιγραφή

Τι είναι μεμβράνη; Η μεμβράνη είναι μια περατή ή ημιπερατή φάση, συχνά ένα λεπτό πολυμερές ή άλλης φύσης υλικό, που περιορίζει την κίνηση ορισμένων συστατικών. Σύμφωνα με τον κατά IUPAC ορισμό πρόκειται για «μια δομή, με πολύ μεγάλες πλευρικές διαστάσεις σε σχέση με το πάχος της και μέσω της οποίας, υπό την επίδραση διαφόρων κινητήριων δυνάμεων μπορεί να λάβει χώρα μεταφορά μάζας» [4]¹. Ένας πιο γενικός ορισμός είναι ο εξής: «Μεμβράνη καλείται μια φάση ή ομάδα φάσεων κειμένη μεταξύ δυο διαφορετικών φάσεων, η οποία είναι φυσικώς ή/και χημικώς διακριτή από αυτές και η οποία, λόγω των ιδιοτήτων της και της εφαρμοζόμενης δύναμης πεδίου, μπορεί να ελέγξει τη μεταφορά μάζας μεταξύ αυτών των δυο φάσεων» [5]².

Πιο πρακτικά λοιπόν, είναι ένα υλικό διαμορφωμένο σε λεπτό στρώμα ή στοιβάδα, που παρεμβάλλεται ανάμεσα σε δύο ρευστές φάσεις (μίγματα ή διαλύματα) και το οποίο είναι διαπερατό από τα συστατικά αυτών των δύο φάσεων. Όμως, επειδή κάθε συστατικό έχει διαφορετική δυνατότητα διέλευσης μέσω της μεμβράνης, μπορούμε να επιβάλλουμε, με τη βοήθεια κατάλληλης κινητήριας δύναμης (π.χ. πίεση) τη μετακίνηση υλικού από τη μία φάση προς την άλλη και έτσι, να πάρουμε διαφορετικές συστάσεις στην πλευρά προς την οποία γίνεται η κίνηση σε σχέση με την άλλη πλευρά. Δηλαδή, αυτή η επιπρόσθετη φάση συνιστά έναν φραγμό μεταξύ ενός ρεύματος τροφοδότησης προς διαχωρισμό και ενός ρεύματος προϊόντων. Η μεμβράνη ελέγχει τους σχετικούς ρυθμούς μεταφοράς των συστατικών μέσω αυτής και χωρίζει την τροφοδοσία σε ένα ρεύμα εμπλουτισμένο σε συγκεκριμένα συστατικά και ένα χαμηλής συγκέντρωσης σε αυτά. Γι' αυτό, οι μεμβράνες χαρακτηρίζονται από μια **εκλεκτικότητα** ως προς τη διέλευση και μπορούν να χρησιμεύσουν σε διεργασίες διαχωρισμού μιγμάτων ή διαλυμάτων στα συστατικά τους. Η κινητήρια δύναμη για διαχωρισμό αερίων και ατμών είναι η διαφορά μερικής πίεσης διαμέσου της μεμβράνης, ενώ για υγρά είναι η διαφορά συγκέντρωσης.

Οι μεμβράνες, ανάλογα με το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένες, διακρίνονται σε **ανόργανες** και **πολυμερικές**. Οι πρώτες συνήθως αποτελούνται από κεραμικά υλικά ή ζεόλιθους (στερεά σώματα με πόρους πολύ συγκεκριμένων διαστάσεων που μπορούν να χρησιμεύσουν ως "μοριακά κόσκινα"), αν και δε λείπουν και περιπτώσεις κατάλληλα παρασκευασμένων μεταλλικών μεμβρανών. Οι ανόργανες μεμβράνες είναι **μικροπορώδεις**, δηλαδή η εκλεκτικότητά τους οφείλεται στην ύπαρξη πόρων με πολύ μικρές διαστάσεις (από λίγα μέχρι μερικές εκατοντάδες Å) που επιτρέπουν τη διέλευση μόνο σε σωματίδια με μέγεθος κάτω από ορισμένες διαστάσεις (μικρομόρια, μεγαλομόρια, κολλοειδή σωματίδια, ανάλογα με το μέγεθος πόρων της κάθε μεμβράνης). Επίσης, οι διαστάσεις, το σχήμα, η ευκαμψία ή δυσκαμψία και η μάζα των πορώδων που μπορούν να διέλθουν μέσα από τους πόρους επηρεάζουν και την ταχύτητα διέλευσής

1 Koros, W. J., Ma, Y. H., Simidzu, T. *J. Memb. Sci.* **1996**, 120, 149. Παρατίθεται αυτούσιος ο ορισμός: «membrane: structure, having lateral dimensions much greater than its thickness, through which mass transfer may occur under a variety of driving forces».

2 (α) Bitter, J. G. A. *Transport Mechanisms in Membrane Separation Processes*, Plenum Press, New York, **1991** (β) Ho, W. S. W., Sirkar, K. K. Eds., *Membrane Handbook*, van Nostrand Reinhold, New York, **1992**.

Παρατίθεται αυτούσιος ο ορισμός: «A membrane is a phase or a group of phases that lies between two different phases, which is physically and/or chemically distinctive from both of them and which, due to its properties and the force field applied, is able to control the mass transport between these phases.»

τους, κάτι που εκφράζεται ποσοτικά ως μεγαλύτερος ή μικρότερος συντελεστής διάχυσης του αντίστοιχου συστατικού μέσω της μεμβράνης. Οι ανόργανες μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν κυρίως στο διαχωρισμό αερίων μιγμάτων, και μάλιστα για συστατικά μικρού μοριακού βάρους, γιατί εκεί έχουμε μεγαλύτερους ρυθμούς διάχυσης αλλά και μεγαλύτερες διαφορές ως προς τη διαχυτότητα, πράγμα που καθιστά τη διεργασία πιο αποδοτική. Πλεονεκτούν ως προς τη θερμική αντοχή και χημική σταθερότητα αλλά μειονεκτούν στο κόστος και στη μηχανική αντοχή. Ειδικά οι ζεόλιθοι με την ομοιόμορφη κατανομή των μοριακής κλίμακας πόρων τους θα μπορούσαν να είναι μια ιδανική λύση για τέτοιους διαχωρισμούς, πλην όμως αυτό ανάγεται στο δύσκολο τεχνικό πρόβλημα της κατασκευής ενός μακροσκοπικού μονοκρυστάλλου χωρίς δομικές ατέλειες.

Οι πολυμερικές μεμβράνες πλεονεκτούν εκεί όπου μειονεκτούν οι ανόργανες – και το αντίστροφο. Είναι κατάλληλες για διαχωρισμούς που λαμβάνουν χώρα σε πιο ήπιες συνθήκες, ιδίως όσον αφορά τη θερμοκρασία που δε μπορεί να ανεβεί σε πολύ υψηλά επίπεδα χωρίς να αποσυντεθεί το πολυμερικό υλικό. Μολονότι είναι δυνατό να σχηματιστούν μεμβράνες με πόρους διαφόρων διαστάσεων, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι λεγόμενες **ασύμμετρες** μη πορώδεις, **πυκνές** (dense) μεμβράνες. Ο χαρακτηρισμός τους ως ασύμμετρων οφείλεται στην ιδιόμορφη δομή τους από δύο στρώματα με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Σε αυτές, υπάρχει ένα πολύ λεπτό στρώμα από **ελαστομερές** πολυμερές (με πάχος μικρότερο από 1μm) το οποίο δε διαθέτει πόρους, δηλαδή είναι μία συνεχής φάση. Αυτό το στρώμα είναι η καθαυτό μεμβράνη και είναι ενωμένο με ένα άλλο, παχύτερο πορώδες στρώμα, περισσότερο για λόγους μηχανικής αντοχής παρά για το ρόλο που παίζει στο διαχωρισμό. Το ελαστομερές πρέπει να είναι δικτυωμένο (cross-linked) αλλιώς είναι ρευστό και δε μπορεί να σταθεροποιηθεί. Η διέλευση των συστατικών προς διαχωρισμό εξαρτάται όχι μόνο από τη διάχυση των μορίων μέσω του συμπαγούς στρώματος της μεμβράνης αλλά και από τη διαλυτότητα αυτών μέσα στο πολυμερικό υλικό – πράγμα που συγκαθορίζει τη διακινούμενη ποσότητα. Γενικά, οι πυκνές, μη πορώδεις μεμβράνες έχουν πολύ μικρότερο συντελεστή διαπερατότητας από τις μικροπορώδεις, αλλά λόγω του πολύ μικρού πάχους τους, ο ρυθμός διερχόμενης ποσότητας ανά μονάδα εγκάρσιας επιφάνειας μπορεί να είναι πολύ μεγάλος.

Εκτός από τις ελαστομερείς υπάρχουν επίσης και μεμβράνες αποτελούμενες από **υαλώδη** πολυμερή των οποίων η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι πάνω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε αυτά, η διαχυτότητα παίζει πρωτεύοντα ρόλο, ενώ στα ελαστομερή υλικά, η διαλυτότητα είναι εξ ίσου, αν όχι περισσότερο σημαντική. Η ακαμψία που χαρακτηρίζει τη δομή των υαλωδών πολυμερών σε μοριακό επίπεδο τα καθιστά παρόμοια από αυτή την άποψη με τις ανόργανες μεμβράνες, αν και από την άποψη των στατικών χαρακτηριστικών μοιάζουν με τις ελαστομερείς μεμβράνες, γιατί πρόκειται για άμορφα υλικά. Έτσι, οι υαλώδεις πολυμερικές μεμβράνες θα βρουν εφαρμογή περισσότερο σε διαχωρισμούς αερίων μιγμάτων, κυρίως χαμηλού μοριακού βάρους, π.χ. για το διαχωρισμό του ατμοσφαιρικού αέρα σε οξυγόνο και άζωτο. Τα ελαστομερή υλικά θα χρησιμεύσουν σε περιπτώσεις βαρύτερων συστατικών ή υγρών. Ωστόσο, η διάκριση δεν είναι απόλυτη και σημαντικό ρόλο παίζει η χημική ομοιότητα μεταξύ πολυμερούς και διερχόμενων συστατικών.

M2. Τεχνολογία μεμβρανών

Η τεχνολογία διαχωρισμού μέσω μεμβρανών είναι σχετικά νέα διεργασία, αλλά κερδίζει έδαφος εξαιτίας μιας σειράς σημαντικών πλεονεκτημάτων που διαθέτει:

- δε χρησιμοποιεί άλλα υλικά για την πρόκληση του διαχωρισμού και επομένως είναι φιλική προς το περιβάλλον,
- διενεργείται σε ήπιες συνθήκες λειτουργίας,

- οι μεμβράνες διατίθενται από τους κατασκευαστές σε “αρθρώματα” (modules), συνήθως σωληνοειδούς μορφής, τα οποία συναρμολογούνται και συνδέονται εύκολα μεταξύ τους, με συνέπεια να είναι εύκολη η επέκταση σε μεγαλύτερη κλίμακα και υψηλότερες δυναμικότητες,
- είναι ανταγωνιστική ως προς το κόστος (πάγιο όσο και λειτουργικό),
- μπορεί να έχει πολύ ικανοποιητική απόδοση (σημαντικό βαθμό διαχωρισμού με μικρό αριθμό βαθμίδων).

Το κυριώτερο κόστος και περιορισμός αφορά τη συμπίεση, ιδιαίτερα όταν ένα εξερχόμενο ρεύμα θέλουμε να πάει σε άλλη μία βαθμίδα διαχωρισμού οπότε πρέπει να επανασυμπιεστεί. Άλλα προβλήματα αφορούν τη δυσκολία καθαρισμού για ορισμένους τύπους διαχωριστήρων μεμβράνης και τη συνεπαγόμενη ανάγκη αλλαγής μεμβρανών σε τακτά διαστήματα (ανταλλακτικά).

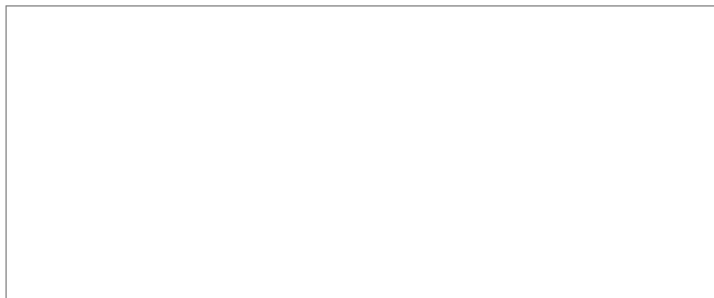
Όσον αφορά την κατάταξη των πολυμερικών μεμβρανών στην οποία αναφερθήκαμε προηγουμένως, οι υαλώδεις μεμβράνες, αν και άμορφες, προσομοιάζουν με στερεά σώματα και χαρακτηρίζονται από μια σχετική ακινησία των πολυμερικών μακρομορίων. Η ακινησία αυτή συνεπάγεται την ύπαρξη λίγο ή πολύ μόνιμων κοιλοτήτων ελεύθερου όγκου μέσα στο πολυμερές, των οποίων το μέγεθος ποικίλλει και διαμέσου των οποίων μπορούν και διαχέονται τα μόρια των αερίων, και μάλιστα τα μικρότερα. Γι’ αυτό το λόγο, όσο πιο γρήγορα διαχέεται ένα συστατικό τόσο πιο μεγάλη είναι η ποσότητά του η οποία ανακτάται. Συνεπώς, στις υαλώδεις μεμβράνες λέμε ότι η διέλευση *ελέγχεται από τη διαχυτότητα*.

Εκτός από τη χαμηλή κινητικότητα και τους μακρούς χρόνους αποκατάστασης, τα υαλώδη πολυμερή χαρακτηρίζονται από μια ανομοιογενή μικροσκοπική μορφολογία, ακόμη και αυτά που είναι τελείως άμορφα. Γι’ αυτό οι μηχανισμοί μεταφοράς μέσω αυτών έχουν ορισμένα ιδιάζοντα στοιχεία. Η διαλυτότητα, διαχυτότητα και διαπερατότητα αερίων με χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία (H_2 , N_2 , CH_4 , CO_2) είναι ισχυρές συναρτήσεις της πίεσης του αερίου ή συγκέντρωσης στα μη-πλαστικοποιημένα υαλώδη πολυμερή. Τα υαλώδη πολυμερή δεν βρίσκονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και έτσι, η συμπεριφορά των υαλωδών μεμβρανών διαφέρει σημαντικά από αυτή των ελαστομερών.

Στις ελαστομερείς μεμβράνες, οι οποίες τυπικά και ουσιαστικά ανήκουν στην υγρή κατάσταση, οι χαρακτηριστικοί χρόνοι κίνησης των πολυμερικών μακρομορίων είναι μικρότεροι και δεν υπάρχουν μόνιμες μικροσκοπικές κοιλότητες, αλλά η κατανομή του ελεύθερου όγκου σε μια τυχούσα περιοχή μικροσκοπικής κλίμακας είναι ταχέως μεταβαλλόμενη. Επίσης, η εγγύτητα της συμπεριφοράς του πολυμερούς προς ένα τυπικό υγρό συνεπάγεται μεγαλύτερη φυσικοχημική «συγγένεια» προς τα βαρύτερα συστατικά. Για παράδειγμα, αν το πρόβλημά μας είναι ο διαχωρισμός του μεθανίου από άλλα συστατικά του φυσικού αερίου, τότε τα βαρύτερα αλκάνια που απαντούν στο μίγμα είναι πιο «συγγενικά» προς την πολυμερική μεμβράνη. Αυτό σημαίνει και μεγαλύτερη διαλυτότητα τέτοιου τύπου κλασμάτων στην επιφάνεια του πολυμερούς, και μάλιστα τόσο ώστε να υπεραντισταθμίζει την βραδύτερη διάχυσή τους μέσω αλμάτων σε γειτονικές κοιλότητες που σχηματίζονται από την άτακτη θερμική κίνηση της πολυμερικής μήτρας.

Κατά συνέπεια, στις ελαστομερείς μεμβράνες η διέλευση των αερίων μιγμάτων είναι *ελεγχόμενη από τη διαλυτότητα*, είναι δε προφανές ότι αυτές οι μεμβράνες είναι οι πιο κατάλληλες, όπως είπαμε, για το διαχωρισμό μιγμάτων «βαρέων» συστατικών, όπως είναι τα αλκάνια που απαντώνται μαζί με το μεθάνιο στο φυσικό αέριο. Αντίθετα, η διαλυτότητα αερίων χαμηλής κρίσιμης θερμοκρασίας (H_2 , N_2 , CH_4 , CO_2) είναι πολύ χαμηλή, στα όρια του νόμου του Henry, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συνεπώς, η διαλυτότητα, διαχυτότητα και διαπερατότητα αυτών των αερίων είναι ανεξάρτητη από την πίεση ή συγκέντρωση, εκτός αν το πολυμερές

πλαστικοποιείται και διογκώνεται από το διαχύτη.



Σχήμα Μ-1: Η φυσική διεργασία του διαχωρισμού μέσω μεμβράνης

Δεδομένου ότι της διάχυσης του αερίου μέσω του άμορφου πολυμερούς προηγείται η διάλυση (ρόφηση), οι εξισώσεις που περιγράφουν τη διέλευση του αερίου μπορούν να διατυπωθούν σε όρους μοριακής συγκέντρωσης αυτού ανά μονάδα όγκου πολυμερούς. Η στοιχειωδέστερη περιγραφή της διεργασίας του φυσικού διαχωρισμού κατά την **διέλευση** (*permeation*) μέσω μεμβρανών που απεικονίζεται στο Σχ.1, περιλαμβάνει τις έννοιες των ρευμάτων **τροφοδοσίας** (*feed*), **διαχωρισμού** ή **διήθημα** ή **πέρασμα** (*permeate*) και του **εναπομείναντος** ρεύματος ή ρεύματος **απόρριψης** ή **κατακράτησης** (*reject* ή *retentate*) ή **υπόλειμμα** ή **συμπύκνωμα** (ιδιαίτερα για τα υγρά). Η τροφοδοσία αναφέρεται στο μίγμα προς διαχωρισμό που εισέρχεται στη μονάδα διαχωρισμού από την οποία εξέρχονται τα άλλα δύο. Το ρεύμα κατακράτησης εξέρχεται από τη διαχωριστική μονάδα από την ίδια πλευρά της μεμβράνης στην οποία εισέρχεται η τροφοδοσία, με μειωμένη συγκέντρωση των συστατικών που κατά προτίμηση διέρχονται μέσα από το πολυμερές. Το ρεύμα διαχωρισμού που συλλέγεται από την άλλη πλευρά της μεμβράνης είναι εμπλουτισμένο στα συστατικά που διέρχονται με υψηλότερους ρυθμούς μέσα από το υλικό της.

Για κάθε διερχόμενο συστατικό i κινητήρια δύναμη είναι η διαφορά χημικού δυναμικού

$$\mu_i(\text{τροφοδοσία}) - \mu_i(\text{διερχόμενο}) \quad (\text{M-1})$$

όπου μ είναι το χημικό δυναμικό. Αυτή η διαφορά στα χημικά δυναμικά επιτυγχάνεται συνήθως με πίεση διερχόμενου ρεύματος σημαντικά χαμηλότερη από την πίεση τροφοδοσίας. Η συνακόλουθη κινητήρια δύναμη αναγκάζει κάθε συστατικό να διέλθει με τη δική του ταχύτητα από την τροφοδοσία στο διερχόμενο ρεύμα. Άρα, στη μόνιμη κατάσταση, οι συστάσεις των δυο ρευμάτων διαφέρουν. Στον επόμενο πίνακα δίνονται μερικά από τα πολλά είδη διεργασιών μέσω μεμβράνης, ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των ρευμάτων διαχωρισμού (οι σκιασμένοι όροι αφορούν την παρούσα εργασία).

ΠΙΝΑΚΑΣ Μ-1: Είδη μεθόδων διαχωρισμού μέσω μεμβρανών

Τροφοδοσία	Διερχόμενο Ρεύμα	Διεργασία
Υγρό	Υγρό	Αντίστροφη ώσμωση
Υγρό	Ατμός	Διεξάτμιση
Αέριο, ατμός	Αέριο, ατμός	Διαχωρισμός αερίων, διέλευση ατμών

Στους διαχωρισμούς αερίων που μας ενδιαφέρουν εδώ, οι πιέσεις στην τροφοδοσία είναι 10 – 100 bar ενώ στο διερχόμενο ρεύμα είναι 1 bar ή λιγότερο.

Η απόδοση της μεμβράνης ορίζεται με τη βοήθεια δυο απλών παραγόντων, της

διαπερατότητας (permeability) και της **διαπερατοεκλεκτικότητας** (permselectivity). Εδώ δίνουμε ορισμούς αυτών, διατυπωμένους σε «τεχνική» γλώσσα, ενώ στην επόμενη ενότητα θα προχωρήσουμε σε μια πιο θεωρητική εξέταση των εννοιών τους και της μεταξύ τους σχέσης.

Διαπερατότητα: ο ογκομετρικός (μαζικός ή γραμμοτυπικός) ρυθμός ροής του ρευστού που διαπερνά τη μεμβράνη ανά μονάδα επιφάνειας αυτής ανά μονάδα χρόνου.

Διαπερατοεκλεκτικότητα (για διαλυμένες ουσίες και σωματίδια σε υγρά και αέρια: **κατακράτηση** – retention): το κλάσμα του διαλυμένου στην τροφοδοσία συστατικού που κατακρατείται στη μεμβράνη

Διαπερατοεκλεκτικότητα (για μίγματα αναμειγμένων υγρών και αερίων: **παράγοντας διαχωρισμού** – separation factor): ο λόγος της συγκέντρωσης στο ρεύμα διαχωρισμού προς αυτόν στο ρεύμα τροφοδοσίας για δύο συστατικά.

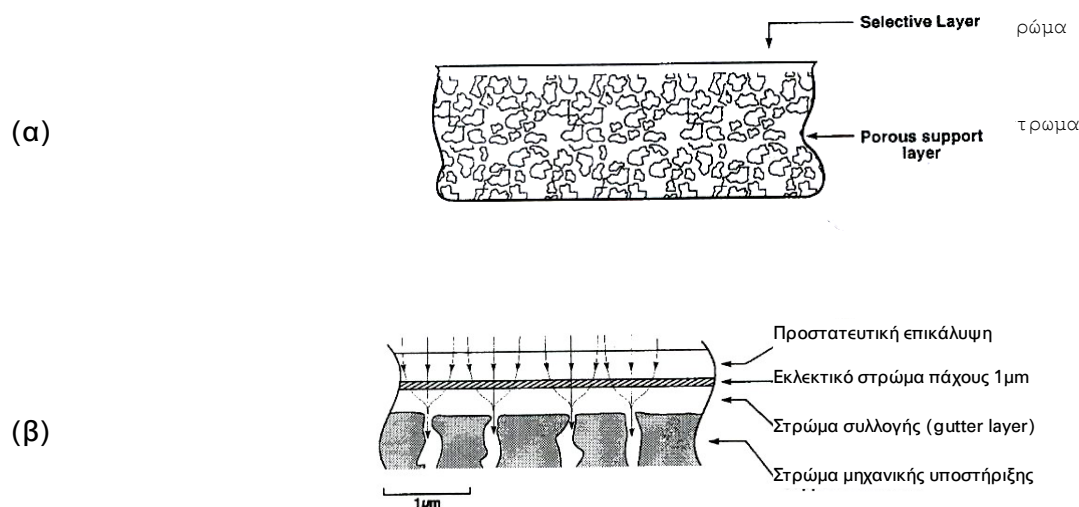
Οι τιμές της κατακράτησης είναι ίσες ή μικρότερες της μονάδας ενώ οι τιμές του παράγοντα διαχωρισμού ίσες ή μεγαλύτερες της μονάδας, που σημαίνει απλά ότι ένα συστατικό έχει αυξηθεί σε σχετική συγκέντρωση από την τροφοδοσία στο ρεύμα διαχωρισμού. Στην ιδανική περίπτωση επιθυμούμε μια μεμβράνη με υψηλή διαπερατοεκλεκτικότητα όσο και διαπερατότητα αλλά τα εμπειρικά δεδομένα δείχνουν ότι κάθε απόπειρα για μεγιστοποίηση του ενός παράγοντα οδηγεί σε μείωση του άλλου [30]. Η έρευνα στην ανάπτυξη νέων υλικών για μεμβράνες επιδιώκει, μεταξύ άλλων, τη διεύρυνση αυτών των ορίων ώστε να επιτυγχάνεται όσο το δυνατό υψηλότερη διαπερατότητα και εκλεκτικότητα.

Όπως θα εξηγήσουμε λεπτομερέστερα στη συνέχεια, ο ρυθμός διέλευσης των συστατικών μέσα από τη μεμβράνη είναι ανάλογος με την υπάρχουσα διαφορά δυναμικού (πτώση πίεσης, μεταβολή συγκεντρώσεων) και αντιστρόφως ανάλογος του πάχους της μεμβράνης. Επομένως, για την επίτευξη υψηλής διαπερατότητας, οι μεμβράνες πρέπει να είναι εξαιρετικά λεπτές. Οι **ασύμμετρες** (asymmetric) μεμβράνες που παράγονται με τη μέθοδο διαχωρισμού φάσεων των Loeb και Sourirajan [33] ικανοποιούν αυτή την απαίτηση. Αυτές αποτελούνται από ένα λεπτό, πυκνό, μη-πορώδες στρώμα πάχους περίπου 0.1 μm ή και λιγότερο το οποίο στηρίζεται σε ένα μικροπορώδες υπόστρωμα. Είναι το λεπτό επιφανειακό στρώμα που επιτελεί τον διαχωρισμό, ενώ το υπόστρωμα προσδίδει μόνο μηχανική αντοχή. Η μέθοδος του διαχωρισμού φάσεων δεν είναι κατάλληλη για όλα τα υλικά που έχουν ιδιότητες χρήσιμες για την τεχνολογία διαχωρισμού. Η εναλλακτική λύση είναι οι λεγόμενες **σύνθετες** (composite) μεμβράνες, οι οποίες συν τοις άλλοις απαιτούν λιγότερο από 1g πολυμερούς ανά m^2 σε σύγκριση με 40 – 60 g για τις ανισότροπες. Αυτές περιέχουν ένα φθινό υπόστρωμα ανισότροπου τύπου και υψηλής διαπερατότητας (ώστε να μην είναι εμπόδιο στη διέλευση του υλικού), για λόγους μηχανικής και χημικής σταθερότητας, ακολουθεί ένα ενδιάμεσο διαπερατό μη-εκλεκτικό στρώμα στο οποίο στηρίζεται η καθαυτό μεμβράνη πάχους της τάξης των nm- μm , ενώ προστίθεται και ένα διαπερατό στρώμα πάχους 1 μm για μηχανική-χημική προστασία. Στο Σχήμα 2 απεικονίζεται η δομή των δυο τύπων μεμβράνης.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στο διαπερατοεκλεκτικό στρώμα μιας σύνθετης μεμβράνης κατατάσσονται σε υδρόφιλα και υδρόφοβα (organophilic) [32]. Είναι προφανές τι είδους υλικό προτιμάται ανάλογα με το είδος του συστατικού στο οποίο θέλουμε να είναι εμπλουτισμένο το διερχόμενο ρεύμα.

Οι μονάδες διαχωρισμού με μεμβράνες ή *αρθρώματα* (modules) κατασκευάζονται σε τρεις τύπους: **κοίλων ινών** (hollow fibres), **σπειροειδούς περιέλιξης** (spiral wound) και **επίπεδες** (plate and frame). Οι κοίλες ίνες διατάσσονται παράλληλα ή μία στην άλλη σε ένα πιεστικό δοχείο και έχουν το εκλεκτικό στρώμα στο εξωτερικό τους. Η τροφοδοσία εισέρχεται στο δοχείο και το διήθημα συγκεντρώνεται στο εσωτερικό των ινών και φεύγει από το ένα ανοιχτό άκρο

τους. Στις σπειροειδείς μεμβράνες έχουμε επίπεδα φύλλα μεμβράνης τυλιγμένο σπειροειδώς (όπως το αλουμινόχαρτο) και τοποθετημένο σε ένα πιεστικό δοχείο. Μεταξύ των φύλλων μεσολαβούν διαχωριστήρες για τη διέλευση της τροφοδοσίας και του διηθήματος. Οι μονάδες κοίλων ινών είναι οι φθηνότερες, με μακράν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και κατα-



Σχήμα M-2: Μεμβράνες διαχωρισμού αερίων. (α) Ανισότροπη. (β) Σύνθετη. [3]

σκευάζονται εύκολα, αλλά οι σπειροειδείς μεμβράνες είναι καταλληλότερες για την επεξεργασία φυσικού αερίου, τα διυλιστήρια και την πετροχημική βιομηχανία, γιατί οι μονάδες ινών είναι πολύ ευπαθείς σε αιωρούμενα σωματίδια ή σταγονίδια που υπάρχουν σε αυτά τα περιβάλλοντα. Επίσης, η μεμβράνη συμβάλλει μόνο κατά μικρό ποσοστό στο συνολικό πάγιο κόστος, επομένως η τιμή της δεν αποτελεί σημαντικό οικονομικό κριτήριο.

M3. Μεταφοράς σε Μεμβράνες Ελαστομερών Πολυμερών

Ο ρυθμός με τον οποίο περνάει ένα συστατικό i μέσω κάποιας μεμβράνης μπορεί να γραφεί πάντα, στα πλαίσια μιας γενίκευσης του πρώτου νόμου του Fick, με την ακόλουθη μορφή.

$$J_i = P_i \frac{\Delta \Phi}{z} \quad (\text{M-2})$$

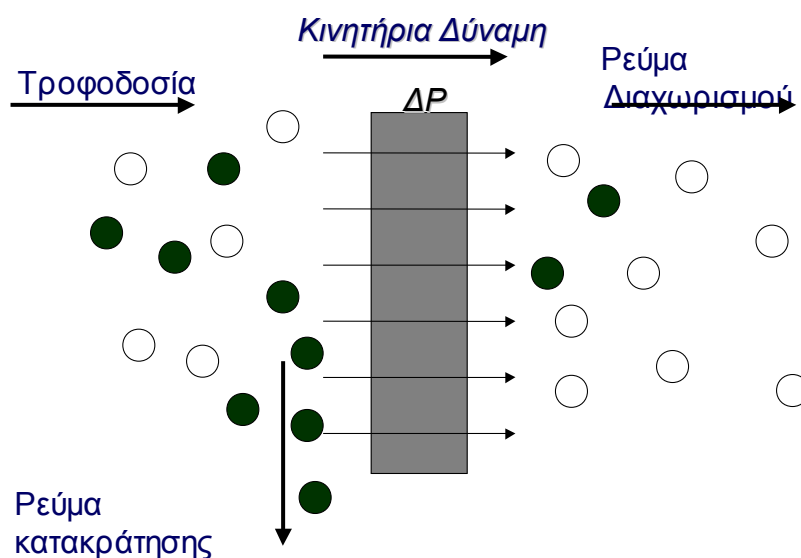
όπου P_i κατάλληλος συντελεστής διαπερατότητας, $\Delta \Phi$ μια "διαφορά δυναμικού" πριν και μετά τη μεμβράνη ή κινητήρια δύναμη, όπως διαφορά χημικού δυναμικού, διαφορά πιέσεων για αέρια ή διαφορά συγκεντρώσεων για υγρά και z το πάχος της μεμβράνης. Στις επόμενες παραγράφους θα μελετήσουμε λεπτομερέστερα το παράδειγμα των πολυμερικών και δη ελαστομερών μεμβρανών και παρακάτω θα αναφέρουμε τις αντίστοιχες εκφράσεις όπως εφαρμόζονται για άλλα είδη μεμβρανών.

Ποιος είναι ο μηχανισμός διέλευσης (permeation) των αερίων κλασμάτων μέσα από μια **διαπερατοεκλεκτική** πολυμερική μεμβράνη; Για την απάντηση σε αυτό το ερώτημα ας θεωρήσουμε ένα δυαδικό μίγμα όπως φαίνεται στο Σχήμα M-3, όπου οι λευκές και μαύρες σφαίρες παριστάνουν τα μόρια των δυο συστατικών.

Στο Σχήμα M-3 διακρίνουμε το **ρεύμα τροφοδοσίας** (feed) που αποτελείται από το μίγμα προς διαχωρισμό, το **ρεύμα διαχωρισμού** (permeate) που είναι πλούσιο στο συστατικό που μας ενδιαφέρει και το **ρεύμα κατακράτησης** (retentate). Η διέλευση κάθε συστατικού από τη μεμβράνη συμβαίνει υπό την επίδραση μιας **κινητήριας δύναμης** (driving force) που είναι μια διαφορά χημικού δυναμικού εκατέρωθεν της μεμβράνης ή πιο συγκεκριμένα, πίεσης (για τα

αέρια) ή συγκέντρωσης για τα υγρά, ή γενικότερα, μια βαθμίδα αυτού του μεγέθους διαμέσου της μεμβράνης.

Ο μηχανισμός της **διέλευσης** (permeation) μέσα από μία ελαστομερή πολυμερική μεμβράνη περιγράφεται από το **μοντέλο ρόφησης – διάχυσης** [32] κατά το οποίο το αέριο προσροφάται στα ανάντη της μεμβράνης (πλευρά υπερπίεσης), διαλύεται, διαχέεται μέσω της μεμβράνης και εκροφάται στα κατάντη (υποπίεση). Το μοντέλο αυτό εκφράζει το απλό γεγονός ότι όσο περισσότερα μόρια διαλύονται στο υλικό της μεμβράνης τόσο περισσότερα θα διέλθουν διαχεόμενα μέσω αυτού, επομένως, η εκλεκτικότητα ως προς κάποιο συστατικό Α εξαρτάται όχι μόνο από το πόσο γρήγορα διαχέεται αυτό στη μεμβράνη αλλά και από το πόσο πολύ προσροφάται και διαλύεται στην επιφάνειά της. Εν γένει, τα βήματα της προσρόφησης και εκρόφησης είναι ταχεία και η θερμοδυναμική ισορροπία αερίου-διαλύματος επέρχεται γρήγορα στις επιφάνειες της μεμβράνης όταν οι πιέσεις είναι σταθερές. Αντίθετα, το στάδιο της διάχυσης είναι συχνά πολύ αργό και γι αυτό καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας.



Σχήμα Μ-3: Μηχανισμός διέλευσης αερίων μέσω ελαστομερικής μεμβράνης

Το στάδιο της προσρόφησης ελέγχεται από τη διαλυτότητα των αερίων στο πολυμερές ενώ το στάδιο της διάχυσης περιγράφεται ποσοτικά με τη βοήθεια του συντελεστή διάχυσης. Επομένως, είναι λογικό να ορίσουμε ως **συντελεστή διαπερατότητας** της μεμβράνης (permeability) στο συστατικό 1 του μίγματος, το γινόμενο του αντίστοιχου συντελεστή διαλυτότητας του 1 στο πολυμερές επί το συντελεστή διάχυσης του 1 μέσω του πολυμερούς. Η δε διαχωριστική ικανότητα της μεμβράνης περιγράφεται ποσοτικά από τη διαπερατοεκλεκτικότητα ως προς τα συγκεκριμένα συστατικά 1 και 2, που δεν είναι παρά ο λόγος του συντελεστή διαπερατότητας ως προς το Α προς αυτόν ως προς το Β.

Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταφορά ενός αερίου μέσα από τη μεμβράνη προκύπτουν από ένα συνδυασμό του νόμου διάχυσης του Fick και του νόμου του Henry που περιγράφει την διαλυτότητα των αερίων στο πολυμερές. Ο πρώτος περιγράφει την ροή λόγω διάχυσης των συστατικών που παρουσιάζουν βαθμίδα συγκέντρωσης, ενώ ο δεύτερος συσχετίζει την συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο πολυμερές με τη μερική πίεση του συστατικού σε επαφή με τη μεμβράνη. Στη συνέχεια θα εξετάσουμε αναλυτικά τα παραπάνω μεγέθη και τις μεταξύ τους σχέσεις, τόσο από τη μικροσκοπική-θεωρητική όσο και από τη μακροσκοπική-φαινομενολογική άποψη.

Ας θεωρήσουμε κατ' αρχήν μια απλή διάταξη, παρόμοια με αυτή του Σχ. Μ-3, με τη μεμβράνη Μ στη μορφή επίπεδου λεπτού φύλλου να χωρίζει δύο διαμερίσματα R1, R2 που περιέχουν το συστατικό Σ προς μεταφορά μέσω αυτής. Αυτή η διάταξη επιτρέπει τη μαθηματική διατύπωση του προβλήματος ως μονοδιάστατου, αλλά εύκολα μπορούμε να γενικεύσουμε στις τρεις διαστάσεις. Για να χαρακτηρίσουμε το σύστημά μας, πρέπει να γνωρίζουμε

(α) την κατανομή του συστατικού στη μεμβράνη όταν επέλθει ισορροπία (βλ. προσρόφηση και διαλυτότητα) και

(β) πόσο γρήγορα κινούνται τα μόρια του διαχεόμενου συστατικού στη μεμβράνη (βλ. διάχυση).

Στη θερμοδυναμική ισορροπία τα χημικά δυναμικά του συστατικού Σ στην εξωτερική φάση και στη μεμβράνη θα είναι ίσα:

$$\mu_R = \mu_M \quad (\text{M-3})$$

που γράφεται αναλυτικότερα ως

$$\mu_R = \mu_R^0 + RT \ln \alpha_R = \mu_M = \mu_M^0 + RT \ln \alpha_M \quad (\text{M-4})$$

όπου α_R και α_M οι αντίστοιχες ενεργότητες. Με ορισμό ίδιας πρότυπης κατάστασης για τις δυο φάσεις

$$\alpha_R = \alpha_M \quad (\text{M-5})$$

Με ορισμό της μοναδιαίας συγκέντρωσης συστατικού ως πρότυπης κατάστασης η ενεργότητα και η γραμμοτυπική συγκέντρωση στην αέρια φάση πρακτικά εξισώνονται

$$\alpha_R \approx C_R \quad (\text{M-6})$$

Τώρα, με τη βοήθεια των (5) και (6) μπορούμε να ορίσουμε ένα συντελεστή για τον οποίο να ισχύει

$$S = \left(\frac{C_M}{\alpha_M} \right)_{\text{ισορρ}} = \left(\frac{C_M}{\alpha_R} \right)_{\text{ισορρ}} \simeq \left(\frac{C_M}{C_R} \right)_{\text{ισορρ}} \quad (\text{M-7})$$

Αυτός δεν είναι άλλος από τον **συντελεστή διαλυτότητας** (ή **επιμερισμού** ή **κατανομής** ή **ρόφησης**). Στην περίπτωση αερίου συστατικού προτιμάται ο ορισμός

$$S_p = \left(\frac{C_M}{p_R} \right)_{\text{ισορρ}} \quad (\text{M-8})$$

όπου p_R είναι η μερική πίεση του αερίου στο διαμέρισμα R. Στην πρώτη περίπτωση ο συντελεστής είναι αδιάστατος ενώ στη δεύτερη έχει τις ανάλογες μονάδες (στο σύστημα SI: mol joule⁻¹). Η σχέση (8) για περιπτώσεις όπου το S παραμένει σταθερό με τη συγκέντρωση, είναι ο γνωστός νόμος του Henry.

Ως εδώ ορίσαμε έναν τρόπο περιγραφής της δυναμικής ισορροπίας του συστήματός μας βάσει της έκτασης στην οποία το συστατικό ροφάται από τη μεμβράνη. Στη συνέχεια θα ορίσουμε μια παράμετρο για την περιγραφή της ευκινήσιας του συστατικού μέσα στη μεμβράνη, δηλαδή της διαχυτικής του κίνησης. Για τον σκοπό αυτό ας υποθέσουμε ότι η μεμβράνη μας είναι ομογενής, ισότροπη και με πολύ μεγάλες πλευρικές διαστάσεις, οπότε η κίνηση του συστατικού είναι μονοδιάστατη, έστω κατά τον άξονα x.

Τότε, το «μέσο» κινούμενο σωματίδιο του Σ θα δέχεται μια δύναμη που το ωθεί να διέλθει μέσω της μεμβράνης και δεν είναι άλλη από τη βαθμίδα του χημικού δυναμικού $\partial\mu/\partial x$. Στη μόνιμη

κατάσταση, η δύναμη αυτή εξισορροπείται από μια δύναμη ιξώδους αντίστασης ή τριβής που ασκεί το υλικό της μεμβράνης στο σωματίδιο. Ορίζοντας έναν συντελεστή τριβής μπορούμε να γράψουμε σύμφωνα με το νόμο του Stokes την ακόλουθη σχέση:

$$v_x = \frac{1}{f} \frac{\partial \mu}{\partial x} = -m_T \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (\text{M-9})$$

όπου v_x η ταχύτητα του σωματιδίου και m_T είναι ένας συντελεστής κινητικότητας που ορίζεται από την ανωτέρω σχέση, ενώ το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι η κίνηση γίνεται προς την κατεύθυνση ελάττωσης του χημικού δυναμικού. Θέλουμε να αναγάγουμε αυτή την περιγραφή στη συνολική ροή του συστατικού. Στην θέση x όπου η συγκέντρωση του Σ είναι C (εφόσον στο εξής θα αναφερόμαστε στη φάση της μεμβράνης, καταργούμε τον δείκτη m), η ποσότητα ύλης που θα διέλθει από τη μοναδιαία διατομή, $\delta Q''$ σε χρόνο δt , είναι $\delta Q'' = C v_x \delta t$. Έτσι, η πυκνότητα ροής J στην θέση x , θα είναι

$$\frac{dQ''}{dt} = J = C v_x = -m_T \frac{\partial \mu}{\partial x} = -\frac{\partial D_T}{RT} C \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (\text{M-10})$$

όπου D_T είναι ο «θερμοδυναμικός» συντελεστής διάχυσης [11].

Συνδυάζοντας τις εξ. (4), (7) και (10) παίρνουμε

$$J = -D_T C \frac{\partial \ln \alpha}{\partial x} = -D_T \frac{C}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial x} = -D_T S \frac{\partial \alpha}{\partial x} = -P \frac{\partial \alpha}{\partial x} \quad (\text{M-11})$$

όπου η ποσότητα $P = D_T S$ είναι ο **διαφορικός συντελεστής διαπερατότητας** [11]. Με αυτόν τον τρόπο ορίσαμε ένα μέτρο της ευκινησίας του συστατικού μέσω της μεμβράνης (διαχυτότητα) αλλά και μια εναλλακτική περιγραφή της (διαπερατότητα) που συνδυάζει αυτό το μέτρο με την πληροφορία για την κατανομή του συστατικού (διαλυτότητα).

Η ανωτέρω ανάλυση έγινε στο μικροσκοπικό επίπεδο, με βάση την «αντίληψη» που έχει ένα μεμονωμένο «ισοδύναμο» ή «μέσο» μόριο διαχύτη για το περιβάλλον του. Από τη σκοπιά της συνολικής ροής πρέπει να υιοθετήσουμε ένα στατιστικό πλαίσιο κατά το οποίο τα διαχεόμενα μόρια κινούνται τυχαία με ίση πιθανότητα για το καθένα να κινηθεί προς τα δεξιά ή τα αριστερά.

Ο Fick διέκρινε την αναλογία μεταξύ μεταφοράς μάζας και μεταφοράς θερμότητας (που επίσης οφείλεται σε μοριακές κινήσεις) και την εξέφρασε στη φερώνυμη εξίσωση

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{M-12})$$

Η ανωτέρω «πρώτη εξίσωση του Fick» είναι γνωστή και ως νόμος του Fick όταν ο «πρακτικός» συντελεστής D είναι σταθερός. Αυτός δε, ονομάζεται **συντελεστής διάχυσης κατά Fick** και είναι η πειραματικά μετρούμενη ποσότητα. Συνδυάζοντας την εξ. (12) με τις εξ. (7) και (10) παίρνουμε

$$-J = D \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial (S\alpha)}{\partial x} = D \left(S \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial S}{\partial x} \alpha \right) \equiv D_T S \frac{\partial \alpha}{\partial x} \quad (\text{M-13})$$

Σε ομογενή μεμβράνη το S δεν είναι άμεση συνάρτηση της θέσης (δηλαδή, η μεμβράνη αφεαυτής δεν έχει διαφορετικά S σε κάθε σημείο), αλλά γενικά εξαρτάται από τη συγκέντρωση η οποία είναι συνάρτηση της θέσης. Αυτό εκφράζεται μαθηματικά με την εξής διατύπωση:

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{dS}{d\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial x} \quad (\text{M-14})$$

και από τις ανωτέρω δυο σχέσεις βρίσκουμε τελικά ότι

$$D = \frac{D_T}{1 + \alpha \frac{d \ln S}{d \alpha}} \quad (\text{M-15})$$

Αν το σύστημα είναι ιδανικό τότε το S δε μεταβάλλεται με τη συγκέντρωση και $D = D_T$. Εν γένει, όμως, οι δυο συντελεστές διαφέρουν.

Για να περιγράψουμε πιο πολύπλοκες καταστάσεις με μεταβατικά φαινόμενα κλπ, συνδυάζουμε την εξ. (12) με το νόμο διατήρησης της μάζας που εδώ εκφράζεται ως εξής:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (\text{M-16})$$

για να πάρουμε με τη βοήθεια των (7), (10) την ακόλουθη «δεύτερη εξίσωση του Fick»

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)}{\partial x} \quad (\text{M-17})$$

Η απόδοση της μεμβράνης για το διαχωρισμό του δυαδικού μίγματος (Α,Β) πολύ φυσικά ορίζεται από έναν **παράγοντα διαχωρισμού** που δείχνει τη σύσταση του διερχόμενου ρεύματος ως προς αυτή της τροφοδοσίας

$$S_{A/B} = \frac{n_A^{\text{permeate}} n_B^{\text{feed}}}{n_B^{\text{permeate}} n_A^{\text{feed}}} \approx \frac{p_A^{\text{permeate}} p_B^{\text{feed}}}{p_B^{\text{permeate}} p_A^{\text{feed}}} \quad (\text{M-18})$$

Με δεδομένους τους συντελεστές διαπερατότητας δυο συστατικών Α και Β μέσα από μια πολυμερική μεμβράνη, μπορούμε να ορίσουμε την **διαπερατοεκλεκτικότητα** $a_{A/B}$ ως τον λόγο των συντελεστών διαπερατότητας

$$a_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{S_A D_A}{S_B D_B} = a_{S, A/B} a_{D, A/B} \quad (\text{M-19})$$

Μπορεί να αποδειχθεί εύκολα ότι ο παράγων διαχωρισμού και η διαπερατοεκλεκτικότητα είναι περίπου ίσοι μεταξύ τους [11], αν και πρέπει να σημειωθεί ότι οι συντελεστές διαπερατότητας που υπεισέρχονται στον ορισμό (18) μπορεί να διαφέρουν από αυτές που θα παρατηρούσαμε αν στη θέση του μίγματος πειραματιζόμαστε με καθαρά συστατικά Α ή Β. Όπως βλέπουμε, η διαπερατοεκλεκτικότητα μπορεί να αναλυθεί σε δυο παράγοντες, τον λόγο των διαλυτοτήτων και τον λόγο των συντελεστών διάχυσης. Υπάρχουν συστήματα όπου η διαλυτότητα έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη διαπερατότητα. Έτσι, από ένα μίγμα αερίων υδρογονανθράκων το βουτάνιο θα έχει μεγαλύτερη διαπερατότητα από το μεθάνιο (αλλά και τα υπόλοιπα είδη μορίων) παρά το ότι διαχέεται πιο αργά απ' όλα, επειδή η διαλυτότητά του υπερβαίνει κατά πολύ αυτή των υπολοίπων συστατικών. Όμως στη γενική περίπτωση, ο λόγος των διαπερατοτήτων μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά και από τον συντελεστή διάχυσης, επομένως και οι δυο αυτές ποσότητες είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν για την ασφαλή εκτίμηση της απόδοσης της μεμβράνης από θεωρητικούς υπολογισμούς.

Στα λεγόμενα ιδανικά συστήματα, ισχύουν οι νόμοι του Henry και του Fick (εξ. (8) και (12)). Με βάση τις αποκλίσεις από την ιδανικότητα που εκφράζονται με εξαρτήσεις των S και D από τη συγκέντρωση του διαχύτη στη μεμβράνη ή και με χωροχρονικές εξαρτήσεις αυτών, μπορούμε να κατατάξουμε τα διάφορα διαχυτικά συστήματα [2,10] όπως φαίνεται στον πίνακα Μ-2 της επόμενης σελίδας που περιέχει και τις παραλλαγές της δεύτερης εξίσωσης του Fick για κάθε περίπτωση.

Οι πρώτες δυο κατηγορίες ακολουθούν το νόμο του Henry, (ενώ οι άλλες δυο όχι) και

ενδιαφέρουν ιδιαίτερα στην περίπτωση του διαχωρισμού αερίων μιγμάτων.

ΠΙΝΑΚΑΣ Μ-2: Κατηγορίες διαχυτικών συστημάτων

	$D = D_0 = \text{σταθ}$	$D = D(C)$	$D = D(C, r, t)$
$S = S_0 = \text{σταθ}$	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{(I)}$	$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{(II)}$	
$S = S(C)$		$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{(III)}$	
$S = S(C, r, t)$			$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{(IV)}$

Η πρώτη κατηγορία (*ιδανικά κατά Fick* συστήματα) αντιστοιχεί σε αδρανή αέρια με πολύ χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία και την διέλευσή τους από φυσικά ή συνθετικά ελαστομερή και υαλώδη πολυμερή σε πίεση μερικών ατμοσφαιρών. Σε αυτή την κατηγορία οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαχεομένων μορίων είναι αμελητέες και η κατά Fick διαχυτότητα ισούται με τη θερμοδυναμική διαχυτότητα της εξ. (10) [10]. Η δεύτερη (*μη-ιδανικά κατά Fick* συστήματα) περίπτωση αφορά αέρια και ατμούς με κρίσιμη θερμοκρασία κυμαινόμενη από αυτή του περιβάλλοντος μέχρι και 200 °C με τυπική περίπτωση την διέλευση βουτανίου και πεντανίου από ελαστομερή. Οι δυο αυτές περιπτώσεις περιγράφουν καλύτερα το πρόβλημα της διέλευσης του φυσικού αερίου από τήγμα άμορφου πολυμερούς.

Η τρίτη περίπτωση (επίσης, *μη-ιδανικά κατά Fick* συστήματα) αντιστοιχεί σε περιπτώσεις όπως ατμοί ανώτερων αλκανίων και η τέταρτη (*μη-κατά Fick* συστήματα) περιλαμβάνει διέλευση από δύσκαμπτα πολυμερικά υλικά με πολύ μεγάλους χρόνους αποκατάστασης (relaxation times) όπου παρατηρούνται φαινόμενα διόγκωσης. Στις μη-ιδανικές περιπτώσεις, η διαλυτότητα ή/και ο θερμοδυναμικός συντελεστής διάχυσης D_T (ο οποίος διαφέρει από τον D), μεταβάλλεται με τη συγκέντρωση, ενώ ο D δεν αντιπροσωπεύει την πραγματική κινητικότητα των διαχυτών [10].

Επίδραση της πίεσης. Για την περίπτωση I σε μόνιμη κατάσταση με σταθερή συγκέντρωση σε κάθε πλευρά της μεμβράνης η διάχυση που ελέγχει και τον ρυθμό της διεργασίας μπορεί να γραφεί

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = \text{σταθερά} \quad \text{(M-20)}$$

που θα μας δώσει με ολοκλήρωση

$$J = D_0 \frac{C_u - C_L}{l} \quad \text{(M-21)}$$

όπου C_u και C_L είναι η συγκεντρώσεις του διερχομένου συστατικού στη διεπιφάνεια της μεμβράνης ανάντη και κατόντη αντίστοιχα. Αυτή η σχέση μπορεί να εκφραστεί σε μια πιο χρήσιμη μορφή σε όρους πίεσης της διαλυμένης ουσίας p_u και p_L που σχετίζονται με το νόμο του Henry.

$$J = -(D_0 S_0) \frac{p_u - p_L}{L} \quad \text{(M-22)}$$

Τότε η ολική διέλευση j για μια επιφάνεια A δίνεται από

$$j = JA = -P_0 \frac{A \Delta p}{l} \quad (\text{M-23})$$

όπου

$$P_0 \equiv D_0 S_0 \quad (\text{M-24})$$

Για διεργασίες διαχωρισμού των άλλων κατηγοριών, ο νόμος του Fick μπορεί να επιλυθεί μόνο αν γνωρίζουμε τη σχέση της διαχυτότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης, αλλιώς θα κάνουμε χρήση ενός μέσου συντελεστή διάχυσης, $\bar{D}$

$$J = \frac{1}{l} \int_{C_L}^{C_u} D(C) dC = \bar{D} \frac{C_u - C_L}{l} = \text{σταθερά} \quad (\text{M-25})$$

όπου

$$\bar{D} = \frac{1}{C_u - C_L} \int_{C_L}^{C_u} D(C) dC \quad (\text{M-26})$$

Κατ' αναλογία προς την εξ. M-21 παίρνουμε

$$J = \bar{D} \left(\frac{C_u - C_L}{l} \right) (p_u - p_L) = \bar{D} \bar{S} \frac{p_u - p_L}{l} \quad (\text{M-27})$$

όπου

$$\bar{S} = \frac{C_u - C_L}{p_u - p_L} \quad (\text{M-28})$$

Τώρα, η συνολική διέλευση j από μια επιφάνεια A γράφεται

$$j = JA = \bar{P} \frac{A(p_u - p_L)}{l} \quad (\text{M-29})$$

όπου πλέον,

$$\bar{P} = \bar{D} \bar{S} \quad (\text{M-30})$$

$\bar{P}$ είναι ο μέσος συντελεστής διαπερατότητας της διαλυτής ουσίας, που εξαρτάται από την πίεση στις δυο επιφάνειες της μεμβράνης. Αν η πίεση στα κατάντη της μεμβράνης είναι συγκριτικά πολύ χαμηλή ώστε $p_u \gg p_L \approx 0$ και $C_u \gg C_L \approx 0$ ο συντελεστής διάχυσης γράφεται

$$\bar{D} = \frac{1}{C} \int_0^C D(C) dC \quad (\text{M-31})$$

Αν $C = C_u$ και $p = p_u$ τότε μπορούμε επίσης να γράψουμε

$$\bar{S} = \frac{C}{p} = S \quad (\text{M-32})$$

δηλαδή αντί για τη μέση διαλυτότητα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τον ίδιο τον συντελεστή διαλυτότητας στο πολυμέρες.

Επίδραση της θερμοκρασίας. Η διαχυτότητα και η διαλυτότητα για την κατηγορία I έχουν εξάρτηση τύπου Arrhenius από τη θερμοκρασία και συγκεκριμένα

$$D_i = D_0' \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (\text{M-33})$$

και

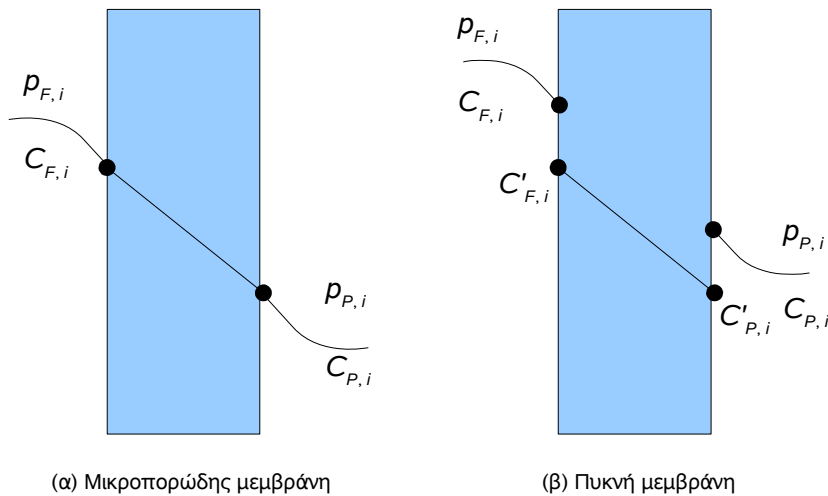
$$S_0 = S'_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (\text{M-34})$$

όπου φαίνεται ότι η διάχυση ελέγχεται από την ενέργεια ενεργοποίησης E_d και η διάλυση από την ενθαλπία διάλυσης. ΔH_s

Ο συντελεστής διαπερατότητας εξαρτάται επίσης από την θερμοκρασία σαν εκθετική συνάρτηση, δηλαδή

$$P_0 = P'_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (\text{M-35})$$

από όπου μπορούμε να ορίσουμε μια συνολική ενέργεια ενεργοποίησης για τη διαδικασία της διέλευσης. Από τις παραπάνω σχέσεις βλέπουμε ότι $P_0 = D_0 S_0$ και $E_p = E_d + \Delta H_s$



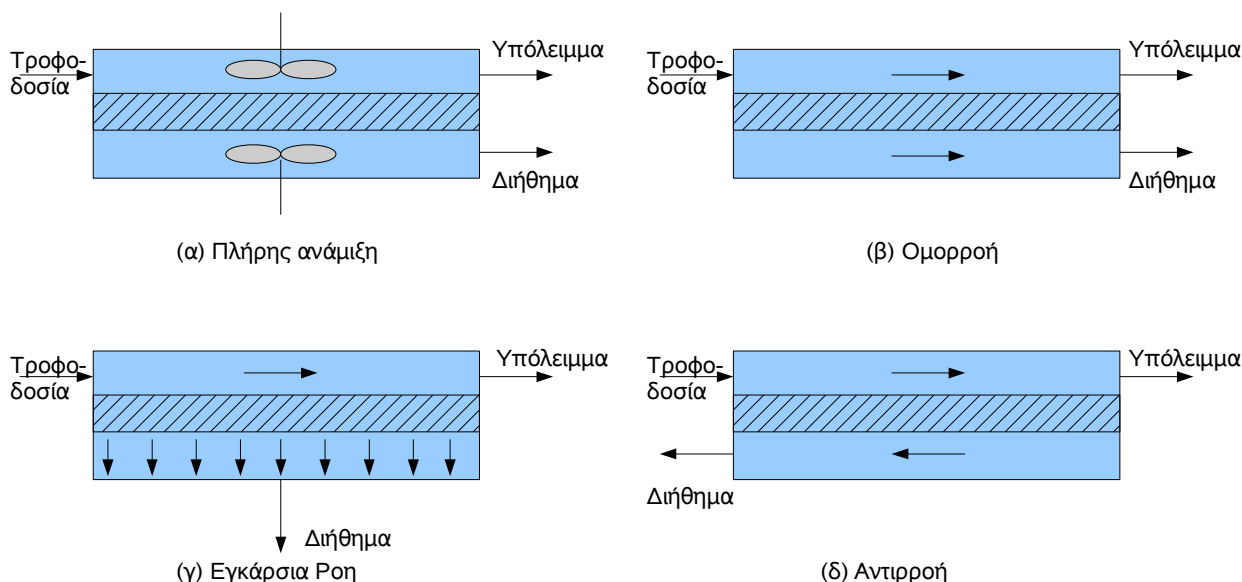
Σχήμα Μ-4: Προφίλ συγκεντρώσεων / μερικών πιέσεων πλησίον και εντός μεμβράνης.

Ενδιαφέρον έχει να συζητήσουμε τη μεταβολή (προφίλ) των συγκεντρώσεων (ή μερικών πιέσεων, για αέρια) ενός συστατικού i που παρατηρούνται κοντά και μέσα στις μεμβράνες. Στο Σχήμα Μ-4 φαίνεται ότι τόσο για μικροπορώδεις όσο και για πυκνές μεμβράνες, οι συγκεντρώσεις μειώνονται με τον ίδιο τρόπο καθώς πηγαίνουμε από την πλευρά της τροφοδοσίας σε αυτή του διηθήματος. Αλλά, στις πορώδεις μεμβράνες, η συγκέντρωση πριν τη μεμβράνη σε αρκετή απόσταση από αυτή είναι σταθερή, μετά υπάρχει μια πτώση λόγω της αντίστασης του στρώματος μορίων κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης μέχρι που φτάνει στην τιμή που υπάρχει ακριβώς στην επιφάνεια. Δηλαδή το προφίλ των συγκεντρώσεων είναι συνεχές. Και από την πλευρά του εξερχόμενου ρεύματος, το προφίλ παραμένει συνεχές, υπάρχει μια ακόμη μικρή μείωση και τελικά φτάνει σε σταθερές τιμές μακριά από τη μεμβράνη.

Αντίθετα, στις πυκνές μεμβράνες, το προφίλ των συγκεντρώσεων ή μερικών πιέσεων δεν είναι συνεχές. Καθώς πλησιάζουμε στην επιφάνεια υπάρχει πάλι η ίδια πτώση, αλλά μετά, ακριβώς στην επιφάνεια έχουμε μια απότομη μεταβολή, στην τιμή $C'_{F,i}$. Παρατηρείστε ότι για τις τιμές στην επιφάνεια και μέσα στη μεμβράνη μιλάμε μόνο για συγκέντρωση και όχι για πίεση. Κι αυτό γιατί το συστατικό i , είτε υγρό είτε αέριο, *διαλύεται* στην πυκνή μεμβράνη, ενώ στις πορώδεις μεμβράνες αυτό διαχέεται στον κενό χώρο των μικροπόρων διατηρώντας τη φυσική κατάστασή του. Η μεταβολή αυτή των συγκεντρώσεων είναι συνέπεια του φαινομένου της διάλυσης μέσα στη μεμβράνη. Ανάλογα με το πόσο ευδιάλυτο είναι το συστατικό μέσα στο υλικό της μεμβράνης μπορεί να βρίσκεται σε υψηλή συγκέντρωση στην επιφάνειά της. Για αέρια, αυτή η κατάσταση

περιγράφεται από το νόμο του Henry ή, ισοδύναμα, από το συντελεστή διαλυτότητας, εξίσωση M-32. Για υγρά, μπορούμε να ορίσουμε μια ανάλογη ποσότητα, το **συντελεστή κατανομής** για ισορροπία, από τη σχέση:

$$K_{M,i} = \frac{C'_{F,i}}{C_{F,i}} = \frac{C'_{P,i}}{C_{P,i}} \quad (M-36)$$



Σχήμα M-5: εξιδανικευμένα μοντέλα ροής μέσω μεμβρανών

Για τη μελέτη και το σχεδιασμό διαχωριστήρων μεμβρανών, χρησιμοποιούμε κάποια εξιδανικευμένα μοντέλα ροής διαμέσου αυτών, τα οποία απεικονίζονται στο Σχήμα M-5. Στο μοντέλο της **πλήρους ανάμειξης** τόσο στην πλευρά της τροφοδοσίας όσο και σε αυτή του διηθήματος θεωρείται ότι υπάρχει πλήρης ανάμειξη του ρευστού. Επειδή το υπόλειμμα εξέρχεται από την πλευρά της τροφοδοσίας, θεωρείται ότι λόγω της πλήρους ανάμειξης, η συγκέντρωση στην πλευρά της τροφοδοσίας θα είναι αυτή του υπολείμματος (ας θυμηθούμε και το μοντέλο του αναδευόμενου αντιδραστήρα, CSTR, όπου η συγκέντρωση θεωρείται ίση με αυτή του ρεύματος εξόδου).

Στο μοντέλο της **ομορροής** η τροφοδοσία και το υπόλειμμα ρέουν κατά μήκος και παράλληλα στην ανάντη επιφάνεια της μεμβράνης. Το διήθημα ρέει και αυτό προς την ίδια κατεύθυνση και σε κάθε σημείο στην κατάντη επιφάνεια αποτελείται από ρευστό που μόλις πέρασε εκεί μέσω της μεμβράνης από την άλλη πλευρά, συν ρευστό που έρχεται εκεί από τα προηγούμενα σημεία του ρεύματος του διηθήματος. Αντίθετα, στην **εγκάρσια** ροή, θεωρούμε ότι το ρευστό που πέρασε τη μεμβράνη δεν ενώνεται για να σχηματίσει ρεύμα διηθήματος που να ρέει κατά μήκος της μεμβράνης αλλά αποβάλλεται κατ' ευθείαν από εκείνο το σημείο (δηλαδή κάθε σημείο στην κατάντη επιφάνεια αποβάλλει ένα μικρό μέρος του συνολικού διηθήματος). Τέλος, η **αντιρροή** είναι σαν την ομορροή, μόνο που το διήθημα ρέει προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή της τροφοδοσίας και του υπολείμματος.

Η πράξη δείχνει ότι την καλύτερη απόδοση, δηλαδή τον καλύτερο διαχωρισμό και τη μικρότερη απαίτηση σε επιφάνεια μεμβράνης έχει η αντιρροή. Η μεταξύ τους σύγκριση δίνει την ακόλουθη σειρά αποδοτικότητας:

αντιρροή > εγκάρσια > ομορροή > πλήρης ανάμειξη.

Πρέπει όμως να πούμε ότι αυτές είναι εξιδανικευμένες περιπτώσεις και στην πράξη δεν είναι εύκολο να πούμε ποια ταιριάζει περισσότερο στην εξεταζόμενη περίπτωση. Αυτό γενικά εξαρτάται από τη γεωμετρία της μεμβράνης, το ρυθμό διέλευσης και το λόγο διαχωρισμού. Οι πιο κοινές διαμορφώσεις μεμβρανών είναι η σπειροειδής και αυτή των κοίλων ινών.

M4. Εφαρμογές

Εξετάζουμε τώρα, τις κυριώτερες εφαρμογές των διαχωρισμών μέσω μεμβράνης.

M4.1 Διαχωρισμοί αερίων

Σε αυτούς, η τροφοδοσία είναι σε υψηλή πίεση, και περιέχει κάποιο συστατικό μικρού μοριακού βάρους (συνήθως κάτω από 50) που θα διαχωριστεί από άλλο, βαρύτερο συστατικό. Η άλλη πλευρά της μεμβράνης διατηρείται σε χαμηλή πίεση και η πτώση πίεσης φτάνει τα 20 με 40 bar.

Τυπικές εφαρμογές είναι

- διαχωρισμός υδρογόνου από μεθάνιο
- διαχωρισμός ατμοσφαιρικού αέρα (οξυγόνο, άζωτο και ενίοτε, αργό)
- απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα και υδροθείου από το φυσικό αέριο
- ανάκτηση ηλίου από το φυσικό αέριο
- ρύθμιση του λόγου υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα στο αέριο σύνθεσης
- αφυδάτωση φυσικού αερίου και ατμοσφαιρικού αέρα
- απομάκρυνση οργανικών ατμών από τον αέρα

Συνήθως, η μεμβράνη είναι πυκνή και σπανιότερα μικροπορώδης. Η κινητήρια δύναμη είναι η διαφορά της πίεσης διαμέσου της μεμβράνης, και συγκεκριμένα, η διαφορά των *μερικών* πιέσεων κάθε συστατικού. Αν αγνοήσουμε την αντίσταση από το επιφανειακό στρώμα αερίου πάνω στη μεμβράνη, τότε, με αναφορά στο Σχήμα M-4, θα ισχύει για τις πιέσεις $p_{F,i} = p'_{F,i}$ και $p_{P,i} = p'_{P,i}$ και μπορούμε να γράψουμε για τη μοριακή ροή του συστατικού i την εξίσωση

$$N_i = \frac{P_{M,i}}{\delta_M} (p_{F,i} - p_{P,i}) \quad (M-37)$$

που δεν είναι παρά η εξειδίκευση της σχέσης M-2. N_i είναι η γραμμομοριακή ροή του συστατικού ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου διαμέσου της μεμβράνης (αναφέρεται στο διήθημα), $P_{M,i}$ ο συντελεστής διαπερατότητας του συστατικού i , δ_M το πάχος της μεμβράνης και $p_{F,i}$ και $p_{P,i}$ οι μερικές πιέσεις του συστατικού στην πλευρά της τροφοδοσίας και του διηθήματος, αντίστοιχα. Αξίζει να πούμε ότι ο συντελεστής διαπερατότητας δε μπορεί να προσδιοριστεί απευθείας πειραματικά. Αυτό που προσδιορίζεται είναι η διαπερατότητα (permeance) που είναι ο λόγος του συντελεστή διαπερατότητας προς το πάχος της μεμβράνης. Αν αυτό είναι γνωστό, τότε μπορεί να βρεθεί και ο συντελεστής διαπερατότητας. Συχνά, αυτό που δίνεται είναι η διαπερατότητα και όχι ο συντελεστής διαπερατότητας, επειδή το πάχος της μεμβράνης είναι άγνωστο ή δε δίνεται από τον κατασκευαστή.

Τα μικρά και πολικά μόρια διαχέονται γρηγορότερα, ενώ τα βαρεία και συμμετρικά μόρια περνάνε πιο αργά μέσω της μεμβράνης. Επειδή αυτός ο διαχωρισμός απαιτεί υψηλή πίεση, είναι πιο οικονομικός και αποδοτικός όταν το αέριο είναι ήδη συμπιεσμένο. Επίσης, ο διαχωρισμός είναι μόνο μερικός. Σχεδόν πλήρης διαχωρισμός είναι πολύ δύσκολος.

Από τη σχέση M-35 βλέπουμε ότι αν επιλέξουμε ένα υλικό υψηλής διαπερατότητας, θα χρειαστεί μικρότερη επιφάνεια μεμβράνης (για το ίδιο εμβαδόν έχουμε μεγαλύτερη ροή ανά μονάδα επιφάνειας). Άρα, θα μειωθεί ανάλογα και το πάγιο κόστος, στο βαθμό που δεν υπάρχει

σημαντική διαφορά στο κόστος της ίδιας της μεμβράνης. Επίσης, βλέπουμε ότι η ροή αυξάνεται με τη διαφορά της πίεσης και αντιστρόφως ανάλογα προς το πάχος της μεμβράνης. Η διαπερατότητα αυξάνεται επίσης με τη θερμοκρασία, αλλά συνήθως δε μπορούμε να περάσουμε τους 100°C όταν χρησιμοποιούμε πολυμερικές μεμβράνες. Θα δούμε σε σχετικό παράδειγμα πιο κάτω, ότι με αύξηση του λόγου διαχωρισμού έχουμε μείωση της καθαρότητας του διηθήματος. Αντίθετα, η καθαρότητα βελτιώνεται με την αύξηση του παράγοντα διαχωρισμού ή της εκλεκτικότητας. Παρόμοια ευνοϊκή επίδραση έχει και η αύξηση της πτώσης πίεσης διαμέσου της μεμβράνης, ενώ μικραίνει η απαίτηση σε επιφάνεια μεμβράνης.

Κατά το σχεδιασμό διαχωριστήρων αερίων με μεμβράνες πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν τα εξής:

- πάγιο κόστος της μονάδας (συσκευασμένες μεμβράνες και πιεστικά δοχεία όπου θα τοποθετηθούν)
- πάγιο και λειτουργικό κόστος εξοπλισμού συμπίεσης (για τη συμπίεση της τροφοδοσίας, ανασυμπίεση του διηθήματος ή ανακύκλωση μέσα στο δίκτυο των μεμβρανών)
- πιθανές απώλειες πρώτης ύλης.

M4.2 Διαχωρισμοί διαλυμένων στερεών από υγρά με αντίστροφη ώσμωση

Στην αντίστροφη ώσμωση, ένας διαλύτης διαπερνά μια πυκνή ασύμμετρη πολυμερική μεμβράνη που δεν είναι διαπερατή από τη διαλυμένη ουσία. Συνήθως πρόκειται για νερό με διαλυμένα άλατα. Η αντίστροφη ώσμωση, όπως φανερώνει και το όνομα της μεθόδου, βασίζεται στην αναστροφή της κατεύθυνσης του φαινομένου της ώσμωσης ώστε αντί να επιφέρει ανάμιξη, να οδηγεί σε διαχωρισμό του διαλύτη από τα διαλυμένα στερεά. Αυτό γίνεται με την εφαρμογή υπερπίεσης που να υπεραντισταθμίζει την ωσμωτική πίεση ισορροπίας. Αυτό μπορεί να αντιστρέψει την κατεύθυνση της μεταφοράς του διαλύτη μέσω της μεμβράνης και να αρχίσει να μεταφέρεται από το πυκνό διάλυμα σε ένα πιο αραιό.

Η ροή μέσω της μεμβράνης στην αντίστροφη ώσμωση μπορεί να γραφεί ως:

$$N_i = \frac{P_{M,i}}{\delta_M} (\Delta P - \Delta \pi) \quad (\text{M-38})$$

όπου N_i είναι η γραμμομοριακή ροή του συστατικού ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου διαμέσου της μεμβράνης (αναφέρεται στο διήθημα), $P_{M,i}$ ο συντελεστής διαπερατότητας του συστατικού i , δ_M το πάχος της μεμβράνης ΔP η πτώση πίεσης διαμέσου της μεμβράνης και $\Delta \pi$ η διαφορά μεταξύ των ωσμωτικών πιέσεων των διαλυμάτων στις πλευρές της τροφοδοσίας και του διηθήματος. Όπως βλέπουμε, κινητήρια δύναμη είναι η διαφορά πίεσης – διαφορά ωσμωτικής πίεσης, αφού η ασκούμενη εξωτερική πίεση πρέπει να υπερνικήσει την ωσμωτική για να προκαλέσει την αναστροφή του φαινομένου.

Τυπικές τιμές της πτώσης πίεσης ΔP είναι 10 έως 50 bar, αν και μπορεί να φτάσει και τα 100. Για σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, η ωσμωτική πίεση υπολογίζεται προσεγγιστικά από την εξίσωση van't Hoff:

$$\pi = iRT \frac{N_S}{V} \quad (\text{M-39})$$

όπου π = ωσμωτική πίεση (bar)

i = αριθμός ιόντων που σχηματίζονται κατά την ηλεκτρολυτική διάσπαση του διαλυτού, π.χ. 2 για NaCl, 3 για BaCl₂ κλπ.

R = σταθερά των αερίων, 0.083145 bar m³ K⁻¹ kmol⁻¹.

T = απόλυτη θερμοκρασία, K,

N_s = αριθμός μορίων διαλυμένης ουσίας (kmol)

V = όγκος του καθαρού διαλύτη (m^3).

Η αντίστροφης ώσμωση συνήθως διεξάγεται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και η κύρια εφαρμογή της σήμερα, είναι η *αφαλάτωση* υφάλμυρου ή θαλασσινού νερού για την παραγωγή πόσιμου. Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν:

- αφυδάτωση / συμπύκνωση τροφίμων
- συμπύκνωση κυττάρων αίματος
- κατεργασία βιομηχανικών αποβλήτων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων
- κατεργασία υγρών από διεργασίες ηλεκτροαπόθεσης για λήψη μεταλλικών ιόντων στο συμπύκνωμα και νερού έκπλυσης στο διήθημα
- διαχωρισμό θειικών από απόβλητα χαρτοβιομηχανίας
- κατεργασία αποβλήτων από βαφεία
- κατεργασία αποβλήτων με ανόργανα άλατα κλπ

Η απομάκρυνση ιονικών συστατικών μπορεί να είναι πολύ αποτελεσματική με χρήση μεμβρανών και μία μόνη βαθμίδα μπορεί να έχει πάνω από 90% απόδοση ενώ πολυβάθμια επεξεργασία βελτιώνει το διαχωρισμό.

M4.3 Άλλοι διαχωρισμοί

Περνώντας από πυκνές μεμβράνες χωρίς πόρους σε μεμβράνες με όλο και μεγαλύτερους πόρους διακρίνουμε διάφορες κατηγορίες διαχωρισμών και διεργασίες κατάλληλες για την απομάκρυνση υλικών και σωματιδίων με όλο και μεγαλύτερα μεγέθη, από το μοριακό μέχρι μακροσκοπικές κλίμακες, οπότε πλέον μιλάμε για τη συνήθη διήθηση.

Έτσι, στη **νανοδιήθηση**, που είναι κάτι σαν “αδρή” αντίστροφη ώσμωση, απομακρύνουμε ιόντα βαρέων μετάλλων και μεγάλα μόρια, με τυπικές εφαρμογές στην αποσκλήρυνση του νερού, την προκατεργασία νερού πριν από ιοντοεναλλαγή, απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό, συμπύκνωση και αφαλάτωση τροφίμων. Η **υπερδιήθηση** (ultrafiltration – να μη συγχέεται με τον όρο hyperfiltration που είναι ένα άλλο όνομα για την αντίστροφη ώσμωση) διαχωρίζει σωματίδια διαστάσεων από 1 μέχρι 20 nm, μικροοργανισμούς και συστατικά με μοριακό βάρος από 1000 περίπου και πάνω. Εφαρμογές περιλαμβάνουν καθαρισμό χυμών, ανάκτηση εμβολίων και αντιβιοτικών από υπόστρωμα, διαχωρισμό νερού/πετρελαίου, απομάκρυνση χρωμάτων. Η **μικροδιήθηση** διαχωρίζει ετερογενή συστήματα κατακρατώντας σωματίδια από 50 nm και πάνω, όπως βακτηρίδια και λιπαρά, με εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων.

Στις τρεις παραπάνω κατηγορίες διαχωρισμού κινητήρια δύναμη είναι η διαφορά πίεσης η οποία κυμαίνεται από 5 ως 20 bar στη νανοδιήθηση, 1.5 ως 10 bar στην υπερδιήθηση και 0.5 ως 4 bar στη μικροδιήθηση. Επειδή οι πιέσεις είναι μικρές, συστήματα που αναπτύσσουν μεγάλη ωσμωτική πίεση μπορεί να μη διαχωρίζονται αποτελεσματικά. Αυτό είναι πιθανότερο να εκδηλωθεί στην υπερδιήθηση.

Εκτός από τις διαφορές πίεσης υπάρχουν και άλλες κινητήριες δυνάμεις σε διαχωρισμούς με μεμβράνες. Έτσι στο **διαχυτικό** και τον **ηλεκτροδιαχυτικό** διαχωρισμό (dialysis / electrodialysis), κινητήρια δύναμη είναι η διαφορά συγκέντρωσης διαμέσου της μεμβράνης. Αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό συστατικών με σημαντική διαφορά σε μέγεθος και εξ αυτού σε διαχυτότητα, ιδίως όταν είναι σε υδατικά συστήματα. Οι ρυθμοί είναι

πολύ πιο αργοί από τις προηγούμενες διαδικασίες. Όταν πρόκειται για ιονικά συστήματα, η μεταφορά ενισχύεται με τη βοήθεια ηλεκτρικού πεδίου και ιοντοεκλεκτικών μεμβρανών. Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν ανάκτηση καυστικού νατρίου, οξέων από μεταλλουργικές διεργασίες, καθαρισμό φαρμάκων και διαχωρισμό τροφίμων, ενώ σημαντική εφαρμογή αποτελεί και ο καθαρισμός του αίματος στο τεχνητό νεφρό. Η ηλεκτροδιαχυτική παραλλαγή της μεθόδου χρησιμεύει στην ανάκτηση μετάλλων από διαλύματα, ιόντων από οργανικά και οργανικών από άλατα αυτών κλπ.

Ιδιαίτερη περίπτωση τέλος, αποτελεί η λεγόμενη **διεξάτμιση** (pervaporation) που διαφέρει από τις άλλες διεργασίες επειδή η κατάσταση της φάσης στα ανάντη διαφέρει από αυτή στα κατόντη της μεμβράνης. Πράγματι, εδώ η διαφορά δυναμικού οφείλεται όχι τόσο στην άσκηση πίεσης από τη μία πλευρά όσο στη δημιουργία κενού από την άλλη, ώστε το εξερχόμενο ρεύμα να εξατμίζεται. Η τροφοδοσία είναι ένα υγρό μείγμα όπως αιθανόλη με νερό, υπό πίεση τόση ώστε να διατηρείται στην υγρή κατάσταση και η άλλη πλευρά διατηρείται σε πίεση κάτω από το σημείο δρόσου του μίγματος ώστε αυτό να είναι στην κατάσταση του ατμού. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει το διαχωρισμό μειγμάτων όπου το ένα συστατικό είναι σε πολύ μικρό ποσοστό, όπως αζεοτροπικά μείγματα, απόβλητα που περιέχουν πτητικά οργανικά (VOC) κλπ. Χρησιμοποιεί πυκνές πολυμερικές μεμβράνες ή, πιο πρόσφατα, ανόργανα νανοπορώδη μοριακά κόσκινα και διεξάγεται σε πολύ ήπιες συνθήκες ώστε να είναι κατάλληλη για διαχωρισμούς συστατικών που θα καταστρέφονταν αν τα αποστάζαμε.

M4.4 Προβλήματα και αντιμετώπισή τους

Σύνηθες πρόβλημα στις διεργασίες αντίστροφης ώσμωσης είναι η “**πόλωση**” των συγκεντρώσεων (concentration polarization) στα ανάντη. Ποσοτική έκφραση της πόλωσης συγκεντρώσεων είναι ο λόγος της επιφανειακής συγκέντρωσης διαλυτής ουσίας προς αυτή στον κύριο όγκο του ρευστού. Αν η άνοδος της συγκέντρωσης είναι της τάξης του 10% σε σχέση με τη συγκέντρωση στον κύριο όγκο του ρευστού στα ανάντη, τότε μπορούμε να την αγνοήσουμε. Σε υγρά συστήματα και δη σε κολλοειδή, μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερη και πρέπει να λαμβάνεται υπ’ όψιν στο σχεδιασμό γιατί προκαλεί διάχυση υλικού από τη μεμβράνη πίσω στον κύριο όγκο του υγρού. Ουσιαστικά, η ωσμωτική πίεση αυξάνεται αφού μεγαλώνει το πάχος του στρώματος και έτσι μικραίνει η κινητήρια δύναμη και άρα η ροή διαμέσου της μεμβράνης. Το πρόβλημα απαντά και σε άλλες διεργασίες, όπως η υπερδιήθηση όπου οδηγεί σε ένα κατώφλι πέρα από το οποίο η ροή γίνεται ανεξάρτητη από την επιβαλλόμενη πίεση.

Άλλο πρόβλημα, κοινό σε όλες τις παραπάνω διεργασίες, είναι η συσσώρευση ακαθαρσίας (fouling). Αυτό προλαμβάνεται με προκατεργασία του ρεύματος εισόδου με φίλτρα για την απομάκρυνση σωματιδίων. Για τις σπειροειδείς μεμβράνες πρέπει να απομακρύνονται σωματίδια άνω των 20 με 50 μm ενώ οι κοίλες ίνες πρέπει να καθαριστούν από οτιδήποτε μέχρι 5 μm μέγεθος. Επίσης, χρειάζεται τακτικός καθαρισμός. Αν η μεμβράνη έχει διαπερατό μηχανικό υπόστρωμα και από τις δύο όψεις, τότε μπορεί να γίνει πιο εύκολα καθαρισμός απλώς αντιστρέφοντας τη ροή. Όλες οι μεμβράνες απαιτούν καθαρισμό της τροφοδοσίας ώστε να απομακρυνθούν στερεά σωματίδια που μπορεί να έχουν μέχρι πάρα πολύ μικρές διαστάσεις. Ιδίως οι μεμβράνες που χρησιμεύουν στο διαχωρισμό υγρών χρειάζονται τακτικό, ακόμη και καθημερινό καθαρισμό. Αυτός γίνεται επί τόπου με αντιστροφή της ροής, με αποσύνδεση από το κύκλωμα παραγωγής και σύνδεση στο κύκλωμα καθαρισμού. Οι μεμβράνες καταστρέφονται εύκολα, από τους εξής παράγοντες:

- χημικά, από συστατικά της τροφοδοσίας,
- μηχανικά, κατά τον καθαρισμό,
- λόγω υψηλών θερμοκρασιών.

M5. Σχεδιασμός και λειτουργία διαχωριστήρων μεμβρανών

Η ροή J ορίζεται ανά μονάδα επιφάνειας και για δεδομένη ροή η συνολική διερχόμενη ποσότητα, δηλαδή η δυναμικότητα της μονάδας, είναι ανάλογη της επιφάνειας. Επομένως, το ζητούμενο στο σχεδιασμό μιας μονάδας διαχωρισμού μέσω μεμβράνης, συνήθως είναι να προσδιοριστεί η συνολική επιφάνεια αυτής.

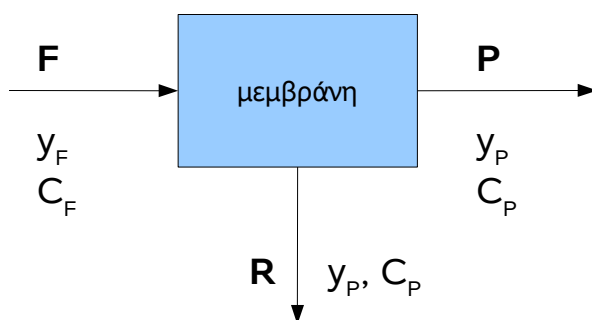
Οι κύριες παράμετροι που λαμβάνονται υπ' όψιν κατά το σχεδιασμό διαχωριστήρων με μεμβράνες, είναι:

- ροή (ογκομετρική, μαζική, μοριακή),
- διαπερατότητες,
- διαπερατοεκλεκτικότητα,
- αποκοπή ή κλάσμα διηθήματος επί της τροφοδοσίας, Θ .

Η ακριβής πρόβλεψη της διαπερατότητας με θεωρητικούς υπολογισμούς είναι δύσκολη και συνήθως χρησιμοποιούνται πειραματικές τιμές. Γενικά, η διαπερατότητα αυξάνεται με τη θερμοκρασία (εξίσωση M-35). Η διαπερατοεκλεκτικότητα για δύο συστατικά έχει οριστεί ως ο λόγος των συντελεστών διαπερατότητας των δύο αυτών συστατικών, εξίσωση M-19. Ας θεωρήσουμε μια μονοβάθμια διεργασία διαχωρισμού με μεμβράνη όπως στο σχήμα M-6. Υπάρχει ένα ρεύμα τροφοδοσίας με ογκομετρική παροχή F_F και σύσταση y_F , αν πρόκειται για αέριο, ή συγκέντρωση C_F , αν πρόκειται για υγρό. Παρόμοια, ορίζονται οι παροχές και συστάσεις/συγκεντρώσεις για το διήθημα (F_P) και το ρεύμα κατακράτησης (F_R). Μία σημαντική παράμετρος στην τεχνολογία μεμβρανών είναι ο **λόγος διαχωρισμού ή αποκοπής ή βαθμίδα αποκοπής** (stage cut) που ορίζεται από την έκφραση:

$$\Theta = \frac{F_P}{F_F} \quad (M-40)$$

Στην πράξη, ο λόγος διαχωρισμού είναι εξαρτημένη μεταβλητή, δηλαδή πρώτα ορίζουμε π.χ. τις απαιτήσεις σε ογκομετρική παροχή και σύσταση διηθήματος για δεδομένη σύσταση τροφοδοσίας και μετά προκύπτουν οι άλλες ποσότητες, όπως η απαραίτητη τροφοδοσία, η επιφάνεια μεμβράνης αν είναι γνωστή η διαπερατότητα και εκλεκτικότητα αυτής και ο λόγος διαχωρισμού. Πάντως, συνηθίζεται οι διάφορες παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη λειτουργία μιας μεμβράνης να δίνονται ως συνάρτηση του λόγου διαχωρισμού, Θ .



Σχήμα M-6: Τροφοδοσία, διήθημα και ρεύμα κατακράτησης σε διαχωριστήρα μεμβράνης.

Γι α να εκτελέσουμε υπολογισμούς για το σχεδιασμό ενός διαχωριστήρα μεμβράνης ξεκινάμε, όπως και με τις άλλες διεργασίες, από τα ισοζύγια. Έστω ότι έχουμε ένα δυαδικό μίγμα αερίων με σύσταση y_F ως προς το αέριο που θέλουμε να ανακτήσουμε. Τότε, το ισοζύγιο γράφεται

$$F_F = F_P + F_R \quad (\text{ολικό}) \quad (\text{M-41})$$

και

$$y_F F_F = y_P F_P + y_R F_R \quad (\text{M-42})$$

όπου F , P και R οι **ογκομετρικές** παροχές τροφοδοσίας, διηθήματος και υπολείμματος. Αν εισάγουμε το λόγο διαχωρισμού, τότε $P = \Theta F$ και με τη βοήθεια του ολικού ισοζυγίου, $R = (1 - \Theta) F$. Επομένως, το μερικό ισοζύγιο γράφεται

$$y_F = y_P \Theta + y_R (1 - \Theta) \quad (\text{M-43})$$

Παρόμοια, για υγρά οι εξισώσεις γίνονται:

$$C_F F_F = C_P F_P + C_R F_R \quad (\text{M-44})$$

και

$$C_F = C_P \Theta + C_R (1 - \Theta) \quad (\text{M-45})$$

Σημειώνουμε ότι διαχωρισμοί μπορεί να γίνουν και σε μίγματα με περισσότερα συστατικά, οπότε στα μερικά ισοζύγια απλώς αντικαθιστούμε το y με το y^i και το C με το C^i για να αναφερθούμε στο συστατικό i .

Μέχρι εδώ, η μόνη διαφορά από τις διεργασίες που έχουμε εξετάσει ως τώρα είναι ότι χρησιμοποιούμε (συνήθως) ογκομετρικές και όχι γραμμομοριακές παροχές, όπως έχει επικρατήσει. Πρέπει να βρούμε όμως πώς θα υπολογίσουμε την επιφάνεια της μεμβράνης για να επιτύχουμε κάποιο ζητούμενο διαχωρισμό. Προφανώς, αυτή η πληροφορία περιέχεται στη διερχόμενη ροή που είναι η γραμμομοριακή παροχή ανά μονάδα επιφάνειας. Επομένως, πρέπει να χρησιμοποιήσουμε την παραλλαγή της εξίσωσης M-2 που ταιριάζει στη συγκεκριμένη εφαρμογή (διαχωρισμό αερίων, αντίστροφη ώσμωση κλπ), όπως δίνεται στην προηγούμενη ενότητα κατά περίπτωση.

Ας πάρουμε την περίπτωση των αερίων. Αφού η παροχή F είναι ογκομετρική, θα πρέπει να διαιρέσουμε με το γραμμομοριακό όγκο για να τη μετατρέψουμε σε μοριακή ροή. Συνηθίζεται η προσέγγιση των κανονικών συνθηκών, όπου ο όγκος ενός kmol είναι 22.4 m^3 . Τότε, η γραμμομοριακή ροή του συστατικού i ανά μονάδα επιφάνειας που εμφανίζεται στις εξισώσεις διέλευσης, γράφεται ως $N = y_i P / 22.4 A$, όπου A η επιφάνεια της μεμβράνης. Για να εκτιμήσουμε τη μερική πίεση του συστατικού i στην πλευρά της τροφοδοσίας, μπορεί να γίνει η παραδοχή της πλήρους ανάμιξης. Τότε, η μερική πίεση είναι αυτή του υπολείμματος. Με κατάλληλο συνδυασμό της εξίσωσης M-37 όπου η γραμμομοριακή ροή γράφεται στην παραπάνω μορφή με ρητά εκφρασμένη την επιφάνεια και των ισοζυγίων μάζας, μπορούμε να υπολογίσουμε την επιφάνεια και άλλες άγνωστες ποσότητες, ανάλογα με τα δεδομένα του προβλήματος. Πρέπει να πούμε ότι η παραδοχή της πλήρους ανάμιξης υπερεκτιμά την επιφάνεια της μεμβράνης, παρόμοια όπως το μοντέλο CSTR ενός χημικού αντιδραστήρα δίνει μεγαλύτερο όγκο για δεδομένη μετατροπή από άλλα μοντέλα.

Στην περίπτωση της αντίστροφης ώσμωσης, θα έπρεπε να ξέρουμε κάποια πληροφορία όπως γραμμομοριακή πυκνότητα για να κάνουμε ένα χειρισμό όπως ο πιο πάνω και να μετατρέψουμε τις ογκομετρικές παροχές σε γραμμομοριακές. Αντίθετα, συχνά δίνεται η απόρριψη διαλυτών, δηλαδή ο λόγος της μεταβολής της συγκέντρωσης προς τη συγκέντρωση στην πλευρά της τροφοδοσίας. Αν θεωρήσουμε πλήρη ανάμιξη, τότε η απόρριψη διαλυτών δίνεται ως

$$SR = \frac{C_R - C_P}{C_R} \quad (M-46)$$

επειδή θεωρείται ότι η συγκέντρωση του υπολείμματος είναι και η συγκέντρωση που επικρατεί στην πλευρά της τροφοδοσίας (διαφορετικά, γράφουμε C_F αντί για C_R).

Τέλος, άλλες παραδοχές που γίνονται είναι ότι δεν υπάρχει πτώση πίεσης ή μεταβολή της συγκέντρωσης κοντά στη μεμβράνη (δηλαδή, συγκριτικά αμελητέα αντίσταση από το ρευστό) και ότι η εκλεκτικότητα και η πτώση πίεσης ή μεταβολή συγκέντρωσης διαμέσου της μεμβράνης είναι σταθερές.

Παράδειγμα M-1: διαχωρισμός δυαδικού μίγματος αερίων

Από μια διεργασία διαχωρισμού προέρχεται ένα μίγμα με σύσταση 70% mol υδρογόνο και μεθάνιο. Προτείνεται η ανάκτηση του υδρογόνου με μεμβράνη. Η γραμμομοριακή παροχή του μίγματος είναι 0.05 kmol s^{-1} . Η πίεση είναι 20 bar και η θερμοκρασία 30°C . Υποθέτουμε ότι το διήθημα θα έχει ατμοσφαιρική πίεση, ότι υπάρχει πλήρης ανάμειξη του αερίου σε κάθε πλευρά της μεμβράνης και ότι δεν υπάρχει πτώση πίεσης στην επιφάνεια της μεμβράνης. Η διαπερατότητα $P_{M,i}/\delta_M$ της μεμβράνης είναι 7.5×10^{-5} ως προς το υδρογόνο και 3.0×10^{-7} ως προς το μεθάνιο, σε $\text{m}^3 \text{ STP m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.

Υποθέτουμε επίσης, ότι 1 kmol αερίου καταλαμβάνει 22.4 m^3 σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (STP). Για λόγο διαχωρισμού Θ από 0.1 ως 0.9 να υπολογιστεί η καθαρότητα του υδρογόνου στο διήθημα, η επιφάνεια της μεμβράνης και το ποσοστό ανάκτησης υδρογόνου για μονοβάθμιο διαχωριστήρα.

Λύση: Για να βρούμε την επιφάνεια, θα ξεκινήσουμε από την εξίσωση της γραμμομοριακής παροχής που θα εκφράσουμε συναρτήσει της ογκομετρικής παροχής και της ζητούμενης επιφάνειας, όπως είπαμε πιο πάνω. Αν υποτεθεί πλήρης ανάμειξη, τότε στην πλευρά της υψηλής πίεσης (τροφοδοσίας), το μοριακό κλάσμα ισούται με αυτό του υπολείμματος. Επειδή υποθέσαμε ότι πτώση πίεσης υπάρχει μόνο διαμέσου της μεμβράνης και όχι στην επιφάνειά της, μπορούμε να γράψουμε την εξίσωση της ροής για το συστατικό A του μίγματος (όποιο κι αν επιλέξουμε) ως:

$$\frac{F_P y_{P,A}}{22.4 A_M} = \frac{P_{M,A}}{22.4 \delta_M} (P_F y_{R,A} - P_P y_{P,A}) \quad (M-47)$$

όπου F_P = ογκομετρική παροχή του διηθήματος ($\text{m}^3 \text{ STP s}^{-1}$)

A_M = επιφάνεια της μεμβράνης (m^2)

$P_{M,A}$ = συντελεστής διαπερατότητας της μεμβράνης για το συστατικό A ($\text{m}^3 \text{ m s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$)

δ_M = πάχος της μεμβράνης

P_F = πίεση τροφοδοσίας (bar)

P_P = πίεση διηθήματος (bar)

$y_{P,A}$ = μοριακό κλάσμα του συστατικού A στο διήθημα

$y_{R,A}$ = μοριακό κλάσμα του συστατικού A στο υπόλειμμα

Παρατηρείστε ότι διαιρέσαμε και το συντελεστή διαπερατότητας με 22.4 επειδή η διαπερατότητα δίνεται σε όγκο ανά μονάδα πίεσης, επιφάνειας και χρόνου. Ακόμη, εδώ η τροφοδοσία μας δίνεται ήδη σε γραμμομοριακές μονάδες οπότε δε χρειαζόταν μετατροπή, απλά σημειώνουμε ότι αν την εκφράσουμε σαν ογκομετρική παροχή που θέλει διαίρεση με 22.4, αυτή είναι $F_F = 0.05 \times 2.4 = 1.12 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Επίσης, στη διαφορά πίεσης, η μερική πίεση από την πλευρά της τροφοδοσίας εκφράζεται με το μοριακό κλάσμα του υπολείμματος, λόγω της πλήρους

ανάμειξης, όπως είπαμε.

Παρόμοια, θα γράψουμε και για το συστατικό Β

$$\frac{F_P y_{P,B}}{22.4 A_M} = \frac{P_{M,B}}{22.4 \delta_M} (P_F y_{R,B} - P_P y_{P,B}) \quad (M-48)$$

το οποίο, επειδή έχουμε δυαδικό μίγμα, γράφεται συναρτήσει των συστάσεων του Α, ως εξής:

$$\frac{F_P (1 - y_{P,A})}{22.4 A_M} = \frac{P_{M,B}}{22.4 \delta_M} (P_F (1 - y_{R,A}) - P_P (1 - y_{P,A})) \quad (M-49)$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις θα μπορούσαμε να βρούμε την επιφάνεια αν γνωρίζαμε τις συστάσεις στο διήθημα και το υπόλειμμα. Η σύσταση στο υπόλειμμα μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει αυτής του διηθήματος μέσω του μερικού ισοζυγίου και για δεδομένο λόγο διαχωρισμού. Τότε, αν διαιρέσουμε κατά μέλη τις εξισώσεις της ροής για κάθε συστατικό, απαλείφεται η επιφάνεια και μένει μια εξίσωση με έναν άγνωστο, τη σύσταση διηθήματος. Πράγματι, η διαίρεση κατά μέλη θα δώσει

$$\frac{y_{P,A}}{1 - y_{P,A}} = \alpha \frac{y_{R,A} - \beta y_{P,A}}{1 - y_{R,A} - \beta (1 - y_{P,A})} \quad (M-50)$$

όπου $\alpha = P_{M,A}/P_{M,B}$ και $\beta = P_P/P_F$.

Από το μερικό ισοζύγιο συναρτήσει του λόγου διαχωρισμού Θ , εξ. M-43, θα πάρουμε

$$y_{R,A} = \frac{y_{F,A} - \Theta y_{P,A}}{1 - \Theta} \quad (M-51)$$

Αν αντικαταστήσουμε αυτή την έκφραση στην προηγούμενη εξίσωση και κάνουμε πράξεις, θα πάρουμε τελικά μια δευτεροβάθμια εξίσωση:

$$a_2 y_{P,A}^2 + a_1 y_{P,A} + a_0 = 0 \quad (M-52)$$

όπου $\alpha_0 = -\alpha y_{F,A}$

$$a_1 = 1 - (1 - \alpha)(\Theta + y_{F,A}) - \beta(1 - \Theta)(1 - \alpha)$$

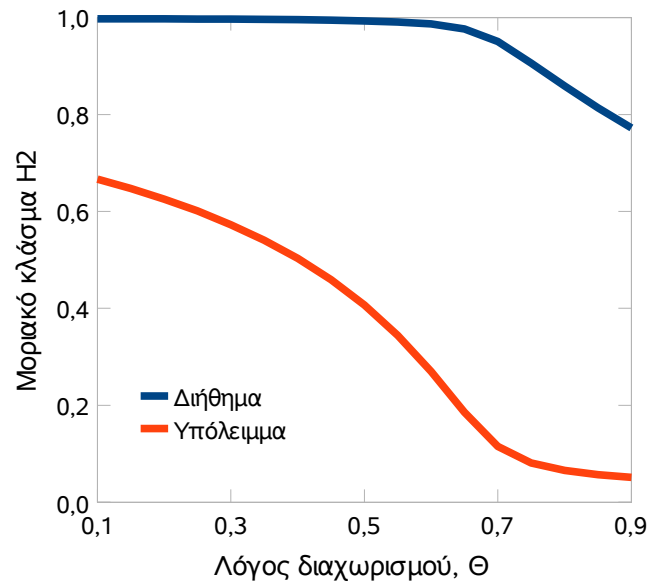
$$a_2 = \Theta(1 - \alpha) + \beta(1 - \Theta)(1 - \alpha)$$

Αυτή εύκολα λύνεται για διάφορες τιμές του λόγου διαχωρισμού Θ , για να δώσει τη σύσταση $y_{P,A}$ όπου Α θεωρούμε εν προκειμένω το υδρογόνο. Με δεδομένο το λόγο διαχωρισμού και τη σύσταση στο διήθημα, εύκολα βρίσκουμε και τη σύσταση στο υπόλειμμα, όπως δείξαμε προηγουμένως. Έχει ενδιαφέρον να δούμε τη μεταβολή τους σε σχέση με το λόγο διαχωρισμού. Οι υπολογιζόμενες συστάσεις φαίνονται στο σχήμα M-7 όπου παρατηρούμε ότι για λόγο διαχωρισμού μέχρι και 0.5 περίπου, η καθαρότητα του διηθήματος είναι πάνω από 99%. Μετά, η αύξηση του διηθήματος σε βάρος του υπολείμματος οδηγεί σε μικρότερη καθαρότητα για το ίδιο το διήθημα. Αλλά και το ίδιο το υπόλειμμα, για μικρά Θ είναι πλουσιότερο σε υδρογόνο απ' ό,τι για μεγάλα. Αυτό μας λέει το εξής: ναι μεν, παίρνουμε πλούσιο προϊόν για $\Theta < 0.5$, αλλά δεν έχουμε ανακτήσει όλο το υδρογόνο αφού μεγάλο μέρος του βρίσκεται στο υπόλειμμα το οποίο μάλιστα υπερτερεί ποσοτικά για αυτές τις τιμές του λόγου διαχωρισμού.

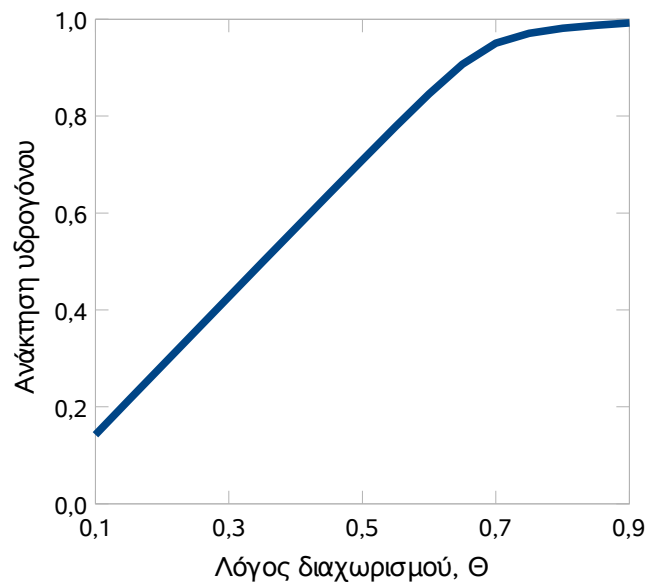
Από τα παραπάνω φαίνεται ότι έχει ενδιαφέρον να υπολογίσουμε και τι ποσοστό του υδρογόνου έχουμε καταφέρει να ανακτήσουμε (όπως ήταν και ο σκοπός της διεργασίας). Πάμε λοιπόν, να βρούμε το ποσοστό ανάκτησης, πριν περάσουμε και στον υπολογισμό της επιφάνειας της μεμβράνης. Αυτό υπολογίζεται ως

$$R = \frac{F_P y_{P,A}}{F_F y_{F,A}} = \Theta \frac{y_{P,A}}{y_{F,A}} \quad (\text{M-53})$$

Το αποτέλεσμα φαίνεται στο σχήμα M-8.



Σχήμα M-7: Καθαρότητα διηθήματος σε συνάρτηση με το λόγο διαχωρισμού Θ .



Σχήμα M-8: Ανάκτηση υδρογόνου σε συνάρτηση με το λόγο διαχωρισμού Θ .

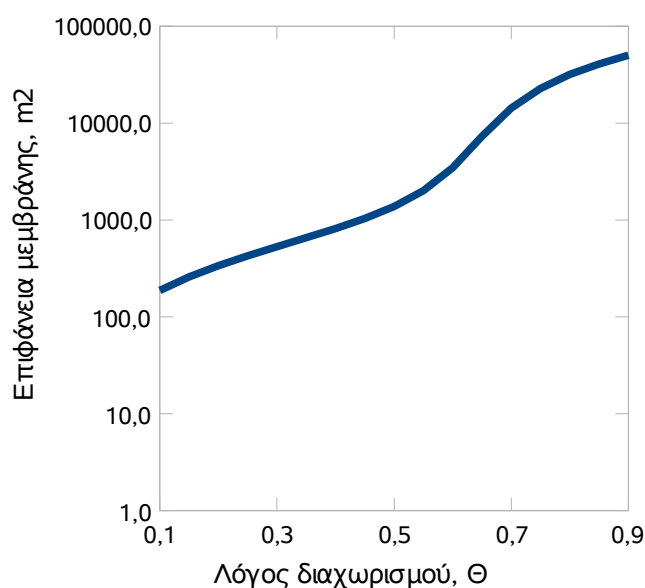
Όπως βλέπουμε, η ανάκτηση αυξάνει σχεδόν γραμμικά μέχρι τιμές του Θ περίπου 0.7 και μετά τείνει πιο αργά στη μονάδα. Σε συνδυασμό με το προηγούμενο σχήμα καταλαβαίνουμε ότι αν μας ενδιαφέρει περισσότερο η καθαρότητα του προϊόντος θα κινηθούμε σε χαμηλότερες τιμές του λόγου διαχωρισμού ενώ αν επιζητούμε όσο το δυνατό μεγαλύτερη ανάκτηση θα χρειαστούν μεγαλύτερες τιμές του Θ , αλλά με το κόστος ότι θα πάρουμε και κάποια ποσότητα μεθανίου. Πώς όμως, μπορούμε να πετύχουμε αυτό το λόγο διαχωρισμού; Και με τι κόστος συνδέεται αυτός: Για δεδομένη παροχή και σύσταση μίγματος τροφοδοσίας και δεδομένο πάχος μεμβράνης, το μόνο που μπορούμε να επηρεάσουμε, είναι η επιφάνεια της μεμβράνης που με τη σειρά της θα

μεταβάλλει και τη ροή ανά μονάδα επιφάνειας. Πάμε λοιπόν, να βρούμε και την τελευταία αυτή ποσότητα που είναι και το κύριο αντικείμενο του σχεδιασμού του διαχωριστήρα.

Από τη στιγμή που ξέρουμε τη σύσταση του διηθήματος και μπορούμε να εκφράσουμε και αυτή του υπολείμματος σε συνάρτηση με την πρώτη, η επιφάνεια βρίσκεται εύκολα λύνοντας ως προς αυτή μια από τις εξισώσεις ροής που εκφράσαμε μετατρέποντας την ογκομετρική σε γραμμομοριακή παροχή. Σημειώνουμε επίσης, ότι η παροχή σε αυτές τις εξισώσεις είναι αυτή του υπολείμματος οπότε την εκφράζουμε με βάση την παροχή τροφοδοσίας που μας δίνεται: $F_P = F_F$ Θ και τότε η επιφάνεια δίνεται από:

$$A = \frac{\delta_M}{P_{M,A}} \frac{\Theta F_F y_{P,A}}{P_F y_{R,A} - P_P y_{P,A}} \quad (\text{M-54})$$

Το αποτέλεσμα φαίνεται στο επόμενο σχήμα.



Σχήμα M-9: Επιφάνεια μεμβράνης σε συνάρτηση με το λόγο διαχωρισμού Θ .

Βρίσκουμε ότι η επιφάνεια αυξάνεται απότομα σε πολύ μεγάλες τιμές για λόγο διαχωρισμού πάνω από 0.5, γι' αυτό και σχεδιάζουμε τη μεταβολή της σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα. Για λόγους διαχωρισμού κάτω από 0.5, η επιφάνεια κυμαίνεται από 100 ως 1000 περίπου τετραγωνικά μέτρα. Για να πάρουμε μεγαλύτερο λόγο διαχωρισμού θα χρειαστεί πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια μεμβράνης, μέχρι 40000 τετραγωνικά, όταν $\Theta = 0.9$.

Το συμπέρασμα είναι ότι για δεδομένη παροχή και σύσταση εισόδου, αν θέλουμε να πετύχουμε μεγαλύτερη ανάκτηση θα χρειαστούμε πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια μεμβράνης. Αυτό θα είναι σε βάρος της καθαρότητας καθώς θα αυξάνεται ο λόγος διαχωρισμού που σημαίνει ότι πρακτικά μεγαλύτερο μέρος του μίγματος, άρα ποσοστό και από το βαρύτερο αέριο θα κατευθύνεται προς το διήθημα. Αν χρησιμοποιήσουμε μικρότερη μεμβράνη, θα πάρουμε υψηλής καθαρότητας προϊόν αλλά θα χάσουμε σημαντικό ποσοστό του ανακτώμενου αερίου. Για την ενδιάμεση τιμή των 1000 τετραγωνικών μέτρων επιφάνειας μεμβράνης, έχουμε ανάκτηση περίπου 70% και περιεκτικότητα 99.3% επομένως αυτή ίσως είναι μια καλή επιλογή που συμβιβάζει και τις δύο απαιτήσεις (καθαρότητα και ανάκτηση).

Πάντως, πρέπει να τονίσουμε ότι η παραδοχή της πλήρους ανάμειξης τείνει να υπερεκτιμά την επιφάνεια της μεμβράνης. Η εγκάρσια ροή πρέπει να είναι πιο ρεαλιστική υπόθεση συνήθως. Αυτό σημαίνει ότι και για μικρότερες και άρα, οικονομικότερες μεμβράνες, θα έχουμε αρκετά

καλή απόδοση στη διεργασία. Όμως, η επίλυση του μοντέλου για εγκάρσια ροή είναι πιο δύσκολη και απαιτεί τη διαίρεση της μεμβράνης σε διαφορετικά τμήματα για τα οποία το υπόλειμμα του ενός είναι τροφοδοσία του επόμενου και υποτίθεται πλήρης ανάμειξη για το καθένα χωριστά.

Παράδειγμα M-2: αφαλάτωση υφάλμυρου νερού με τη μέθοδο της αντίστροφης ώσμωσης

Το πρόβλημα με την αφαλάτωση τίθεται με διαφορετικό τρόπο: εδώ θέλουμε να πάρουμε συγκεκριμένη ποσότητα διηθήματος με συγκεκριμένη σύσταση, πιθανά επειδή θα το χρησιμοποιήσουμε ως πόσιμο νερό ή ως κατάλληλο για είσοδο σε κάποια διεργασία όπου δεν πρέπει να αποτίθενται άλατα. Στο πρόβλημα που θα δούμε ζητείται αφαίρεση χλωριούχου νατρίου από νερό για να παράγουμε $45 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ νερό με συγκέντρωση κάτω από 250 ppm NaCl. Η αρχική συγκέντρωση της τροφοδοσίας είναι 5000 ppm. Πρόκειται για το λεγόμενο υφάλμυρο νερό (brackish water) και πιθανά προέρχεται από γεώτρηση κοντά στη θάλασσα. Συγκριτικά, το θαλασσινό νερό έχει συγκέντρωση περί τα 35000ppm.

Για το διαχωρισμό διατίθεται μεμβράνη για την οποία έχουν αναφερθεί τα εξής δοκιμαστικά αποτελέσματα:

Συγκέντρωση τροφοδοσίας	2000 ppm NaCl
Πτώση πίεσης	16 bar
Θερμοκρασία	25 °C
Απόρριψη διαλυτών, SR	99%
Ροή	$10.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Κάνουμε τις εξής παραδοχές:

- Πλήρης ανάμειξη στις πλευρές τροφοδοσίας και διηθήματος
- Σταθερή απόρριψη διαλυτών για διάφορες τροφοδοσίες
- Όχι πτώση πίεσης στην επιφάνεια της μεμβράνης
- Οι συνθήκες των δοκιμών ήταν τέτοιες ώστε ο λόγος διαχωρισμού του ανακτώμενου νερού ήταν αρκετά χαμηλός ώστε η συγκέντρωση του συμπυκνώματος να είναι πρακτικά ίση με τη συγκέντρωση της τροφοδοσίας.
- Οι συγκεντρώσεις των διαλυτών είναι μέσα στα όρια ισχύος της εξίσωσης Van't Hoff για την ωσμωτική πίεση ($R = 0.083145 \text{ bar m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ kmol}^{-1}$)
- Η πυκνότητα όλων των διαλυμάτων είναι 997 kg m^{-3} .

Το μοριακό βάρος του χλωριούχου νατρίου είναι 58.5. Αν η πτώση πίεσης διαμέσου της μεμβράνης είναι 40 bar, ζητούνται: οι συγκεντρώσεις του διηθήματος και του συμπυκνώματος και η επιφάνεια της μεμβράνης, για λόγους διαχωρισμού από 0.1 μέχρι 0.5.

Λύση: Πρώτα, θα χρησιμοποιήσουμε τα δοκιμαστικά δεδομένα για να υπολογίσουμε τις ποσότητες που θα μας χρειαστούν στη συνέχεια (διαπερατότητα κλπ). Θα υπολογίσουμε την ωσμωτική πίεση σε κάθε πλευρά της μεμβράνης, ώστε να υπολογίσουμε την κινητήρια δύναμη. Η συγκέντρωση στην πλευρά της τροφοδοσίας, λόγω πλήρους ανάμειξης, θα είναι αυτή του συμπυκνώματος αλλά αυτή είπαμε ότι θα είναι προσεγγιστικά ίση με της τροφοδοσίας, οπότε

$$C_R = 2000 \text{ ppm} = 0.002 \text{ kg άλατος} / \text{kg διαλύματος} = 0.002 \text{ kg άλατος} / 0.998 \text{ kg διαλύτη}.$$

επομένως

$$N_R / V_R = (0.002 / 0.998) \times 997 \times (1/58.5) = 0.0342 \text{ kmol άλατος} / \text{m}^3 \text{ διαλύτη}.$$

$$\pi_R = iRTN_R/V_R = 2 \times 0.083145 \times 298 \times 0.342 = 1.69 \text{ bar.}$$

Παρόμοια, για την πλευρά του διηθήματος βρίσκουμε $\pi_P = 0.0169 \text{ bar}$, επομένως

$$\Delta\pi = 1.69 - 0.0169 = 1.68 \text{ bar}$$

Τότε, η μέση διαπερατότητα βρίσκεται εύκολα από την εξίσωση της ροής ως ίση με

$$P_M = 10.7 \times 10^{-6} / (16 - 1.68) = 7.47 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Τώρα, αυτή την τιμή θα την εισάγουμε στη σχέση

$$F_P = Q_P / A = P_M (\Delta P - \Delta\pi) \quad (\text{M-55})$$

για να υπολογίσουμε την επιφάνεια της μεμβράνης. Στις πραγματικές συνθήκες, η πτώση πίεσης ΔP δίνεται ίση με 40 bar και η διαπερατότητα υπολογίστηκε, επομένως απομένει η διαφορά της ωσμωτικής πίεσης. Αυτή εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Η συγκέντρωση στην πλευρά του διηθήματος δεν πρέπει να ξεπερνά τα 250 ppm και η συγκέντρωση στην πλευρά της τροφοδοσίας θα είναι αυτή του συμπυκνώματος λόγω πλήρους ανάμειξης. Για να τις βρούμε, θα χρησιμοποιήσουμε την απόρριψη διαλυτών και το λόγο διαχωρισμού. Συνδυάζοντας την

$$SR = \frac{C_R - C_P}{C_R} \quad (\text{M-46})$$

με την

$$C_F = C_P \Theta + C_R (1 - \Theta) \quad (\text{M-45})$$

βρίσκουμε

$$C_R = \frac{C_F}{1 - \Theta \times SR} \quad \text{και} \quad C_P = \frac{C_F (1 - SR)}{1 - \Theta \times SR} \quad (\text{M-56})$$

όπου $SR = 0.99$.

Θέλουμε $C_P < 250 \text{ ppm}$ επομένως με την παραπάνω σχέση εύκολα βρίσκουμε ότι $\Theta < 0.8080$. Αυτό μας καλύπτει αφού θα περιοριστούμε σε τιμές του λόγου διαχωρισμού κάτω από 0.5 ώστε να είμαστε στην περιοχή ισχύος των προσεγγίσεων που έχουμε κάνει.

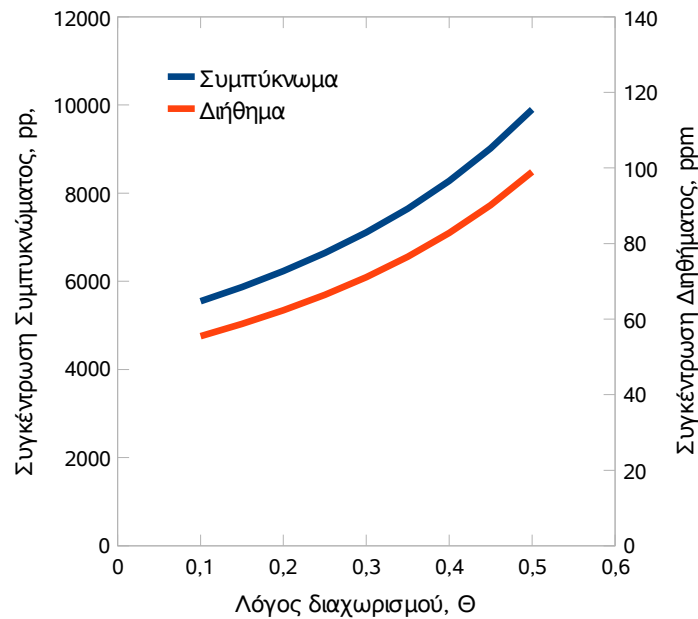
Από τις παραπάνω εκφράσεις, οι συγκεντρώσεις υπολογίζονται σε ppm συναρτήσει του λόγου διαχωρισμού Θ και μετατρέπονται σε kmol/m^3 με τον τρόπο που χρησιμοποιήσαμε πιο πάνω για τα δοκιμαστικά δεδομένα. Από αυτές βρίσκουμε και την ωσμωτική πίεση σε κάθε πλευρά της μεμβράνης.

Η απαιτούμενη ογκομετρική παροχή του διηθήματος δίνεται και είναι ίση με $45 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} = 0.0125 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

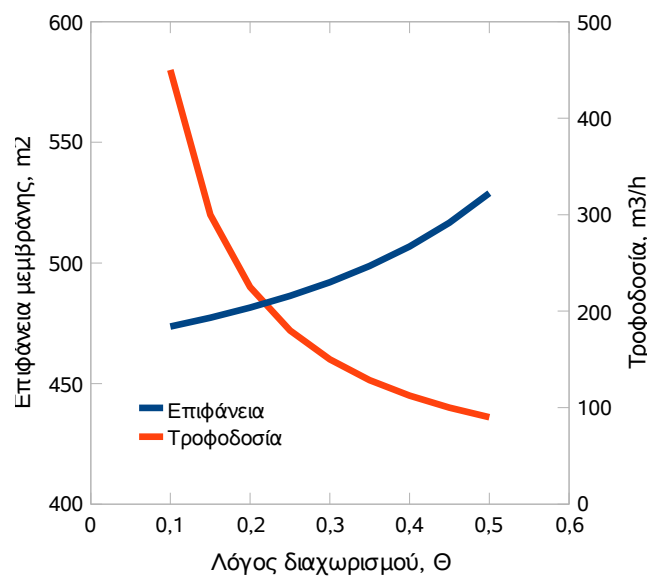
Από αυτά τα δεδομένα μπορούμε να υπολογίσουμε την επιφάνεια της μεμβράνης για διάφορους λόγους διαχωρισμού. Ενδιαφέρον έχει δε, να υπολογίσουμε και την παροχή τροφοδοσίας που είναι απλά $F_F = F_P / \Theta$. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στα επόμενα σχήματα.

Επειδή από τον ορισμό της απόρριψης διαλυμένης ουσίας, εύκολα βρίσκουμε ότι $C_P / C_F = 1 - SR$ έπεται ότι ο λόγος των συγκεντρώσεων στην προκειμένη περίπτωση θα είναι 1 : 100, όπως και βρίσκουμε. Από την άλλη βλέπουμε ότι η επιφάνεια δεν έχει τόσο δραματικές μεταβολές όσο στο προηγούμενο παράδειγμα. Γενικά, με την αύξηση της επιφάνειας παρατηρούμε αύξηση του λόγου διαχωρισμού και των συγκεντρώσεων στο συμπύκνωμα όσο και στο διήθημα. Για να πάρουμε χαμηλότερη συγκέντρωση στο διήθημα πρέπει να συμβιβαστούμε με μικρότερο λόγο διαχωρισμού, δηλαδή μεγαλύτερη απώλεια νερού. Πάντως, όλες οι συγκεντρώσεις διηθήματος

που βρήκαμε είναι σημαντικά κάτω από το όριο των 250 ppm που είχαμε θέσει, συνεπώς μπορούμε να επιδιώξουμε σημαντική αύξηση της παροχής καθαρού νερού με μικρή μόνο αύξηση της επιφάνειας της μεμβράνης (όχι πάνω από 20%).



Σχήμα M-10: Συγκεντρώσεις συμπυκνώματος και διηθήματος σε ppm



Σχήμα M-11 Επιφάνεια μεμβράνης και ογκομετρική παροχή τροφοδοσίας

Και πάλι, η παραδοχή της τέλει μείξης δεν είναι ρεαλιστική. Ιδιαίτερα σε υψηλές συγκεντρώσεις όπως αυτές του θαλασσινού νερού, δεν ισχύει αλλά θα έπρεπε να θεωρήσουμε εγκάρσια ροή. Για να υπολογίσουμε τον όγκο του δοχείου όπου θα τοποθετηθεί η μεμβράνη, τυπικές τιμές είναι $800 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ για σπειροειδείς μεμβράνες και $6000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ για κοίλες ίνες.

Βιβλιογραφία

- Paul, D. R., Yampolskii, Yu. P., Eds. *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press: Boca Raton, FL, **1994**.
- Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, **1991**
- Scott, K., Hughes, R. *Industrial Membrane Separation Technology*, Chapman & Hall, **1996**
- Baker, R.W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 1393
- Koros, W. J., Ma, Y. H., Simidzu, T. *J. Memb. Sci.* **1996**, *120*, 149.
- Bitter, J. G. A. *Transport Mechanisms in Membrane Separation Processes*, Plenum Press, New York, **1991**
- Ho, W. S. W., Sirkar, K. K. Eds., *Membrane Handbook*, van Nostrand Reinhold, New York, **1992**.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., de Azevedo, E. G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice Hall PTR, **1999**
- Loeb, S., Sourirajan, S., *Adv. Chem. Ser.*, **1962**, *38*, 117.
- Smith, R. *Chemical Process Design and Integration*, John Wiley & Sons, Ltd, **2005**
- Σημειώσεις από τα σεμιναριακά μαθήματα του Δρος Ι. Πετρόπουλου, Ινστιτούτο Φυσικοχημείας, ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”, Αθήνα, **2000**