

# Uklanjanje plinovitih onečišćujućih tvari - membranska separacija

- omogućava separaciju gotovo svih org. onečišćenja i nekih plinova
- prikladna za obradu *malog volumena otpadnih plinova s rel. velikom koncentracijom organskih spojeva (od 0,05% do 20%)*
- rezultat procesa: *permeat* – koncentrirana struja VOC-a

## Obrada permeata:

- *postupkom adsorpcije* (regeneracijom se postiže uporaba otapala)
- *postupkom kondenzacije*; ili
- *spaljivanjem* (u cilju potpune razgradnje ostatka koji nema ponovnu uporabnu vrijednost)

# Membranska separacija

- prva komercijalna primjena 1990.; relativno nova tehnologija  $\Rightarrow$  malo iskustva vezanih uz primjenu u ind. uvjetima
- zasniva se na primjeni **selektivnih membrana**: organske pare imaju znatno veću brzinu permeacije od kisika, dušika, vodika ili  $\text{CO}_2$  (10-100 puta)
- **pokretačka sila** na kojoj se zasniva separacija je **razlika tlaka** kroz membranu (na suprotnim krajevima membrane); proces koristi ili ***vakuum pumpu na strani permeata membranskog modula ili kompresor prije membranskog modula***
- rezultat je koncentriranje VOC (koncentracija VOC na izlazu iz membranskog modula može biti 5-50 puta veća od one na ulazu)  $\Rightarrow$  ***kombinacija s kondenzatorom***
- uklonjeni spojevi iz membranskog separacijskog procesa se obično recikliraju (nakon primjene odgovarajuće metode za oporabu VOC) i ***uglavnom ne dolazi do nastajanja ostatka kao rezultat primjene procesa***
- ukoliko dolazi do dodatnih emisija  $\Rightarrow$  otpuštaju se u atmosferu preko dimnjaka ili se odvođe na naknadnu obradu (adsorpcija ili spaljivanje)

# U kojim slučajevima se primjenjuje membranska separacija plinova?

- za uklanjanje VOC koji se ne mogu učinkovito ukloniti postupcima adsorpcije i kondenzacije (npr. za obradu otpadnih plinova koji sadrže umjerenu do vrlo visoku koncentraciju VOC: 0,1 do 99 % VOC)
- u novije vrijeme sve više se primjenjuje za uklanjanje halogenih otapala i skupih otapala
- najčešće za oporabu para otapala ili para goriva (npr. benzin) iz otpadnog plina u: kemijskoj industriji, petrokemijskoj industriji, farmaceutskoj industriji, rafinerijama i dr. industrijama
- membranska separacija nije pogodna za obradu pri vrlo velikim protocima plinskih smjesa ili za obradu otpadnih plinova s malim koncentracijama VOC

## *Popis uobičajenih VOC-a za koje se može koristiti membranska tehnologija*

- acetaldehid
- aceton
- acetonitril
- benzen
- butan
- $\text{CCl}_4$
- CFC-11, CFC-13, CFC-113, HCFC-125
- kloroform
- etilendiklorid
- etilen oksid
- heksan
- metanol
- metilbromid
- metilizobutil keton
- PFC
- propilen oksid
- stiren
- toluen
- trikloroetilen
- vinilklorid
- ksileni

*Ključni parametri za učinkovito provođenje procesa membranske separacije:*

- **permeabilnost otapala** u emitiranoj plinskoj struji (ili fluks otapala kroz membranu); permeabilnost se odnosi na *difuzivnost i topljivost odgovarajuće komponente*
- **stupanj separacije**  $\Rightarrow$  odnosi se na relativnu permeabilnost otapala i plina (stupanj koncentriranja koji membrana može postići)

## **Membranski separacijski sustav sastoji se od:**

- membranskog modula,
- kompresora (ili vakuum pumpe),
- procesne jedinice za oporabu (kondenzator, adsorber i sl.),
- ispuha i cjevovoda
- procesnih jedinica za daljnju obradu

# Membrane za separaciju i pročišćavanje plinova

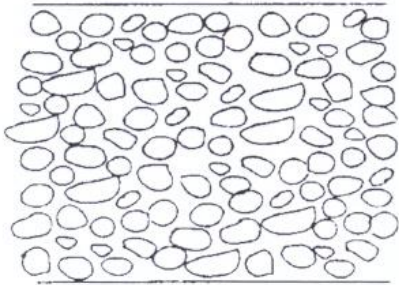
- **kompozitna struktura membrana**
  - ⇒ sastoje se *od sloja mikroporoznog nosača* koji osigurava zadovoljavajuće mehaničke značajke te *od ultra-tankog selektivnog sloja* odgovornog za separaciju (npr. polidimetil siloksan (PMDS)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – za uklanjanje VOC-a iz zraka)
- ugrađuju se u module različitih izvedbi i oblika (ploče, spirale, cijevi, monoliti)

## Selektivnost membrana je rezultat:

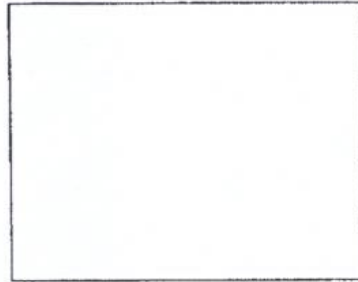
- veličine i oblika
- elektrostatskog naboja na površini
- difuzivnosti komponenata
- fizičko-kemijskih međudjelovanja
- hlapljivosti
- polarnosti/topljivosti

# Struktura i morfologija membrana

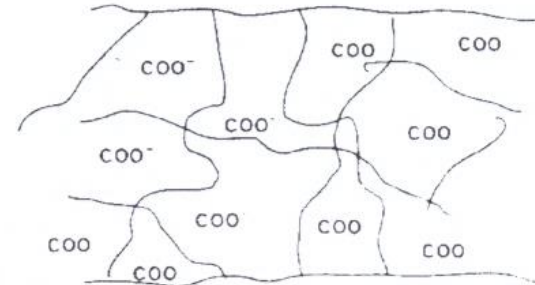
izotropne mikroporozne membrane



neporozne guste membrane

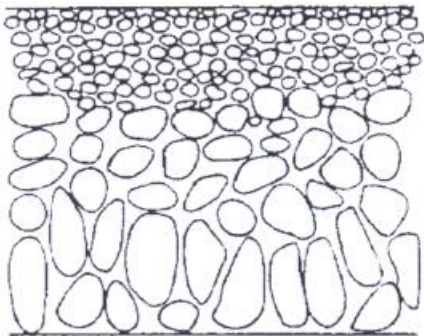


električki nabijene membrane

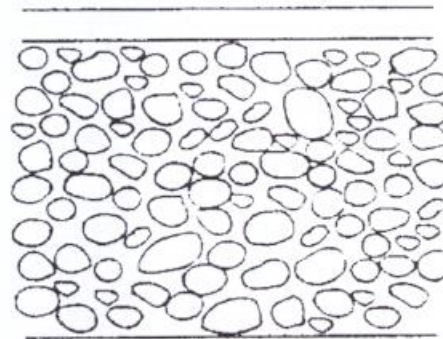


simetrične  
asimetrične

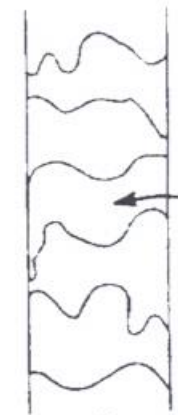
asimetrične membrane



Loeb-Sourirajan  
asimetrične membrane



kompozitne asimetrične  
membrane s tankim filmom



pore  
ispunjene  
kapljevino

polimerna  
matrica

## Materijali za izvedbu membrane

- polimeri
- metali
- mikroporozni materijali ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, borosilikatno staklo i dr.)
- zeoliti
- gusta keramika (perovskiti)

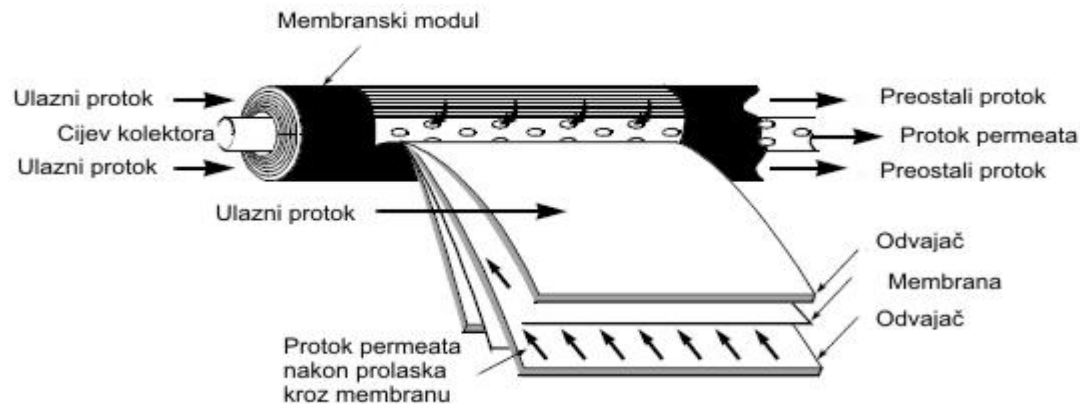
## Oblici membranskih modula

- ploče
- spirale
- cijevi
- monoliti

## Stabilnost membranskog modula

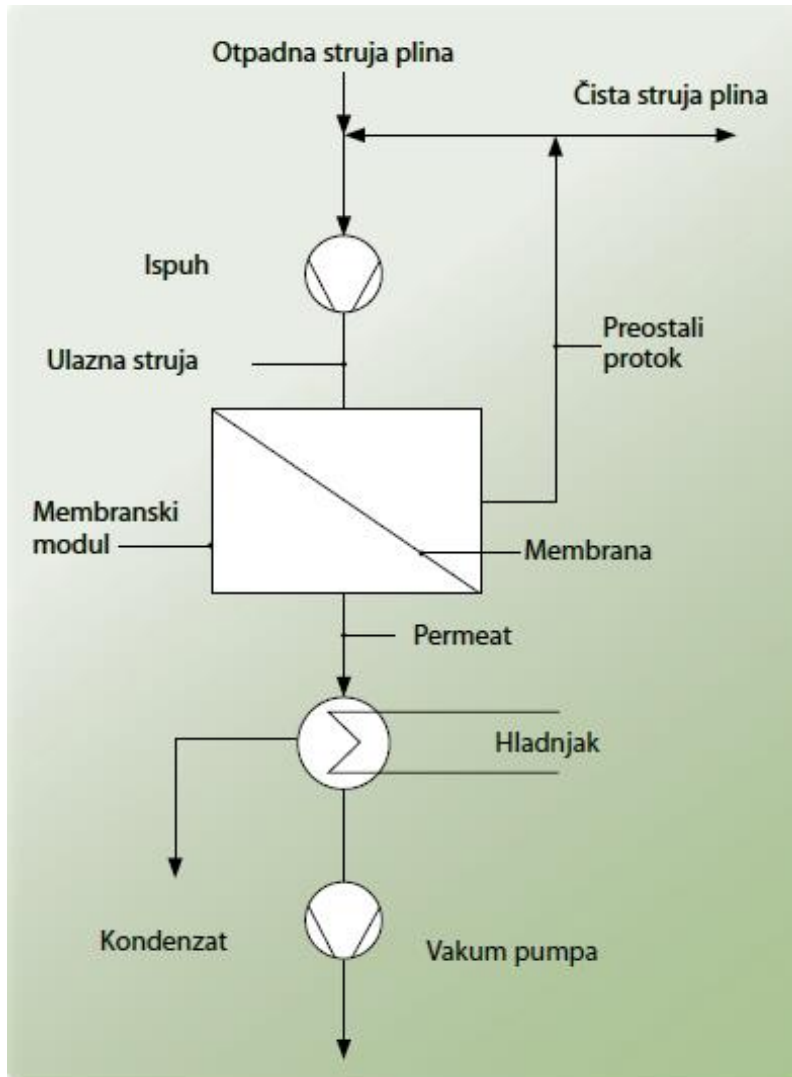
- tlak
- temperatura
- kemijski sastav (HC, voda, itd.)

# Membrane za separaciju plinova



- otpadni plin ulazi u modul i prolazi između membranskih listova
- plin prolazi kroz membranske spirale i dolazi u centralnu cijev za prikupljanje permeata
- ostatak ulazne smjese prolazi kroz membranski modul i predstavlja ostatak
- da bi se postigao odgovarajući kapacitet i željeni stupanj separacije, moduli se povezuju serijski ili paralelno

# Ukupna shema membranskog separacijskog procesa



- kompresor (na ulazu)
- vakuum pumpa (na izlazu)
- kombinacija kompresora i vakuum pumpe

Proces uklanjanja VOC provodi se u 2 stupnja:

**1. *kompresija i kondenzacija***

**2. *membranska separacija***

- smjesa para i zraka se komprimira do 310-1380 kPa
- komprimirana smjesa se hladi i kondenzirana para se šalje na uporabu
- nekondenzirani organski spojevi se odvajaju iz plinske smjese i koncentriraju u permeat pomoću membrane
- obrađeni plin se ispušta iz sustava, a ostatak se vraća na ulaz u kompresor

## Značajke procesa

- membrane su **najprikladnije za obradu plinskih struja VOC koje sadrže više od 1000 ppm<sub>v</sub> organske pare čija uporaba daje produkt velike uporabne vrijednosti**
- učinkovitost za uklanjanje VOC-a: 90 - 95 %
- permeabilnost VOC-a i zraka kroz membranu ovisit će o njihovim relativnim permeabilnostima i razlici tlaka kroz membranu
- s porastom razlike tlaka rastu troškovi energije!
- uglavnom u kombinaciji s kondenzacijom i ostalim metodama za uporabu VOC