



**XXXII. OTDK
2015**



Kémia és Vegyipar Szekció

**Poliimid gázszeperációs membrán permeabilitásának
vizsgálata H_2S roncsolás előtt és után**

Készítette:

Barta Máté és Nyuli Gábor

Biomérnök BSc. 3. évfolyam; Biomérnök BSc. 4. évfolyam

Témavezető:

Dr. Nemestóthy Nándor

Egyetemi docens

Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

Tartalom

Absztrakt

1. Elméleti alapok	4
1.1 Témaválasztás indoklása	4
1.2 Szakirodalmi áttekintő	4
1.2.1 Membrános műveletek	4
1.2.2 Gázszeparációs műveletek	10
1.2.3 PI membrán	15
2. Anyagok és eszközök	17
2.1. Szoftver	17
2.2 Adatgyűjtő rendszer	19
2.3 Mérőrendszerek	20
3. Mérések és azok kivitelezése	23
3.1 Előkísérletek, kalibráció	23
3.2 Új mérőrendszer összeállítása	23
3.2 Mérések tiszta membránokkal	25
3.3 Mérések H ₂ S-el szennyezett membránokkal	26
4. Kiértékelések	27
4.1 Előkísérletek elemzése	27
4.2 Tervezés egy új rendszerre	29
4.3 Új mérőrendszer tiszta membránokkal	30
4.4 Új mérőrendszer szennyezett membránokkal	36
4.5 Statisztikai kiértékelés	44
5. Összefoglaló	48
Irodalomjegyzék	49
Mellékletek	50

Absztrakt

A kutatásunkhoz kapilláris szerkezetű, pórusmentes poliimid (PI) membránt használtunk kétszálal modulba építve, 6-8 cm hosszú szálakkal. A modulhoz egy $0,3 \text{ dm}^3$ belső térfogatú, nyomásálló, termosztált acéltartályt csatlakoztattunk acélcsovek segítségével. A membránmodul és a tartály közé nyomáscsökkentő szelepet helyeztünk a pontosabb szabályozhatóság érdekében. A szelep előtt és után nyomásszenzorok voltak, amik számítógépre vitték az adatokat. Az adatokat LabVIEW segítségével regisztráltuk, majd Excelben értékeltük ki őket. Egyszerre három tartályon és modulon folytak a mérések a gyorsabb munka érdekében. A mérésekhez CO_2 -t, H_2 -t, CH_4 -t és N_2 -t használtunk gyakorlati jelentőségük miatt. Ezen gázok fluxusát mértük először a sértetlen, majd a H_2S -el roncsolt membránokon.

A kutatás során a tartályokba H_2 -ből 10 bar-t, a másik három gázból 20 bar-t töltöttünk, melyeket a nyomáscsökkentő szelep segítségével 4 bar-ra redukáltunk. A mérések közben nyomásszenzorok 10 mp-nként egy-egy feszültségértéket regisztráltak, melyeket megfelelő kalibrálás után nyomásra tudtunk átszámolni, ezekből az értékekből számítottuk később a keresett adatokat. (Az átszámításhoz szükséges egyenletet is mérésekkel határoztuk meg.)

A laborban a nagy nyomások miatt ügyeltünk a megfelelő óvintézkedésekre és a felszerelés biztonságos használatára. A kénhidrogénes roncsolást elszívófülke alatt végeztük, egy 1 dm^3 térfogatú, légmentesen lezárt reaktorban, melybe a kénhidrogént egy septumon át fecskendővel juttattuk be. A membránokat különböző H_2S koncentráció mellett roncsoltuk és különböző időközönként vizsgáltuk a fluxus változását.

A kiértékelés során az egységnyi idő alatt bekövetkezett nyomáscsökkenésből kiszámoltuk a membránon átjutó gáz térfogatáramát, majd ezt a membrán felületével osztva megkaptuk a fluxust, amit grafikonon ábrázoltunk.

A különböző gázok fluxusának eltérése teszi lehetővé a szétválasztást, ezek az eltérések jól látszanak a grafikonokon, és a különböző roncsolások hatására különbözőképpen változtak.

Kulcsszavak: poliimid membrán, roncsolt membrán, permeáció, mérőrendszerek

1. Elméleti alapok

1.1 Témaválasztás indoklása

A biogáz napjainkban egyre népszerűbb energiaforrás. Egyik legnagyobb előnye, hogy élelmiszeripari, illetve mezőgazdasági szerves hulladékból vagy melléktermékekből előállítható, ezért természetes földgáztelepek nélküli országokban jelentős gazdasági szerepe lehet. Továbbá a fermentáció után visszamaradó anyag kiválóan alkalmazható trágyaként, kiváltva ezzel nagy mennyiségű műtrágyát. A fosszilis energiahordozókkal ellentétben a biogázból nem kerül többlet szén-dioxid a levegőbe, így ennek a technológiának a környezeti terhelése sokkal kisebb.

Maga a biogáz a fermentorból kikerülve főleg metánt (50-75%), szén-dioxidot (25-45%) és vízgőzt, továbbá nagyon kis mennyiségben nitrogént, hidrogént és kén-hidrogént tartalmaz. A gáz fűtőértéke annál jobb minél nagyobb hányada metán, ezt az értéket különböző szeparációs eljárásokkal tudjuk javítani. Ezek közül az eljárások közül gazdaságossága és alacsony környezeti terhelése miatt a membrános gáztisztítást választottuk ki témánknak. Úgy gondoltuk, hogy ezen a területen még rengeteg kihasználatlan lehetőség rejlik mind új típusú membránok kifejlesztésére, mind az eddigiek optimalizálására.

1.2 Szakirodalmi áttekintő

1.2.1 Membrános műveletek

A membrán-szeparációs módszereket az ipar számos területén felhasználják a legkülönbözőbb izolálást kívánó feladat megoldására. Egyik legjobb példa, ahol nagyon kitűntetett szerepe van a membrános műveleteknek, az ipari víz és ivóvíz előállítása. Napjaink legfontosabb szempontja a környezetvédelem, ahol ezek az alkalmazások bevethetők hulladékszegény technológia, vagy tisztítási technika (szennyvízkezelés) részeként is.

Habár a membrános elkülönítés módszertana viszonylag régi, szeparációs módszerként való alkalmazása alig fél évszázados múltra tekinthet vissza. A membrános eljárások jelenleg átmenetből állnak az úgynevezett első generációs és a második generációs műveletek között. Az első csoportból (elektrodialízis, membrános elektrolízis, diffúziós dialízis, mikro-, ultra- és nanoszűrés, fordított ozmózis) a technikákat régebb óta alkalmazzák az iparban, míg az utóbbiak (gázszeperáció, gőzpermeáció, pervaporáció, membrán desztilláció,

membránkontaktorok,) most kerülnek a piacra. A membrántechnika fejlődése ezzel nem állt le, a felhasználási területek egyre jobban bővülnek, s a kutatások során újabb és újabb membrános eljárásokat, modulokat és megoldásokat fejlesztenek ki.

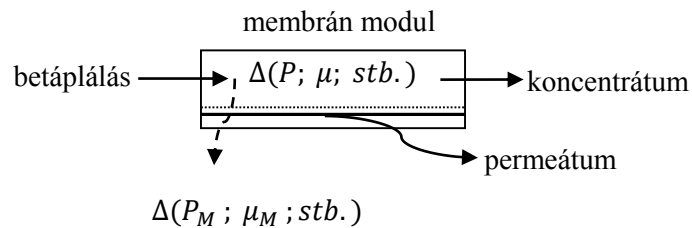
A rendkívül széleskörű membrán-szeparációs elvek, különféle alkalmazások ellenére az összes membrános műveletnél a közös rész a membrán, ami két fázis közötti permszelektív gátnak tekinthető – vagyis egyszerre szelektív és átjárható -, a membrán-szeparációs műveletek középponti eleme. Az elválasztás a membrán tulajdonságain alapszik: a betáplált keverék egyik komponense könnyebben áthalad a membránon, mint a többi [Bélafiné Bakó, 2002].

A szeparációs műveleteket az elválasztandó komponensek fizikai vagy kémiai tulajdonságai alapján lehet osztályozni. Ha membrán segítségével szeretnénk elválasztani, akkor számos lehetőség van manapság erre, melyek között fellelhető méret, gőznyomás, affinitás és töltés alapján történő komponens-izolálás.

Ezek a módszerek – az elérendő céloktól függően – az alábbiak szerint kategorizálhatók:

- Tisztítás: Valamilyen nem-kívánatos elem eltávolítása
- Frakcionálás: Egy keverék szétválasztása két vagy több felhasználható komponensre
- Koncentráció: Ha szükséges alkotórész koncentrációja kevés, akkor oldószermentesítéssel töményíthető.
- Reakció eltolása: Reakciósebesség fokozása a termékek elvételén keresztül.

Egy-egy ilyen eljárás alapkoncepciója az, hogy az elválasztandó anyagáramot a membránmodul megosztja: koncentrátum áram (a visszamaradó rész), illetve permeátum áram alakul ki az elvétel során (1.2.1.1. ábra.). Újfent céltól függ, hogy melyik áramot használjuk fel, termék lehet a permeátum, ha a membrán jobban átereszt az értékes komponenst, de lehet a koncentrátum is, például gyümölcsle sűrítmények készítésénél.



1.2.1.1 ábra: A membrán-szeparációs műveletek alapelve

Ezeket az eljárásokat, több szakterületet is érintő tulajdonságaik miatt különösen sok elválasztási feladatnál lehet alkalmazni, viszont nehezen hasonlíthatóak össze a megjelenésükhöz képest korábbi szeperációs műveletekkel. Ahogyan a többi technikának, ezeknek is van előnyös és hátrányos tulajdonsága, mely alapjaiban befolyásolja az alkalmazási területeket

Előnyök közé sorolható, hogy:

- folyamatossá tehető, általában kicsi energiaigény mellett
- egyszerű a méretnövelés
- enyhe körülmények elegendőek
- nincs veszélyes hulladéktermelés
- nem igényel aditíveket
- egyéb műveletekkel egyszerűen kombinálható

Hátrányai:

- eltömődés jelensége
- koncentráció-polarizáció jelensége
- a membránok élettartama sokszor rövid
- vagy a szelektivitás vagy a fluxus kicsi
- a méretnövelési faktoruk közel lineáris

Egy adott membrán teljesítménye két jellemző érték segítségével határozható meg: a szelektivitásával illetve áteresztőképességével.

Az áteresztőképességet fluxusnak is nevezik. Definíció szerint a fluxus az a komponensmennyiség, amelyet egységnyi idő alatt a membrán egységnyi felületén átjut. Eszerint többféle mértékegységet lehet használni a jellemzésre: $\frac{m^3}{m^2h}$; $\frac{dm^3}{m^2h}$; $\frac{l}{m^2nap}$; $\frac{cm^3}{cm^2h}$; stb. Ez a mennyiség láthatóan könnyen tömeg- és komponensárammá alakítható. A fluxus függ a környezet hőmérsékletétől és a nyomástól gázok esetén, ezért normalizált körülmények között (273,15 K és 1 bar) kell megadni ezeket a paramétereket.

A szelektivitás kifejezhető a szelektivitási tényezővel, vagy a visszatartással. Híg vizes oldatoknál az R retenció alakulása:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (1-2-1-1)$$

ahol: c_f – Betáplálási áramban oldott anyag koncentrációja

c_p – Permeátumban jelenlévő oldott anyag koncentrációja.

R értéke 0 és 1 között változhat, ahol az 1 az oldott anyag teljes visszatartását, a 0 pedig a teljes oldott anyag mennyiségének membránon keresztüli átáramlását jelenti.

Szelektivitási tényezővel való kifejezésnél egy A és B komponensből álló keveréket tekintve a tényező $\alpha_{A/B}$ az 1-2-1-2 egyenlet alapján állítható elő, melynél az x két komponens betáplálási árambeli koncentrációja, y pedig a permeátumbeli koncentráció.

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (1-2-1-2)$$

Ezen jellemző értéke általában egynél nagyobb, tehát ha a B komponens jobban jut át a membrán anyagán, akkor szemléletesebb $\alpha_{B/A}$ -ként megadni a faktort. Amennyiben az értéke egy, úgy szeparáció nem valósítható meg.

A fentebb említett eljárások során anyagtranszport valósul meg a membránon keresztül. A transzportjelenség – általánosan – J fluxussal jellemezhető, amely az legtöbbször a hajtóerővel áll arányban:

$$J = -A \frac{dX}{dx} \quad (1-2-1-3)$$

ahol: A – Adott jelenségtől függő állandó

dX/dx – X gradiense az x koordináta mentén, vagyis a hajtóerő.

Hajtóerő lehet a nyomás, a koncentráció, az elektromos potenciál vagy a hőmérséklet gradiense. A gáz szeparáció során a nyomás gradiens a hajtóerő (1.2.1.1. táblázat)

[Szentgyörgyi, 2010].

1.2.1.1.táblázat: Néhány membrános művelet csoportosítása

nyomásdifferencia	koncentráció-differencia	elektromos-potenciálkülönbség	hőmérséklet-differencia
mikroszűrés	dialízis	elektrodialízis	membrán-desztilláció
ultraszűrés	pervaporáció	(tűzelőanyag cellák)	
nanoszűrés	gázszeparáció		
fordított ozmózis	ozmotikus desztilláció		

Egy rendszerbe beépített egy, vagy több membrán funkcionális egységét nevezzük modulnak. Eszerint ez a legkisebb működőképes gyakorlati egység, ami tartalmazza a hordozó szerkezetet is a membrán(ok)on kívül.

A membránmodul kialakítása többféle lehet, így lap (*plate and frame*), spirál tekercs (*spiralwound*), cső (*tube*) és üreges szál, vagy kapilláris típusú (*hollowfiber*) modulok fordulnak elő.

Kifejlesztésük során mindig az a cél, hogy lehetőség szerint növeljük a kitöltési sűrűséget (*packing density*), tehát a modul térfogatára vonatkozó effektív membrán felületet (m^2/m^3). Munkánk során kapilláris membránt használtunk fel, így részletesebben csak erre a típusra térünk ki.

Ezt a modultípust nagyszámú kapillárisból összefogott membránköteg alkotja, ahol a membrán egyidejűleg védő szerepet is betölt, vagyis nem igényel külső mechanikai támasztást. A kapillárisok átmérője legtöbbször 0,25 - 1,5 mm között változik (kísérleteinkhez 0,15 mm átmérőjű kapillárisokat használtunk). A kapillárisköteg mindkét végét műgyantába való beöntéssel rögzítik (1.2.1.2. ábra). A modul teljesítménye szabályozható a behelyezett membránszálak darabszámával és hosszával (lineáris méretnövelés). Általában külső köpennyel látják el a modulokat, azonban alkalmaznak köpeny nélkülieket is, ezeket úgynevezett bemerüléssel moduloknak hívják.



1.2.1.2. ábra: Kapilláris modul

Az ilyen modulok üzemeltetésénél a betáplálási áram a köpenytérbe és a kapillárisok belsejébe is vezethető, attól függően, hogy a membrán aktív felületének milyen a kiképzése, így a permeátum ugyanúgy elvezethető a kapillárisból vagy a köpenytérből. Az első megoldást „kívülről-befelé” (*outside-in*), míg a második megoldást „belülről-kifelé” (*inside-out*) működtetésnek hívják.

A térfogategységre jutó effektív membránfelület, azaz a "membránkitöltési sűrűség" ezeknél a modultípusoknál a legnagyobb, hátrányuk viszont, hogy szerelhetőségük nehézkes, illetve egyetlen kapilláris meghibásodása esetén az egész modul javításra szorul.

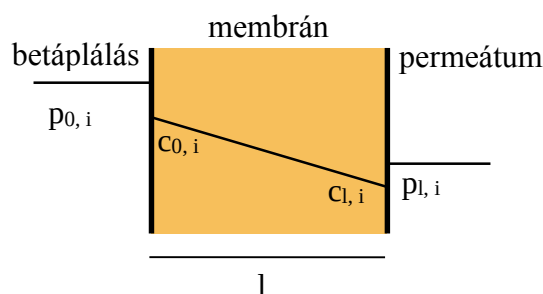
A membránmodul működtetése alapvetően kétféle módon végezhető el: szakaszos (*dead-end*), illetve keresztáramlásos (*cross-flow*) üzemmódban (lásd 1.2.1.1 ábra). A szakaszos üzemmód a hagyományos szűréshez hasonló, a betáplálás árama a membrán felületére merőleges, és a szűrés során szűrőlepleny képződik, amely egy idő után annyira eltömi a membránt, hogy a műveletet le kell állítani, hogy a membránt kitisztítsák, s ekkor indulhat újra az elválasztás.

1.2.2 Gázszeparációs műveletek

A gázszeparációs membrán rendszereket széles körben alkalmazzák a hagyományos szeparációs technikákkal szembeni egyszerűségük és gazdasági előnyeik miatt. Az első nagyobb membrános rendszert Monsanto építette meg az 1980-as évek végén hidrogén-kinyerés céljából. Az első levegő-szeparációs rendszereket, melyekkel 95-99%-os nitrogént tudtak előállítani, szintén a '80-as évek végén vezették be. Ezek a rendszerek N_2 -t tudtak előállítani üzemanyagtartályok inertizálására, élelmiszer csomagálókhoz és több egyéb alkalmazási területhez [Wind, 2002].

A gázszeparáció (*gasseparation*) során gázok keverékének szétválasztása a cél. A hajtóerő alapvetően a koncentráció gradiens, viszont a nyomáskülönbségnek jelentős szerepe van a módszer végrehajtásánál. A művelet mind pórusos, mind pórusmentes membránokon keresztül megvalósítható, azonban a két mechanizmus jelentősen eltér egymástól és külön tárgyalandó. Kutatásaink alatt pórusmentes membránt használtunk, így csak ezt fejtjük ki részletesebben.

A nem-pórusos membránon keresztüli szeparáció az eltérő gázoknak a membránon mérhető permeabilitásától függ (1.2.2.1. ábra).



1.2.1.2. ábra: Pórusmentes membránon keresztüli gázszeperáció

Az említett gázdifúzió a Fick-törvénnyel leírható egyszerűbb alakban is:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1-2-2-1)$$

ahol: D a diffúziós állandó és $\frac{dc}{dx}$ a hajtóerő (koncentráció gradiens). Steady-state körülmények között ez az egyenlet kiintegrálható:

$$J_i = \frac{D_i (c_{0,i} - c_{l,i})}{l} \quad (1-2-2-2)$$

ahol: $c_{0,i}$, valamint $c_{l,i}$ a két oldalon mérhető koncentráció, l a membrán vastagsága. A koncentrációkat a Henry-törvényben szereplő parciális nyomások határozzák meg:

$$c_i = S_i p_i \quad (1-2-2-3)$$

ahol: S_i az i . komponens oldhatósági koefficiense a membránban. Az összefüggés főként az amorf, elasztomer polimerek esetén alkalmazható, mivel az üveges átmeneti hőmérséklet alatt az oldhatóság gyakran sokkal komplexebb. A fentebbi egyenleteket kombinálva kapjuk meg a gázszeperáció leírására általában használt képletet:

$$J_i = \frac{D_i S_i (p_{0,i} - p_{l,i})}{l} \quad (1-2-2-4)$$

A permeabilitási tényező D diffúziós állandó és az S oldhatósági koefficiens szorzata:

$$P = D S \quad (1-2-2-5)$$

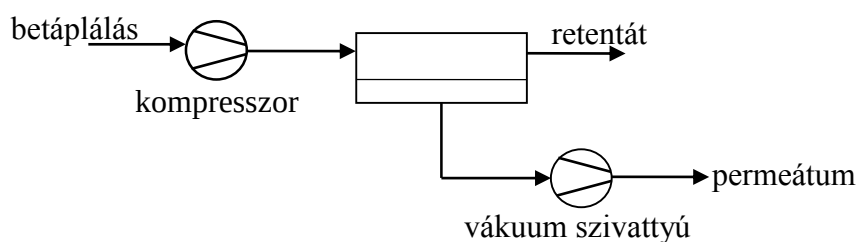
Egyszerűsítés után az 1-2-2-4 egyenlet a következőképpen alakul:

$$J_i = \frac{P_i(p_{0,i} - p_{l,i})}{l} = \frac{P_i}{l} \Delta p_i \quad (1-2-2-6)$$

A képletből látható, hogy a membránon keresztüli fluxus egyenesen arányos a parciális nyomáskülönbséggel, illetve fordított arányban áll membrán vastagságával. A szelektivitás ideális esetben felírható a permeabilitások hányadosával:

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (1-2-2-7)$$

A valódi szeparációs faktor nem egyezik meg az ideális szelektivitási tényezővel a legtöbb gázelegy esetén, mert nagy nyomás használata alatt, a membrán anyaga módosulhat. Általában emiatt csökken a szelektivitás, és nő a permeabilitás. Ez a szeparációs faktor függ a transzmembrán nyomástól is: nagy érték esetén érhető el a szeparációs hatékonyság maximuma. Ez két úton is megvalósítható úgy, hogy vagy a betáplálási oldalon alkalmazunk nagy kompressziót, vagy (akár emellett) nyomáscsökkentéssel a permeátum oldalon (1.2.2.2. ábra) [Szentgyörgyi, 2010].



1.2.1.3. ábra: Gázszeparáció sematikus ábrája

A gázszeparáció során a gáz kitágul, ahogy a membránon keresztülhatol, ilyenkor lép fel a Joule-Thomson effektus. Ekkor a valódi gázok hőfoka nagymértékben változhat, és ez jelentősen befolyásolhatja a permeációt. A hőfok csökkenése, a fluxus csökkenésével is jár, a szelektivitás azonban nő.

A jelenség – a kísérletek alapján – szén-dioxid esetében a legfeltűnőbb, ez okozza a legnagyobb hőfokváltozást a nagynyomású szeparáció során, amit feltétlenül számításba kell venni.

A permeabilitási tényező a legjellemzőbb paraméter a gázszeparációs membránoknál, mivel viszonylag egyszerűen mérhető, amennyiben ismerjük az alkalmazott membrán vastagságát. A permeabilitási koefficiens sokszor az úgynevezett Barrer egységben adják meg (amerikai vonatkozásból), és $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1} = 0,76 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, ahol: $\text{cm}^3(\text{Standard Temperature and Pressure})$ az átpermeálódott gáz térfogata, cm a membrán aktív felületének vastagsága, cm^2 a membrán aktív felülete, cmHg az átpermeálódott gáz nyomása [Scott, 1995].

A különböző gázok permeabilitása adott membrán esetén nemcsak a molekula méretétől függ, hanem attól is, hogy mennyire kondenzálódó az adott gáz, többek közt emiatt van az, hogy a gázok permeabilitásai 6 nagyságrenden belül változhatnak az éppen használt membránanyagtól függően. Ugyanakkor a különféle gázok áteresztése hasonlóan nagy határok között mozoghat ugyanazon membrán esetén. Ezekből következik, hogy a gázszeparációs műveletekhez – elvileg – nagyon sokféle polimer felhasználható a céltól függően.

Az 1-2-2-6 egyenletből látható, hogy fordított arány áll fenn a membrán vastagsága és az áteresztőképesség között, ezért használnak főként aszimmetrikus és kompozit membránokat (lásd 1.3. fejezet).

A gázszeparáció alkalmazási területeit (1.2.2.1. táblázat) – attól függően, hogy nagy vagy kicsi permeabilitású membránt használunk – két részre lehet osztani. Amennyiben nem szükséges nagymértékű szelektivitás, úgy nagy áteresztőképességű anyagokat használhatunk, például nitrogén szeparációja levegőből, vagy metán kinyerése hosszabb szénláncú szénhidrogének mellől. Ezeknél nagyobb szelektivitás érhető el viszonylag jó áteresztőképesség mellett. A hidrofób elasztomer anyagok permeabilitása sokkal kisebb nitrogénre vagy metánra nézve, mint szerves gőzökre, így ezekre az alkalmazásokra érdemes jó áteresztőképességű membránt választani.

1.2.2.1. táblázat: A gáz elválasztás néhány alkalmazási területe

Alkalmazások
CO ₂ /CH ₄ elválasztása pl. CH ₄ földgázból való kinyerésekor
H ₂ S szeparációja metántól földgázokból
O ₂ /N ₂ elválasztása oxigénben, illetve nitrogénben dúsított levegő előállításánál
H ₂ O (vízgőz) eltávolítása gázokból (légkondicionálás)

Nagyjából közepes szelektivitás eléréséhez kis permeabilitású membrán anyagokat célszerű választani, amelyek üveges állapotú polimerek lehetnek. A gyakorlatban az áteresztőképesség és a szelektivitás közötti egyensúly kialakításával lehet hatékony technológiát kifejleszteni.

A gázszeparációra használható membránok három fő csoportba sorolhatóak. A kereskedelmi forgalomban is kapható membránok döntő többsége nem-pórusos membrán. Ezek a membránok a mikroszűréshez vagy ultraszűréshez használtakkal ellentétben nem tartalmaznak lyukakat vagy pórusokat, ehelyett működésük azon alapszik, hogy a gázok be tudnak oldódni és át tudnak diffundálni a szilárd anyagokon. A gázszeparációs membránok kihasználják ezt a jelenséget, ehhez olyan polimereket választanak ki, melyek bizonyos gázokra nagy permeabilitást mutatnak. Két gáz szeparációját az teszi lehetővé, hogy különböző gázok különböző sebességgel transzportálódnak a polimerben. Például tipikus polimer membránokon az oxigén a nitrogénhez képest 2-7-szer gyorsabban jut át, ez a membrán anyagától és az elválasztás körülményeitől függ. Két gáz permeációs rátája határozza meg a membrán szelektivitását az adott gázokra.

A második csoportot a pórusos membránok alkotják, melyeknél a gázok a molekulatömegük vagy méretük szerint szeparálódnak a membrán pórusain keresztül. Ezt a típust nem alkalmazzák széleskörűen gyenge tartóssága és viszonylag magas ára miatt. Továbbá a molekulatömeg alapján elválasztó membrán alacsony szeparációs faktort biztosít.

A harmadik főbb típusba tartozókat facilitált transzport vagy immobilizált folyadék-membránoknak nevezik. Ezekben a membránokban egy folyadék szolgál oldószerként a gáz számára. Ennek előnye az, hogy a gázok jobban oldódnak folyadékokban, mint szilárd anyagokban, ezzel jelentősen növelve a szeparációs faktort. Ezeknek a leggyakoribb kialakítása során a vivőfolyadékot egy mikropórusos membrán pórusaiba juttatják. Ennek a membránnak az előnyei és hátrányai azt mutatják, hogy ez a típus leginkább olyan gázáramoknál használható, ahol a permeálódó gáz kis parciális nyomáson van jelen. Ennek ellenére ezek a membránok még nem érték el azt a stabilitást is élettartamot, ami lehetővé tenné széleskörű alkalmazásukat [Noble, 1995].

1.2.3 PI membrán

A legkorábbi kereskedelmi forgalomban kapható membránok anyaga poliszulfon és cellulóz-acetát volt. Még most is ezek a domináló alapanyagok, de már csatlakoztak hozzájuk a poliimidek, poliamidok, polikarbonátok, poliéter-imidek is.

A jelenlegi gázszeparációs membránokat tömör filmként, kompozitokként vagy aszimmetrikus membránokként állítják elő. A membránok fejlesztése során arra törekszenek, hogy eltüntessék a szeparációs rétegen lévő lyukakat és hibákat. Ilyen hibák nagyban befolyásolhatják a membrán szelektivitását a gázok nagy mozgékonyága és a szeparáció során alkalmazott nagy nyomáskülönbségek miatt.

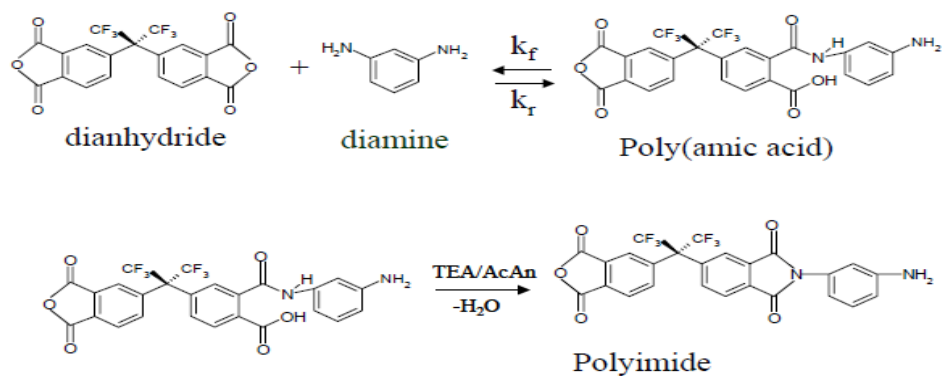
Aszimmetrikus membránok előállíthatók a bemártásos kicsapás technikájával a fázisinverzió belül, s az így kapott membránok alkalmasak kompozit membránok támasztórétegeként is. A kompozit membránok rendkívül vékony, szelektív rétegét merítéses bevonatképzéssel, határfelületi-, illetve plazmapolimerizációval készítik.

E membránok esetén a hidrodinamikai ellenállást tehát a vékony szelektív réteg jelenti. Ennek a rétegnek teljességgel hibamentesnek kell lennie, mivel a hibák erőteljesen csökkentik a szelektivitást, anélkül, hogy a fluxust jelentősen növelnék. Üveges állapotú polimerből meglehetősen nehéz tökéletes aktív réteget készíteni. Az is előfordulhat, hogy az aktív réteg molekulái behatolnak a támasztórétegbe és a membrán teljes ellenállása megnő. Ezért néha egy nagy áteresztőképességű harmadik réteget visznek fel az aktív réteg és a támasztóréteg közé.

Ez lehet pl. polidimetil-xilán, amely mintegy közbülső, ragasztó réteg funkcionál, s egyrészt elősegíti a hibamentes aktív réteg készítését, másrészt megkönnyíti a szelektív réteg felvitelét a támasztórétegre.

A PI membránokat széles körben alkalmazzák gázszeeparációra - például biogáz komponensek elválasztása egymástól [Marco, 2015] - a kedvező permeabilitásuk, szelektivitásuk miatt. A földgáz és szénhidrogén szeeparációban betöltött szerepük korlátozott a magas CO₂ és C₃+ tartalmú betáplálási gázok lágyítják a membránt, emiatt a szelektivitásuk csökken [Haiqing, 2015].

Az oldható 6FDA-alapú ([4,4'-hexafluoroisopropylidene]diphthalicanhydride) PI szintézise egy kétlépéses polikondenzációs reakció. Az első lépésben dianhidridekből és diaminokból ekvimoláris mennyiségeket reagáltatunk 1-metil-2-pirrolidonban egy 100 ml-es háromnyakú lombikban teflon keverővel szobahőmérsékleten 18 órán át nitrogén atmoszféra alatt. Ilyenkor a monomer koncentráció a reakcióközegben 20 V/V%. Ez egy jó koncentráció ahhoz, hogy nagy molekulatömegű polimert lehessen belőle előállítani. A reakció kinetikája korlátozódik túl magas koncentrációknál, az oldat nagy viszkozitása miatt. A reakció során a dianhidridekből és diaminokból poliamid-sav képződik az oldatban, ami ekvimoláris mennyiségű ecetsav-anhidrid (AcAn) és trietilamin (TEA) hatására imidizáció során poliimiddé alakul.



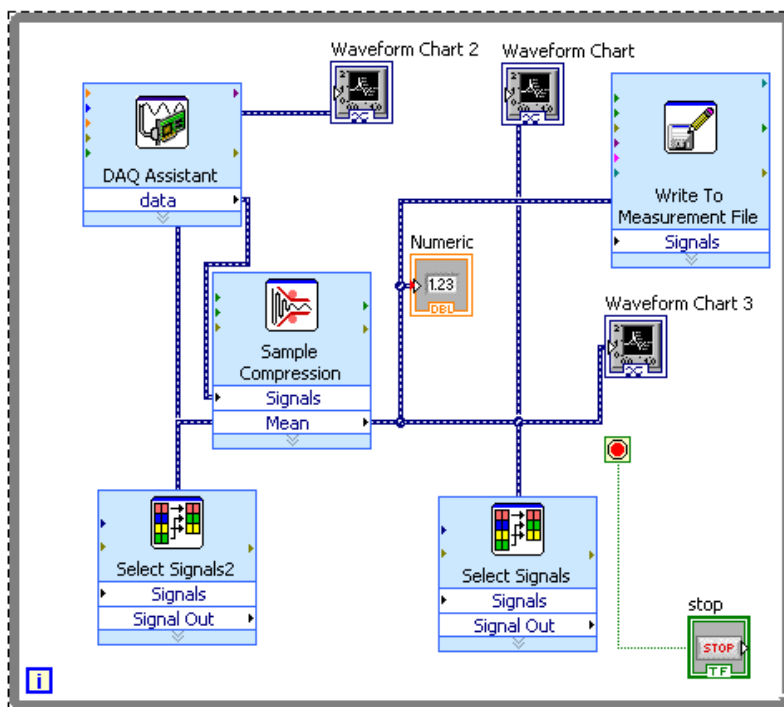
Fontos, hogy a reakcióközegbe ne kerüljön víz. Ennél a kondenzációs polimerizációnál a dianhidridek és diaminok közötti sztöchiometria nélkülözhetetlen a nagy molekulásúlyú polimer kialakításához. A víz hidrolizálhatja a dianhidrideket és ezzel megváltoztatja a sztöchiometriai arányokat. Ezért szigorú óvintézkedéseket kell tenni, hogy minimalizáljuk a reakciótérbe kerülő víz mennyiségét, ezzel biztosítsuk a monomer tisztaságát [Wind, 2002].

2. Anyagok és eszközök

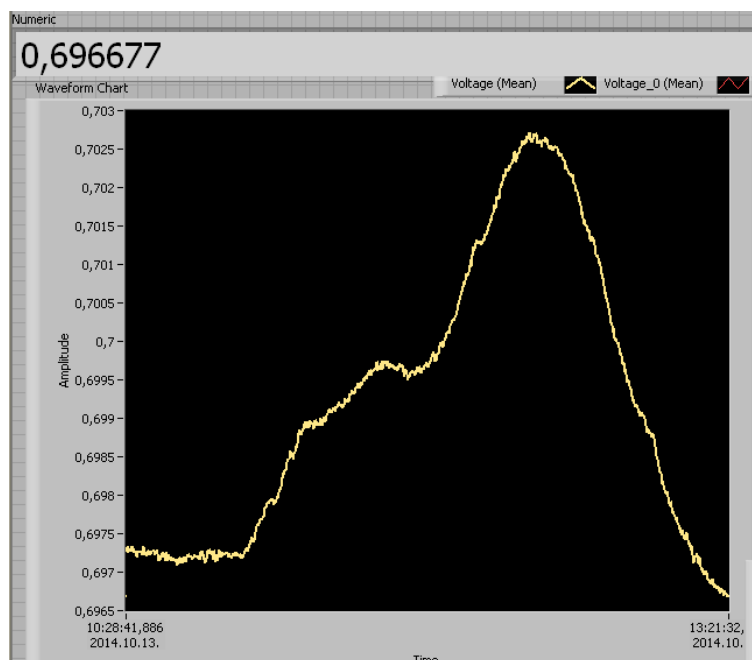
2.1. Szoftver

Munkánk során elengedhetetlen volt a számítógépes adatgyűjtés, egyrészt a munka felgyorsítása végett, másrészt így kisebb volt a hibalehetőség.

Adatgyűjtő szoftverként a széles körben elterjedt National Instruments™ (továbbiakban, NI) LabVIEW-t használtuk. A LabVIEW egy olyan grafikus programozási környezet, mely a tudományos és mérnöki munkákra van beállítva. Széleskörű beépített analíziskönyvtárral rendelkezik, segíti az adatok megfelelő vizualizációját, számos műszer és eszköz vezérelhető segítségével és rendkívül gyorsan fejleszthetők vele színvonalas alkalmazások. A programban, összeállítottuk a block diagramot és a grafikonos felületet (2.1.1-2.1.2. ábra).



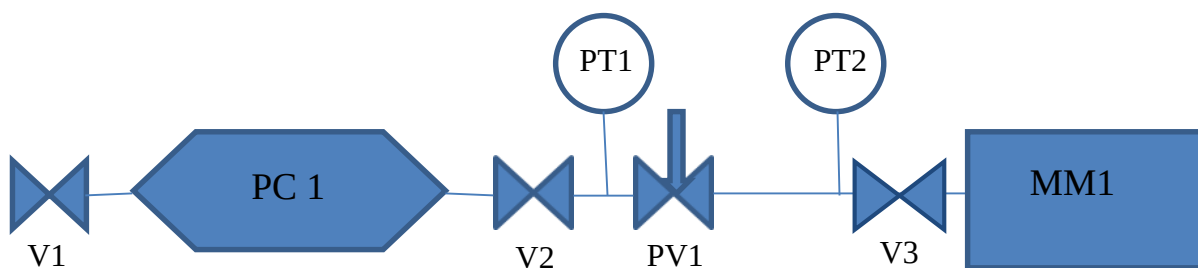
2.1.1. ábra: A második mérőrendszer block diagramos felépítése



2.1.2. ábra: A második mérőrendszer egyik tagjának front panele (U vs. t)

A block diagramon látható, hogy az adatgyűjtő kártyába érkező jelet továbbítjuk jelszint-szabályzókon keresztül a grafikus és numerikus kijelzőkre, illetve a regisztráló egységbe, amely rögzítette a berendezés feszültség-értékeit adott időpillanatokban. A numerikus és grafikus kijelzőre azért volt szükség, hogy nyomon tudjuk követni a változásokat, és lássuk az esetleges problémákat (például, hogy ereszt-e valahol a berendezés).

Egy mérőcsatorna elvi vázlata a 2.1.3. ábrán látható.



2.1.3. ábra: Mérőrendszer vázlata.

Mérés előtt a PT1 nyomástávadón lehetett ellenőrizni a PC1 tartály nyomását, amit a V2 szelepen keresztül tudtunk feltölteni a kívánt gázzal. A mérés megkezdéséhez a PV1 reduktor szelepen lehet beállítani a kívánt nyomást, melyet a PT2 nyomástávadón lehet ellenőrizni. Ez után került beépítésre a membrán a V3 csatlakozó segítségével, mely termosztált környezetben, de szabadon volt, azaz az átpermeált gázok nem befolyásolták a fluxust.

2.2 Adatgyűjtő rendszer

A digitális nyomásmérők által küldött jelet szintén a NI által forgalmazott hardvereken keresztül küldtük a szoftvernek. Két részből állt, melyekből az egyik a számítógéphez tartozó kártya volt (NI PCI-6225 80 csatornás 16 bites adatgyűjtő) (2.2.1. ábra), mely lehetővé tette az esetleges további bővítést. A másik egy külső kártya, amibe a szoftverben beállított paraméterek szerint kellett rögzíteni a nyomásmérőkből kijövő vezetékeket. A kísérlet során a 6 nyomásértéket, referencia-feszültséget és a termosz hőmérsékletét mérte.



2.2.1. ábra: NI PCI-6225 80 csatornás 16 bites adatgyűjtő kártya

Szerves részét képezte a rendszernek egy számítógéppel vezérelhető Manson SDP 2210 elektromos tápegység (2.2.2. ábra), mely a nyomástávadók ellátását végezte. Ezáltal a mérések távoli irányítása is kivitelezhetővé vált.



2.2.2. ábra: MANSION SDP 2210 tápegység

2.3 Mérőrendszerek

Kísérleteink során kétféle berendezést is használtunk. Elsőként a 2.3.1. ábrán látható tartályt töltöttük fel a mérendő tiszta gázokkal (hidrogén, szén-dioxid, nitrogén) adott nyomás értékig, amelyet a tartály végén található nyomástávadóhoz kapcsolt multiméter segítségével mértünk feszültség formájában [V]. [Bakonyi, 2009].



2.3.1. ábra: Az elő kísérletekhez használt berendezés

A másik rendszer az elő-kísérletekből tervezett volt, melynek főbb elemei közt a gáztartályok, a nyomástávadók, a nyomásszabályzók és egyéb szerelvények voltak. Megfelelő gáztartályként 316-os saválló acél palackot választottunk, mely alkalmas akár agresszív gázokhoz is. A felhasznált gázok mennyisége miatt a TPED tanúsítvány nélküli HS4HDY300-TPED HOKE tartályt rendeltük meg. (2.3.2. *ábra*).



2.3.2. ábra: HS4HDY300-TPED tartály

Két nyomásmérőt is beiktattunk a rendszerbe. A kis nyomású térrészre 0-6 bar-ig, a nagy nyomású szakaszra 0-60 bar-ig mérő nyomástávadókat építettünk be, melyek akár kisebb fluxusoknál egymással cserélhetőek (WIKA 716-2156 bar6 db és WIKA 716-230 60 bar 6db) (2.3.3. *ábra*).



2.3.3. ábra: WIKA A-10 nyomástávadó

A két nyomástávadó közé nyomásszabályzót iktattunk be, amivel szemben fontos szempont volt, hogy teflon membrános legyen az agresszív gázok miatt, de megfelelően érzékeny is maradjon. Ezért a rugóval támasztott teflon betétes 316-JYA-2FN4-P1-1 reduktort alkalmaztunk (2.3.4. ábra), aminek segítségével 0-5 bar tartományban változtathattuk a nyomást.



2.3.4. ábra: 316-JYA-2FN4-P1-1 reduktor

Egyéb szerelvények is kerültek a rendszerbe, a szelepeket és a csatlakozókat HOKE CHNV és a megfelelő Swagelock elemek közül választottuk ki.

3. Mérések és azok kivitelezése

3.1 Előkísérletek, kalibráció

A mérések kezdetben a membránok hidrogénre, szén-dioxidra, metánra és nitrogénre vonatkoztatott fluxusainak meghatározására irányultak. Ezek közül a nitrogén permeabilitása volt a legkisebb, a szén-dioxidé pedig a legnagyobb. Ehhez a méréshez a rendelkezésre álló 2,376 dm³ térfogatú tartályt töltöttük fel az adott gázokkal 1,4-1,6 bar nyomásra. A tartályban volt egy nyomásmérő szenzor, amit multiméterhez csatlakoztattunk, így a nyomással lineárisan változó feszültségértéket olvastunk le adott időközönként. A tartály kivezető nyílására egy szilikon csövet erősítettünk, melynek másik végére rögzítettük a membránmodult. A felhasznált modulok 3 darab kapilláris membrán szálból álltak. A szálak végeit kompozit ragasztással rögzítettük 2 cm hosszú acél csődarabokba, ezekre tudtuk dróttal ráerősíteni a szilikoncsövet. Később a tartály és a modul közé beépítettünk egy reduktor szelepet, hogy a membránszálakon lévő nyomás állandó maradjon akkor is, ha csökken a tartályban lévő gáz mennyisége.

A mérések során a tartályt termosztátban állandó hőmérsékleten tartottuk, hogy elkerüljük a hőmérsékletváltozásból eredő nyomásingadozást. Ahhoz, hogy a mért feszültségértékekből meg tudjuk állapítani a tartályban lévő aktuális nyomást, kalibrálni kellett a berendezést.

3.2 Új mérőrendszer összeállítása

A kutatás során kezdetben azt vizsgáltuk, hogy az ismert térfogatú tartályunkból adott idő alatt mennyi gáz diffundál ki a membránon keresztül. A tartály, amit alkalmaztunk nem volt alkalmas nagy nyomások megtartására, ezért egy új rendszert kellett tervezni, amivel tudtunk 20 bar kezdeti nyomással dolgozni. Az új rendszernek további előnye, hogy teljesen fémszerkezetű, gáz-tömör és korróziómentes. A tervezéséhez először meg kellett határozni az ideális tartálytérfogatot, vagyis akkora tartályra volt szükségünk, melynek segítségével legalább fél órán át tudtuk mérni a szén-dioxid nyomáscsökkenését, ezzel lehetővé téve a kis permeabilitás-változások kimutatását is.

A rendszer összeállításánál további fontos kritérium volt több párhuzamosan futó mérés lehetővé tétele, melyek akár egymással is kombinálhatók. Ebből az okból három azonos felépítésű berendezést készítettünk, amik azonos adatgyűjtő kártyára voltak csatlakoztatva, így lehetővé téve, hogy az éppen futó mérések adatait és grafikonjait egyszerre tudjuk vizsgálni és összehasonlítani. Egy mérőrendszer egy tartályból, két nyomásszenzorból, egy reduktor szelepből, a membránmodulból és az ezeket összekötő csatlakozókból és acélcsövekből állt. A rendszer könnyebb össze- és szétszerelhetősége érdekében könnyen oldható nyomásálló gyorscsatlakozókat építettünk a főbb elemek közé, továbbá lehetővé tették a membránmodul és a tartály gyors cseréjét is a mérések között. A tartály két végén egy-egy csappal ellátott kivezető volt, amik közül az egyikre gyorscsatlakozót szereltünk. Ezen a csatlakozón keresztül történt meg a tartály feltöltése és a berendezés többi részéhez való csatlakoztatása is.

A berendezésben (3.2.1. ábra) a tartály után egy nyomásmérő szenzor következett, ez után volt beépítve egy nyomásreduktor, majd még egy nyomásmérő, és végül a membránmodul.



3.2.1. ábra: Az új mérőrendszer

Az új rendszerben használt modul a régitől annyiban tért el, hogy három helyett két kapilláris szál tartalmazott, ezzel lassítva, de pontosabbá téve a méréseket (3.2.2. *ábra*).



3.2.2. ábra: Az elkészített membránmodulok

3.2 Mérések tiszta membránokkal

A mérések elején a tartályokat hidrogén esetén 10 bar, a többi gáznál 20 bar nyomásra töltöttük. A feltöltés során először a tartályt mindig átöblítettük az adott gázzal, hogy ne maradjon benne levegő. Miután a tartályban elértük a megfelelő nyomást, elzártuk a rajta lévő csapot és csatlakoztattuk a mérőrendszerhez. Ezután a számítógépen elindítottuk az adatok regisztrálását és megnyitottuk a membránmodul előtti csapot. A különböző gázok permeációját eltérő ideig mértük. A mérések gáztól függően 3-24 órás időtartamúak voltak, de előfordultak hosszabb mérések is.

3.3 Mérések H₂S-el szennyezett membránokkal

A H₂S roncsolást egy 1 dm³ térfogatú jól zárható edényben oldottuk meg. Azokat a membránokat, melyekre elvégeztük a referenciaméréseket az edénybe helyeztük (3.4.1. ábra), melynek fedelén három légmentesen tömített nyílás volt, amelyek közül az egyikbe egy septumot helyeztünk, ezen át fecskendővel juttattuk be a H₂S-t.

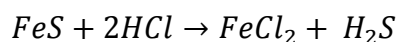


3.4.1. ábra: A membránmodul inkubálása

Először 100 000 ppm, majd 500 000 ppm H₂S koncentrációjú atmoszférában roncsoltuk a membránokat. Az első esetben ennek elkészítéséhez 0,1 dm³ levegőt szívtunk ki a septumon át fecskendővel, majd ugyanennyit juttattunk vissza tiszta H₂S-ből.

A második esetben az edény tetején lévő egyik nyíláson egy vékony gumicsövet juttattunk be, ami leért az edény aljáig. A gumicső felső végét egy szorítóval lezártuk, majd fecskendővel a gumicsőbe injektáltunk 0,5 dm³ H₂S-t. Mivel a H₂S moláris tömege nagyobb a levegő átlagos moláris tömegénél, a gáz leszállt az edény aljára és a felesleges levegőt a gumicső mellett lévő kis nyíláson kiszorította.

A gázt elszívófülke alatt az alábbi reakció szerint állítottuk elő:



Ebben a membránokat egy napos, illetve egy hetes időtartamokig roncsoltuk. A roncsolás során a membránok mechanikailag is gyengültek, ezért nagyon óvatosan kellett velük bánni.

Az edényből való kivételük után újból a roncsolás előtti méréseket végeztük el rajtuk, így tudtuk összehasonlítani az eredményeket.

4. Kiértékelések

4.1 Előkísérletek elemzése

Az előkísérletek során Δt időegységenként regisztrált feszültségeket egy előzetes kalibráció után át tudtuk nyomásértékekre számolni. Ezt a kalibrációt korábban már elvégezték előttünk, de az egyenletet mi felhasználtuk [Bakonyi, 2009]:

$$p = \frac{U - 1,07162}{3,04702} + 1 \quad (4-1-1)$$

Átváltottuk a feszültségeket nyomásra, majd nyomáskülönbségekből kiszámítottuk a Δt idő alatt a membránon keresztül kijutó gáztérfogat mennyiségét. Ezt az alábbi összefüggés segítségével tettük meg:

$$\Delta V = (p_1 - p_2)V \quad (4-1-2)$$

p_1 : nyomás a t_1 időpillanatban [bar]

p_2 : nyomás a $t_1 + \Delta t$ időpillanatban [bar]

ΔV : Δt idő alatt a membránon kidiffundáló gáz térfogata [cm^3]

V : a tartály térfogata [cm^3]

Ezt a térfogatváltozás értéket elosztva a membrán felületével és Δt időtartammal megkaptuk a membrán fluxusát:

$$J = \frac{\Delta V}{A \Delta t} \quad (4-2-3)$$

J : a membrán fluxusa [$\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]

A : a membrán felülete [cm^2]

A membránfelület számításához megmértük a kapilláris átmérőjét ($150 \mu\text{m}$) és egységesen 8 cm hosszú szálakat használtuk. Ebből egy szál felülete számolható, de háromszálas modult használtunk, ezért a teljes permeációs felülethez ezt az értéket megháromszoroztuk. Az így kapott felület $1,13097 \text{ cm}^2$ volt. Az első mérések során kiderült, hogy a membránmodul és a tartály közé szükségeszerű egy nyomáscsökkentő szelep beszerelése, hogy a hajtóerőként szolgáló nyomáskülönbséget állandó értéken tarthassuk. Ezt a szelepet a mérések során $1,2 \text{ bar}$ -ra állítottuk.

A fluxusból már jó következtetéseket lehet levonni a membrán adott gázra való affinitására, de a szelektivitás csak a permeabilitásból számítható, ehhez szükségünk volt a membrán vastagságára is, ami 50 nm volt. Az áteresztőképességet a következőképpen határoztuk meg:

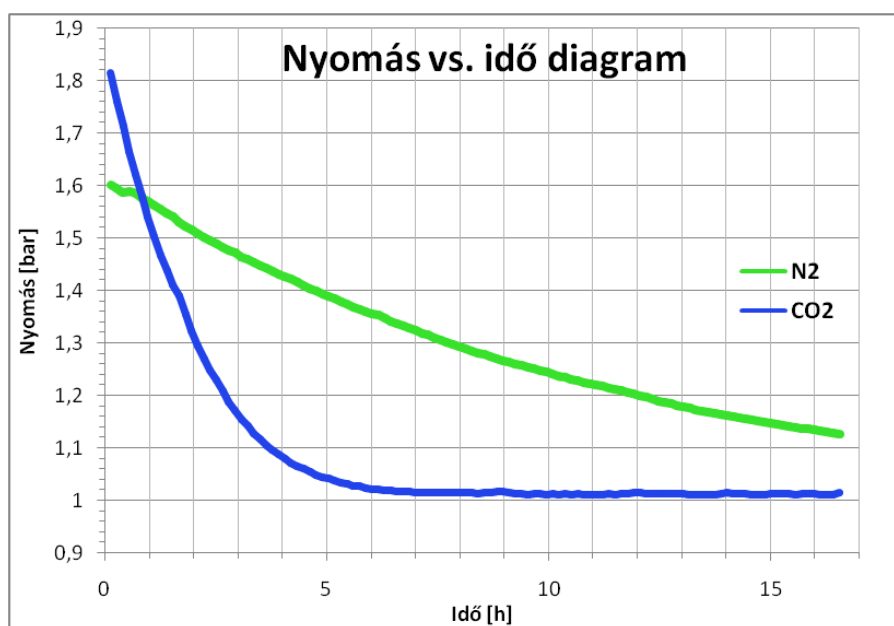
$$P = \frac{J \cdot l}{\Delta p} \quad (4-2-4)$$

P: a membrán permeabilitása az adott gázra nézve [Barrer]

l: a membrán vastagsága [cm]

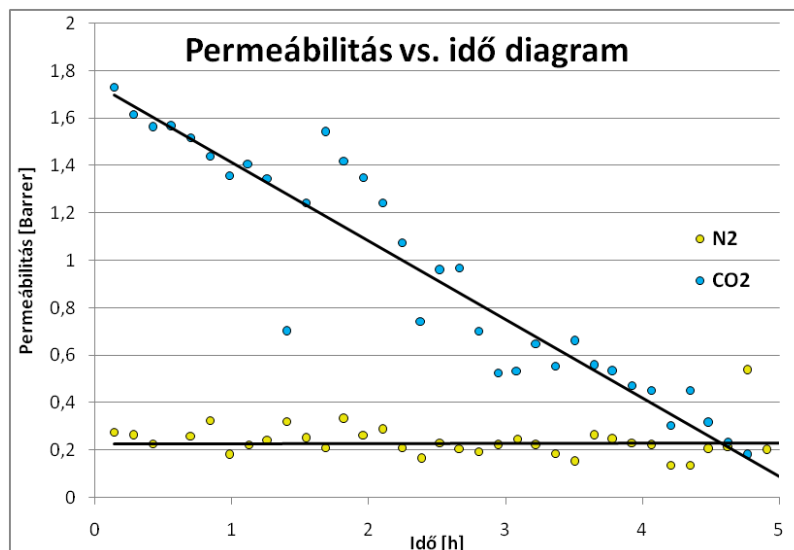
Δp : a membrán két oldalán lévő nyomás különbsége [Hgmm]

Ezeket az értékeket nitrogénre és szén-dioxidra határoztuk meg (4.1.1.-4.1.2. diagram), mivel a mérendő gázok közül ezekre volt a legkisebb és legnagyobb az áteresztés sebessége, így ezek alapján tudtuk megtervezni az új mérőrendszert.



4.1.1. diagram: Kezdeti mérőrendszeren mért nyomás-idő értékek CO₂-ra és N₂-re

Az ábrán látható, hogy a változás telítési görbe szerint alakul, mivel a nyomás változás arányos az alkalmazott nyomással.



4.1.2. diagram: Kezdeti mérőrendszeren mért permeabilitás-idő értékek CO₂-ra és N₂-re

A permeabilitás nem változhat az idővel, mert a transzmembrán nyomás (hajtóerő) a mérés alatt állandó értéken volt tartva.

A kísérletek során eleinte jelentős hibát okozott, hogy gumicsöveket használtunk toldásnak, ugyanis ezt bármennyire is leszigeteltük, mindig volt olyan térfogati differencia, amit maga a szilikon cső okozott úgy, hogy membránként funkcionált, vagyis a cső anyagába beoldódott a gáz, majd távozott, valamint gondot okozott, hogy a nyomásszabályzó sem volt precíz. Ezért tértünk át a rézcsöves toldásra, és a két gázra már ezen a rendszeren vizsgáltunk.

4.2 Tervezés egy új rendszerre

A kezdeti mérések során egy új, pontosabb rendszerre volt szükségünk, ennek a mérések szempontjából kritikus pontja a tartálytérfogat volt. Akkorra térfogatot kerestünk, mellyel a CO₂ permeációját legalább egy órán át tudjuk mérni, a N₂ permeációjának mérése viszont ne tartson 6 óránál tovább. Ehhez az a kezdeti mérések alatt a kapott fluxus értékeket használtuk fel.

$$J_{\text{CO}_2} = 0,14504 \text{ cm}^3\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$$

$$J_{\text{N}_2} = 0,034963 \text{ cm}^3\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$$

Ezeket megszoroztuk a membránfelülettel és a szükséges időtartamokkal. Az így kapott minimum és maximum térfogatok:

$$V_{\text{min}} = 393,7 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{max}} = 569,4 \text{ cm}^3$$

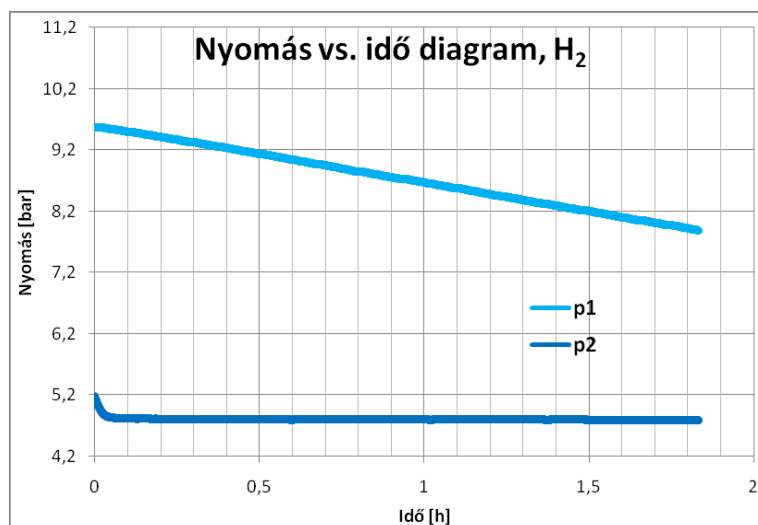
Ezek alapján az új rendszerhez 500 cm³ térfogatú tartályokat (lásd 2.3.2. ábra) rendeltünk.

4.3 Új mérőrendszer tiszta membránokkal

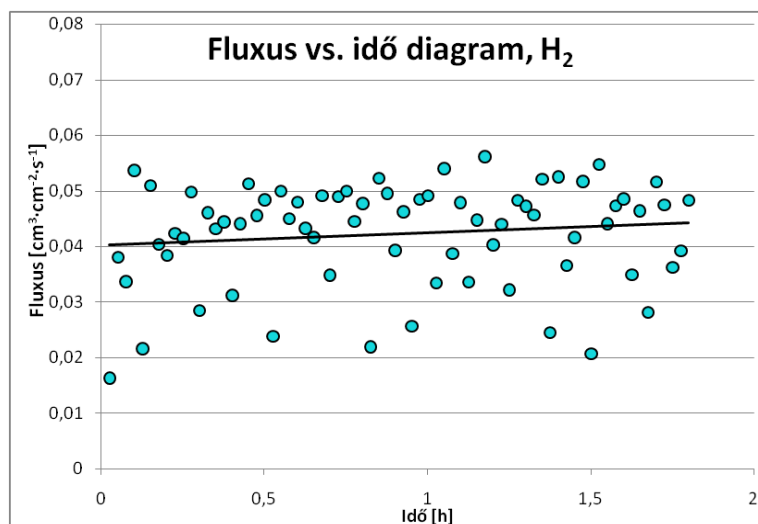
Az új mérőrendszerben az előzőekben leírtak alapján számítottuk a fluxust és az áteresztést a különböző gázokra.

4.3.1. táblázat: A különböző permeabilitás értékek

	H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
Permeabilitás [Barrer]	0,1016	0,0851	0,6518	0,2580
Átlageltérés	0,0851	0,0371	0,0344	0,0316
Szórás	0,1167	0,0425	0,0575	0,0443

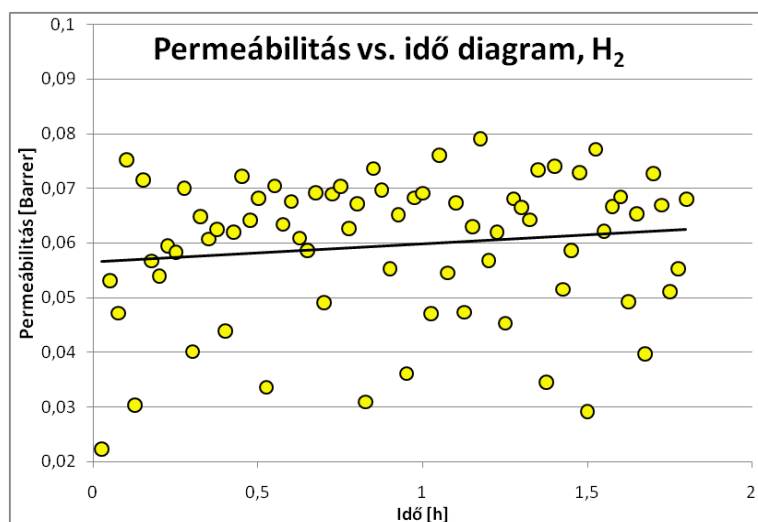


4.3.1. diagram: Új mérőrendszeren mért nyomás-idő értékek H₂-re



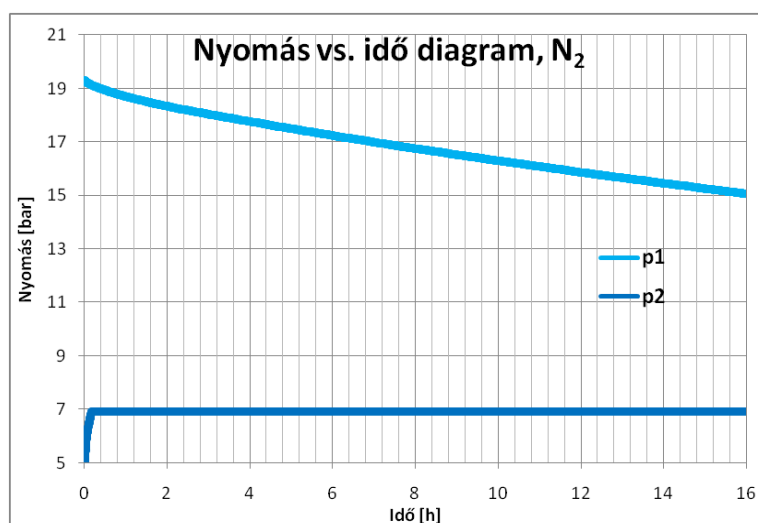
4.3.2. diagram: Új mérőrendszeren mért fluxus-idő értékek H₂-re

A nyomásváltozásokból kiszámolt fluxus értékek enyhén növekvő tendenciát mutatnak, mert a szelep nyomásredukciója nem volt tökéletesen hibamentes, ami az ilyen kicsiny változásoknál igen szembeűnő.



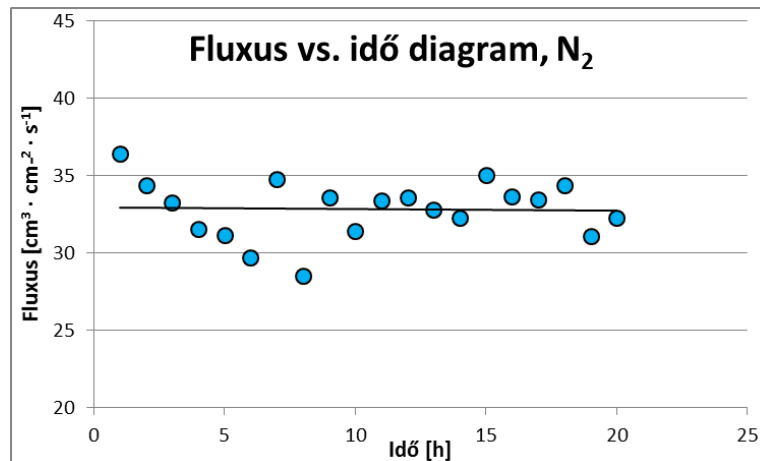
4.3.3. diagram: Új mérőrendszeren mért permeabilitás-idő értékek H₂-re

A fluxus azonban nem jellemzi a membránt, mivel függ az adott modul paramétereitől, így korrigálni kell ezekkel az értékekkel, valamint az aktuális pontra vett hajtóerővel, ekkor kapjuk a permeabilitást, ami már csak az alkalmazott gáz(ok)tól és a membrán anyagi minőségétől függ.



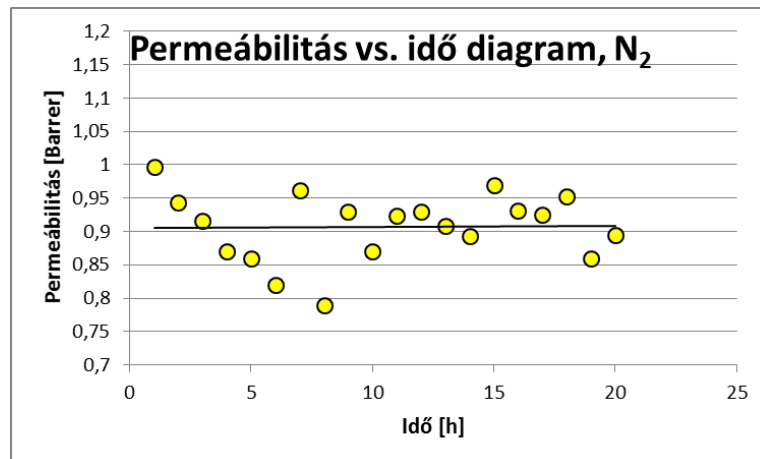
4.3.4. diagram: Új mérőrendszeren mért nyomás-idő értékek N₂-re

A grafikonon látható, hogy a nyomásszabályzó nem működött megfelelően, mivel a PT2 nyomástávadó csak 6 bar-ig volt hitelesítve, így a fölött nem mért, ezért nem is tudtuk, hogy pontosan mekkora nyomáson engedték át a gázt: hibával dolgoztunk.



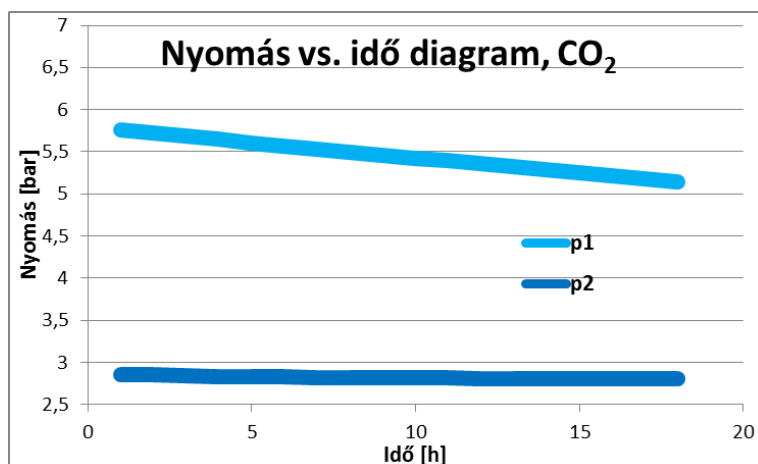
4.3.5. diagram: Új mérőrendszeren mért fluxus-idő értékek N₂-re

A fluxus is és a permeabilitás grafikonján azonban látható, hogy a transzmembrán nyomást állandó értéken tudtuk tartani a szeleppel – noha mérni azt már nem tudtuk -, mivel mindkét grafikon egy átlag körül mozog kis szórással, látható csökkenés vagy növekedés nélkül.



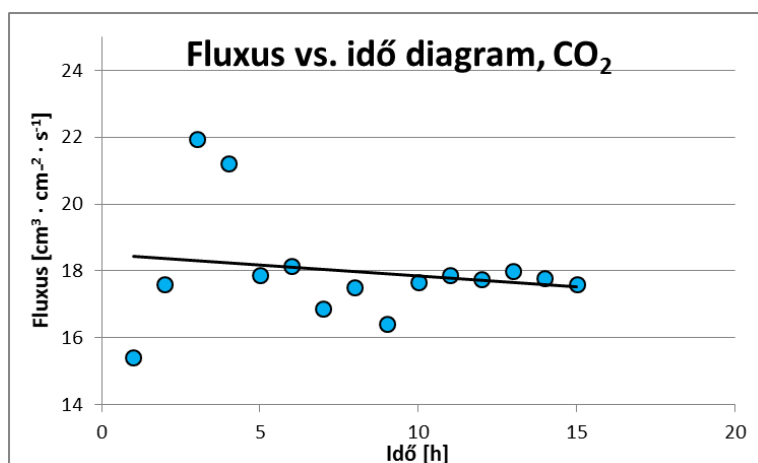
4.3.6. diagram: Új mérőrendszeren mért permeabilitás-idő értékek N₂-re

A grafikonról leolvasható, hogy a permeabilitás 0,04-0,13 Barrer között változott, az átlaga 0,0851 Barrer, a szórása pedig 0,0425 volt.



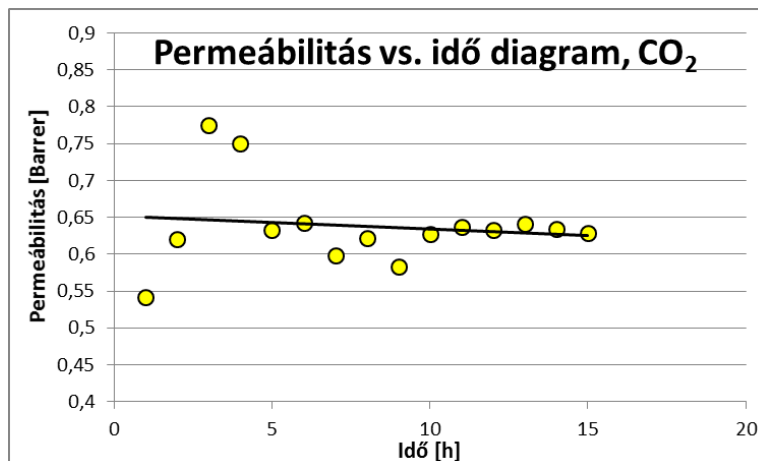
4.3.7. diagram: Új mérőrendszeren mért nyomás-idő értékek CO₂-ra

A transzmembrán nyomás átlag 2,82 bar-on volt, míg a tartály nyomása 5,75 bar-ról 5,15 bar-ra süllyedt.



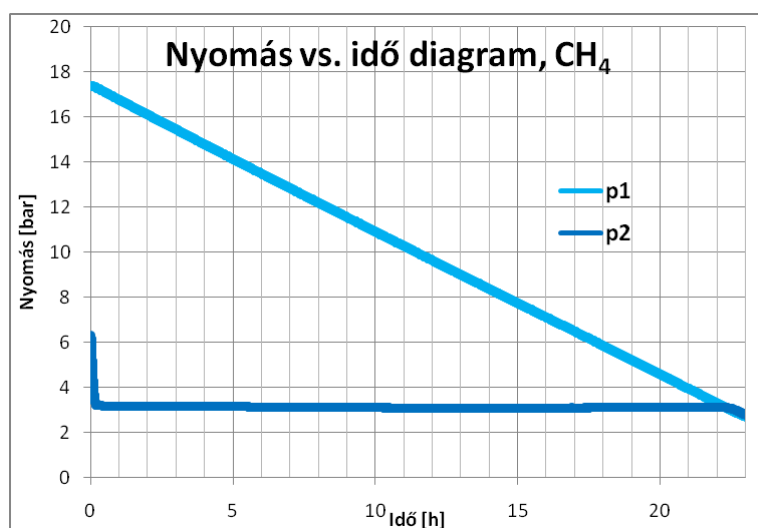
4.3.8. diagram: Új mérőrendszeren mért fluxus-idő értékek CO₂-ra

A diagramon látható csökkenést a mérőrendszer eredményezheti, valószínűsíthető ugyanis olyan kismértékű szivárgás, amit hagyományos módszerekkel kimérni nem tudtunk.



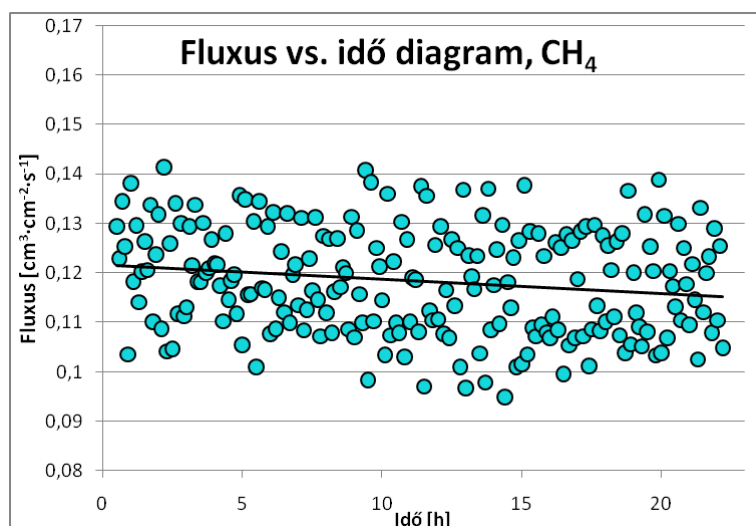
4.3.9. diagram: Új mérőrendszeren mért permeabilitás-idő értékek CO₂-ra

A permeabilitás értékek 0,78 és 0,54 Barrer közé estek az átlaguk 0,652 Barrer, szórásuk 0,0575 volt.

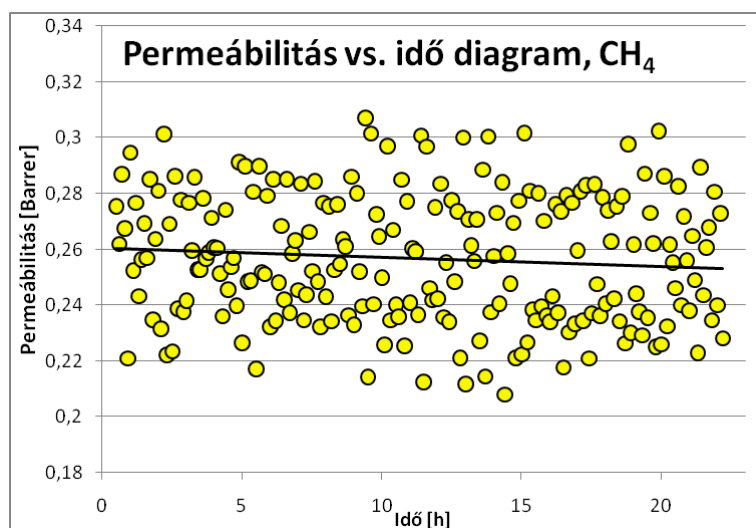


4.3.10. diagram: Új mérőrendszeren mért nyomás-idő értékek CH₄-ra

A diagram egy masszív tartálybeli nyomáscsökkenést reprezentál (17,7 bar-ról 3,2 bar-ra), a transzmembrán nyomás ez idő alatt végig állandó (3,2 bar körüli) értéken volt, azonban ez a változás időben lassú volt, több mint 20 óra alatt valósult meg.



4.3.11. diagram: Új mérőrendszeren mért fluxus-idő értékek CH₄-ra



4.3.12. diagram: Új mérőrendszeren mért permeabilitás-idő értékek CH₄-ra

A permeabilitás jellemzően 0,3 és 0,216 Barrer között mozgott, átlaguk 0,2580 Barrer, szórásuk 0,0443 volt.

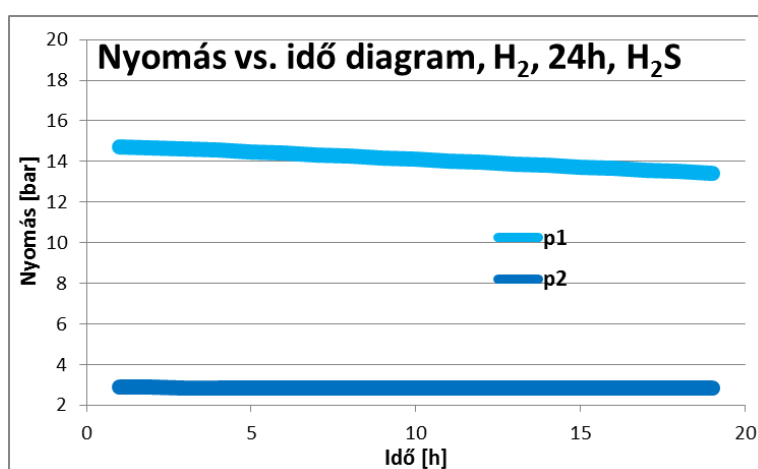
Ezeket a tiszta membránokra mért szórásadatokat kell összevetni a szennyezett membránokon mért permeabilitás, és akkor már egyértelműen meg tudjuk állapítani, hogy az aktuális szennyezőanyag szignifikánsan rontja-e a teljesítményt, vagy nem.

4.4 Új mérőrendszer szennyezett membránokkal

Kén-hidrogénnel változó ideig szennyeztünk membránokat, majd ezeket a roncsolt membránokat újra lemértük azokkal a gázokkal, amikkel a roncsolás előtt is vizsgáltuk. A 100 000 ppm H₂S-ben 24h-t inkubálódó membrán esetén mért eredmények:

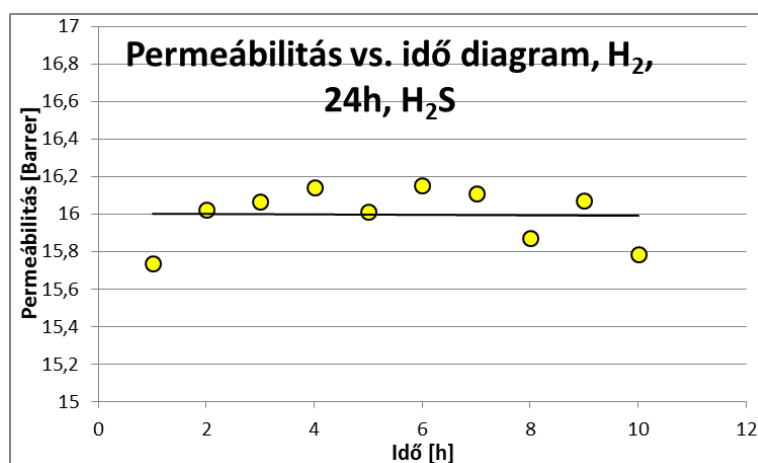
4.4.1. táblázat: 100 000 ppm kénhidrogénnel 1 napig kezelt membránok permeábilítása

	H ₂	N ₂	CO ₂
Permeábilítás [Barrer]	15,9978	5,8513	4,9694
Átlageltérés	0,1199	0,1522	0,1280
Szórás	0,1483	0,1860	0,1732



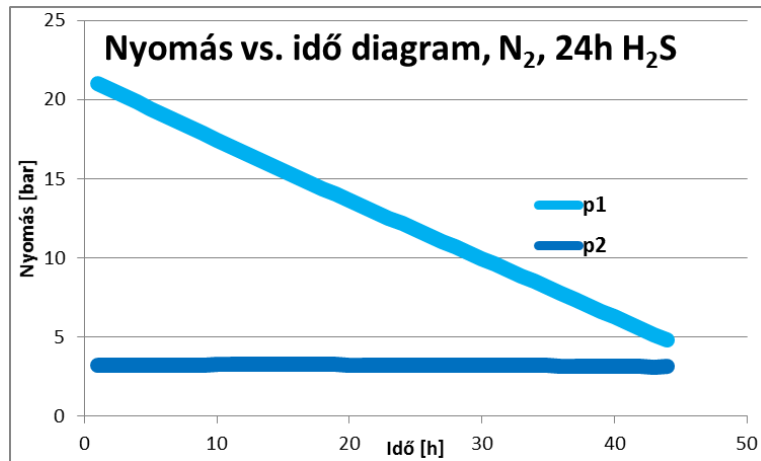
4.4.1. diagram: Új rendszeren mért nyomás-idő értékek H₂-re, 100 000 ppm H₂S

A tartály nyomása 14,7 bar-ról 13,4 bar-ra süllyedt, miközben a transzmembrán nyomás konstans 2,85 bar-on volt tartva.



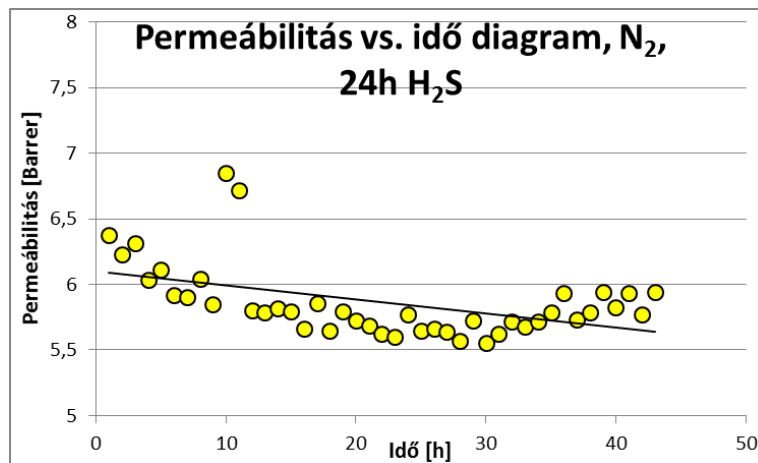
4.4.2. diagram: Új rendszeren mért permeábilítás-idő értékek H₂-re, 100 000 ppm H₂S

A permeábilítás értékek 16,14 és 15,73 Barrer közé estek az átlaguk 15,99 Barrer, szórásuk 0,1483 volt.



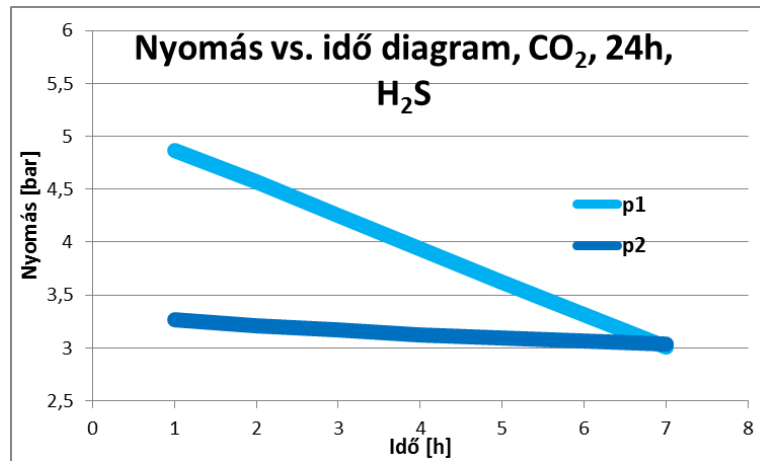
4.4.3. diagram: Új rendszeren mért nyomás-idő értékek N_2 -re, 100 000 ppm H_2S

Hasonlóan a kezeletlen membránon nitrogénre mért nyomás-idő diagramhoz, itt is egy nagymértékű tartálybeli nyomáscsökkenést láthatunk (21 bar-ról 4,9 bar-ra), mialatt transzmembrán nyomás állandó (3,3 bar körüli) értéken volt, ez a változás viszont több mint 40 óra alatt következett be.



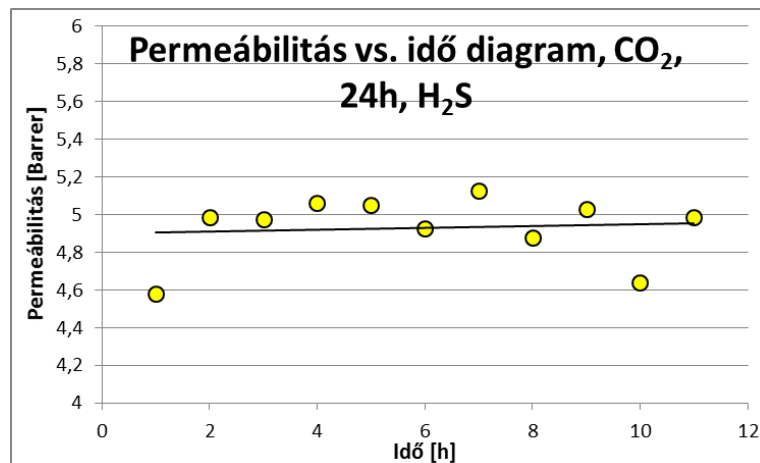
4.4.4. diagram: Új rendszeren mért permeabilitás-idő értékek N_2 -re, 100 000 ppm H_2S

A permeabilitás értékek 6,41 és 5,54 Barrer között változtak, átlaguk 5,85 Barrer, szórásuk 0,1860 volt. A csökkenő trend a már korábban említett – nem a membrán áteresztéséből eredő – csekély térfogatvesztésnek tudható be.



4.4.5. diagram: Új rendszeren mért nyomás-idő értékek CO₂-ra, 100 000 ppm H₂S

A tartály nyomása 4,87 bar-ról 3 bar-ra csökkent, a mérés alatt a transzmembrán nyomás átlagosan 3,1 bar-on volt tartva.

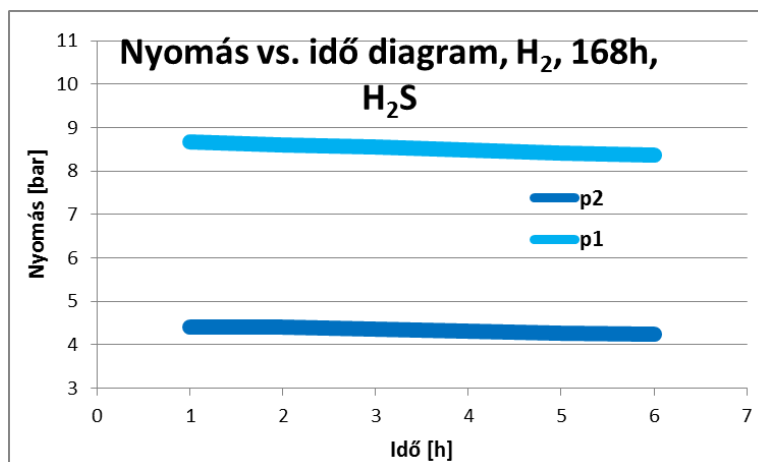


4.4.6. diagram: Új rendszeren mért permeabilitás-idő értékek CO₂-ra, 100 000 ppm H₂S

A permeabilitás értékek 5,13 és 4,58 Barrer között változtak, átlaguk 4,97 Barrer, szórásuk 0,1807 volt.

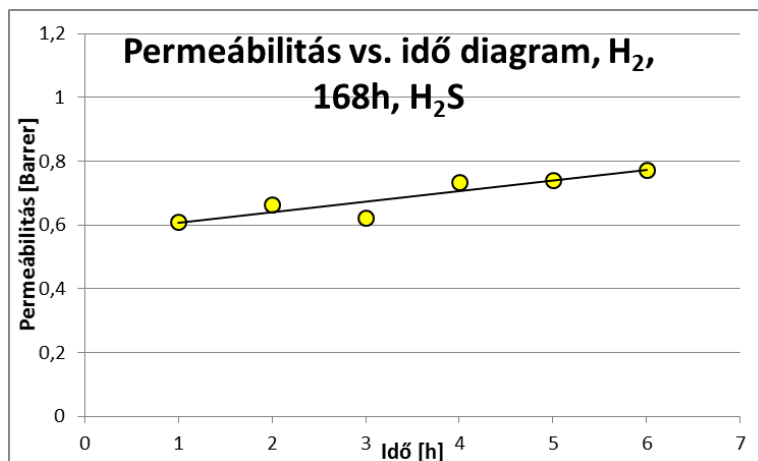
4.4.2. táblázat: 100 000 ppm kénhidrogénnel 7 napig kezelt membránok permeabilitása

	H ₂	N ₂	CO ₂
Permeabilitás [Barrer]	0,7067	0,4570	0,3922
Átlageltérés	0,0584	0,0448	0,0453
Szórás	0,0675	0,0608	0,0561



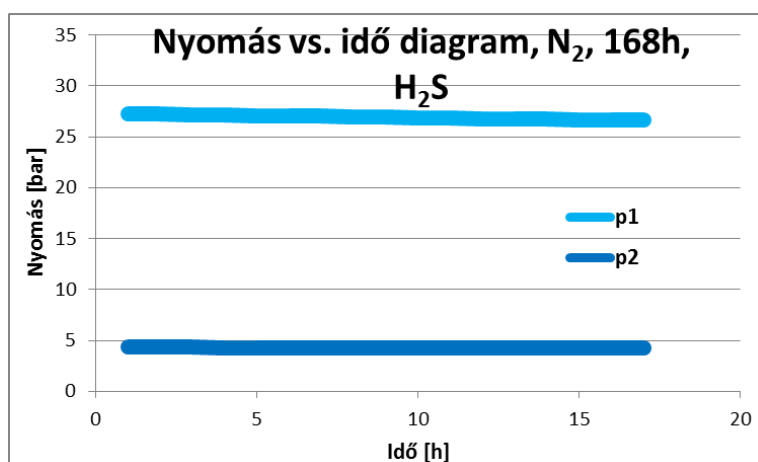
4.4.7. diagram: Új rendszeren mért nyomás-idő értékek H₂-re, 100 000 ppm H₂S

A transzmembrán nyomás átlag 4,33 bar-on volt, míg a tartály nyomása 8,66 bar-ról 8,36 bar-ra süllyedt.



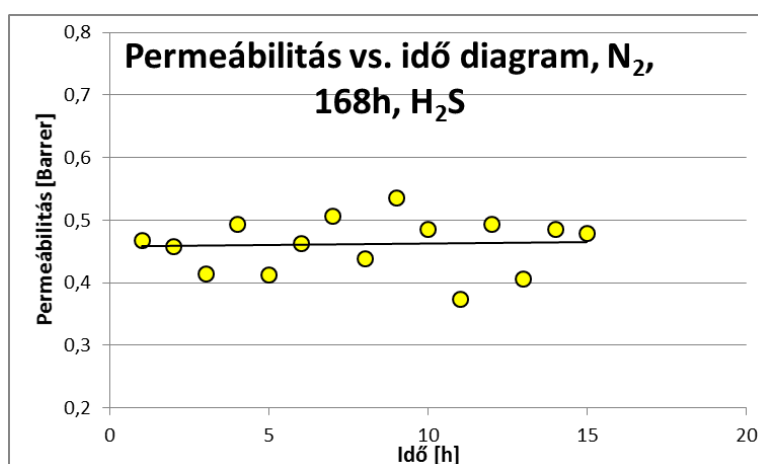
4.4.8. diagram: Új rendszeren mért permeabilitás-idő értékek H₂-re, 100 000 ppm H₂S

A grafikonról leolvasható, hogy a permeabilitás 0,62-0,77 Barrer között változott, az átlaga 0,7067 Barrer, a szórása pedig 0,0675 volt.



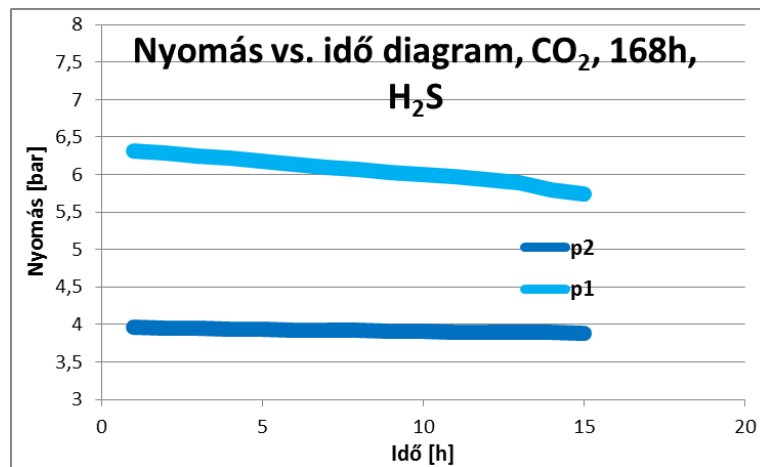
4.4.9. diagram: Új rendszeren mért nyomás-idő értékek N₂-re, 100 000 ppm H₂S

A tartály nyomása 27,2 bar-ról 26,6 bar-ra süllyedt, miközben a transzmembrán nyomás konstans 4,3 bar-on volt tartva.



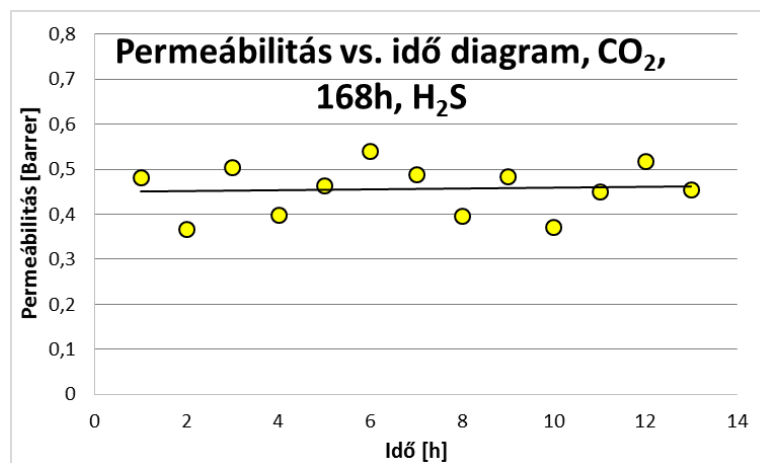
4.4.10. diagram: Új rendszeren mért permeabilitás-idő értékek N₂-re, 100 000 ppm H₂S

A permeabilitás jellemzően 0,37 és 0,54 Barrer között mozgott, átlaguk 0,457 Barrer, szórásuk 0,0608 volt.



4.4.11. diagram: Új rendszeren mért nyomás-idő értékek CO₂-ra, 100 000 ppm H₂S

A tartály nyomása 6m32 bar-ról 5,74 bar-ra csökkent, a mérés alatt a transzmembrán nyomás átlagosan 3,92 bar-on volt tartva.

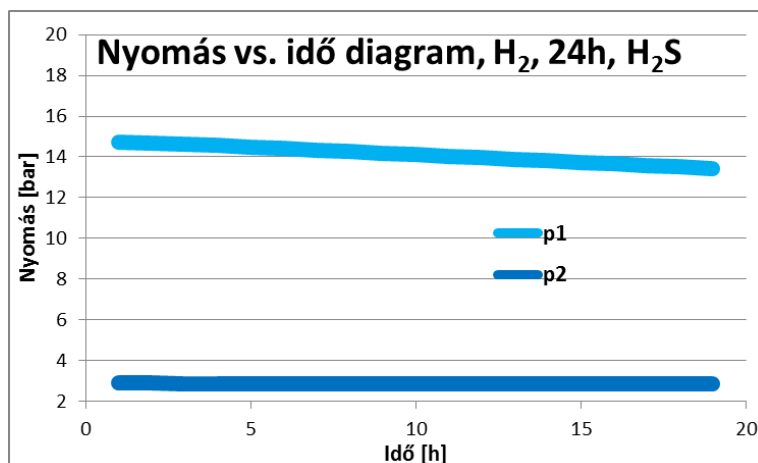


4.4.12. diagram: Új rendszeren mért permeabilitás-idő értékek CO₂-ra, 100 000 ppm H₂S

A permeabilitás értékek 0,54 és 0,37 Barrer közé estek az átlaguk 0,3922 Barrer, szórásuk 0,0561 volt

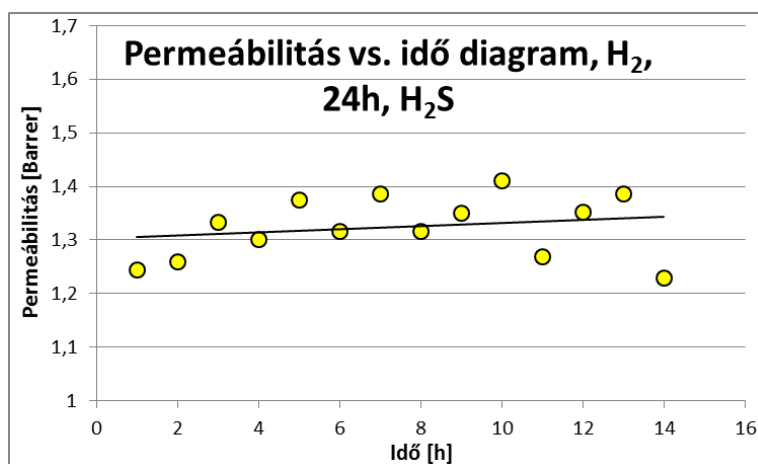
4.4.3. táblázat: 500 000 ppm kénhidrogénnel 1 napig kezelt membránok permeabilitása

	H ₂	CO ₂
Permeabilitás [Barrer]	1,3242	0,3732
Átlageltérés	0,0472	0,0514
Szórás	0,0574	0,0623



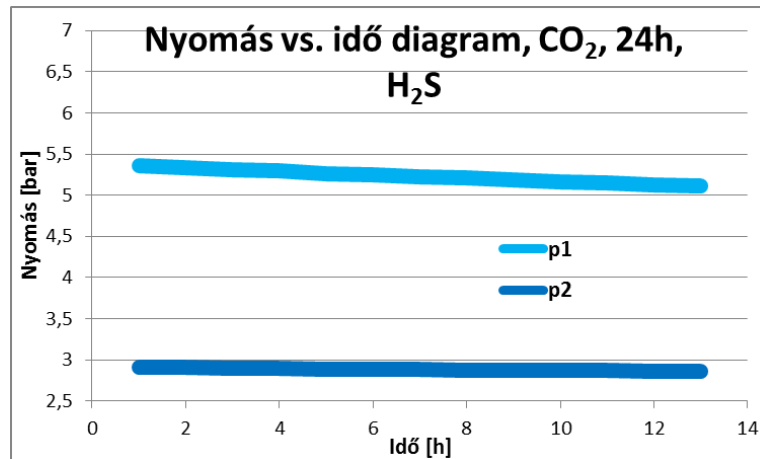
4.4.12. diagram: Új rendszeren mért nyomás-idő értékek H₂-re, 500 000 ppm H₂S

A transzmembrán nyomás átlag 2,84 bar-on volt, míg a tartály nyomása 14,72 bar-ról 13,44 bar-ra süllyedt.



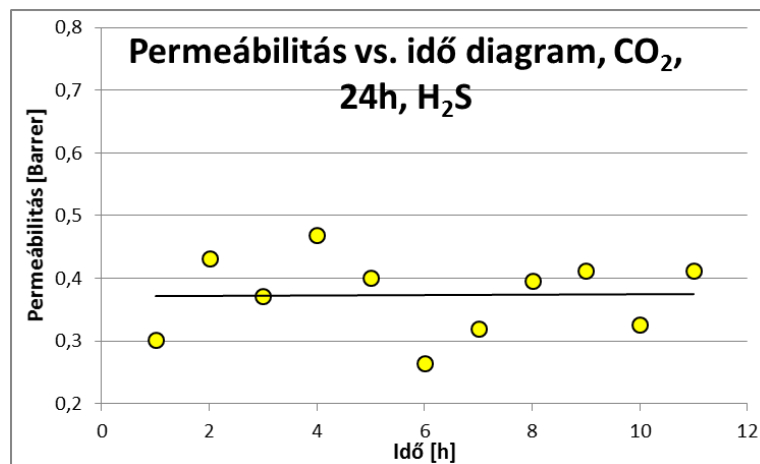
4.4.13. diagram: Új rendszeren mért permeabilitás-idő értékek H₂-re, 500 000 ppm H₂S

A permeabilitás értékek 1,41 és 1,23 Barrer között változtak, átlaguk 1,3242 Barrer, szórásuk 0,0574 volt.



4.4.14. diagram: Új rendszeren mért nyomás-idő értékek CO₂-ra, 500 000 ppm H₂S

A tartály nyomása 5,36 bar-ról 5,12 bar-ra süllyedt, miközben a transzmembrán nyomás konstans 2,88 bar-on volt tartva.

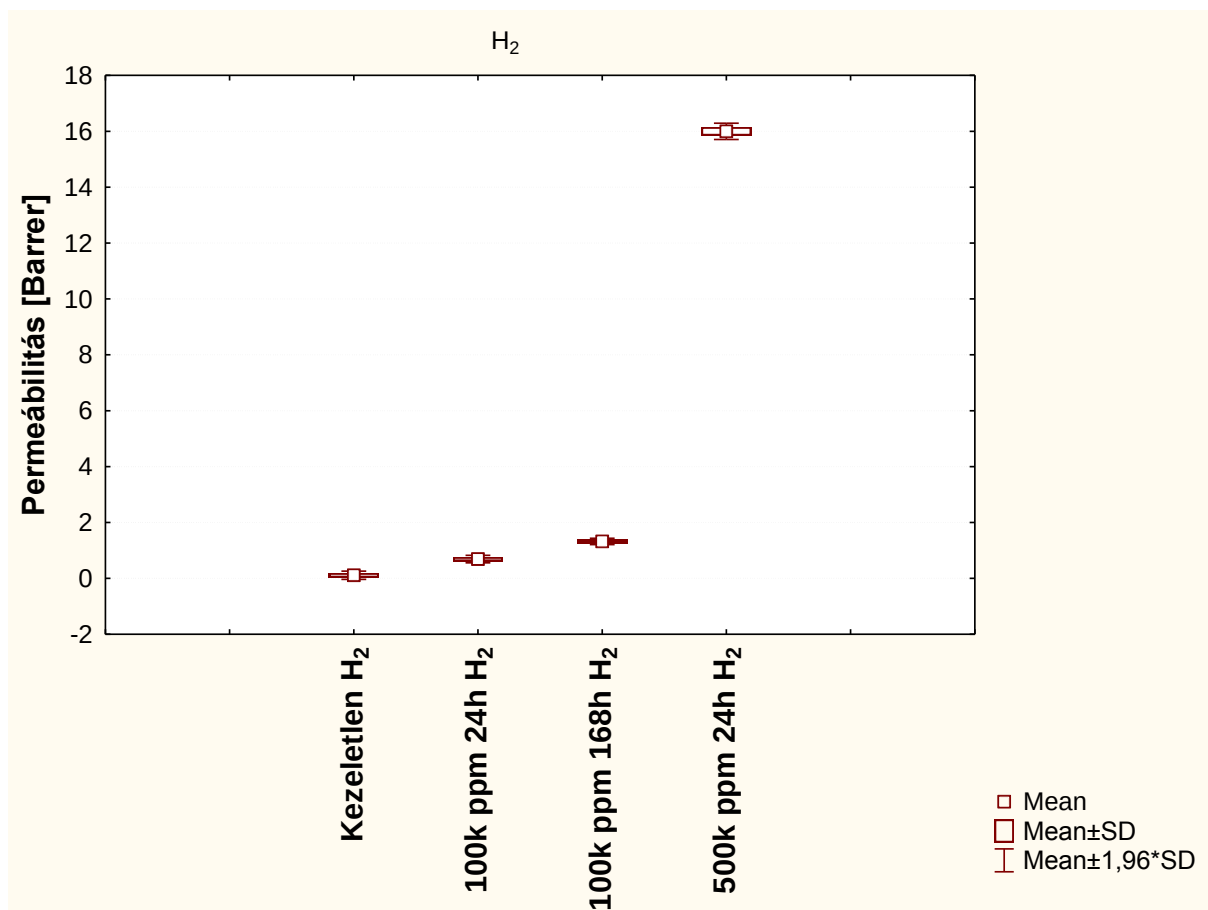


4.4.15. diagram: Új rendszeren mért permeabilitás-idő értékek CO₂-ra, 500 000 ppm H₂S

A permeabilitás értékek 0,47 és 0,27 Barrer közé estek az átlaguk 0,3732 Barrer, szórásuk 0,0623 volt.

4.5 Statisztikai kiértékelés

A statisztikai összehasonlítás során a Statistica 8 nevű szoftverrel dolgoztunk, és az érdekelt minket, hogy ha a tiszta gázokra mért permeabilitást a szennyezettel összevetjük, akkor van-e köztük jelentős különbség, vagy nincs. Ez ahhoz kell, hogy kísérlettervet tudjunk készíteni, ami alapján már összefüggést is tudunk adni az adott szennyezőanyag membránra gyakorolt roncsolásnak mértékére, mégpedig „koncentráció” · „behatási idő⁻¹” dimenzióban, például: ppm (H₂S) · h⁻¹-ban.



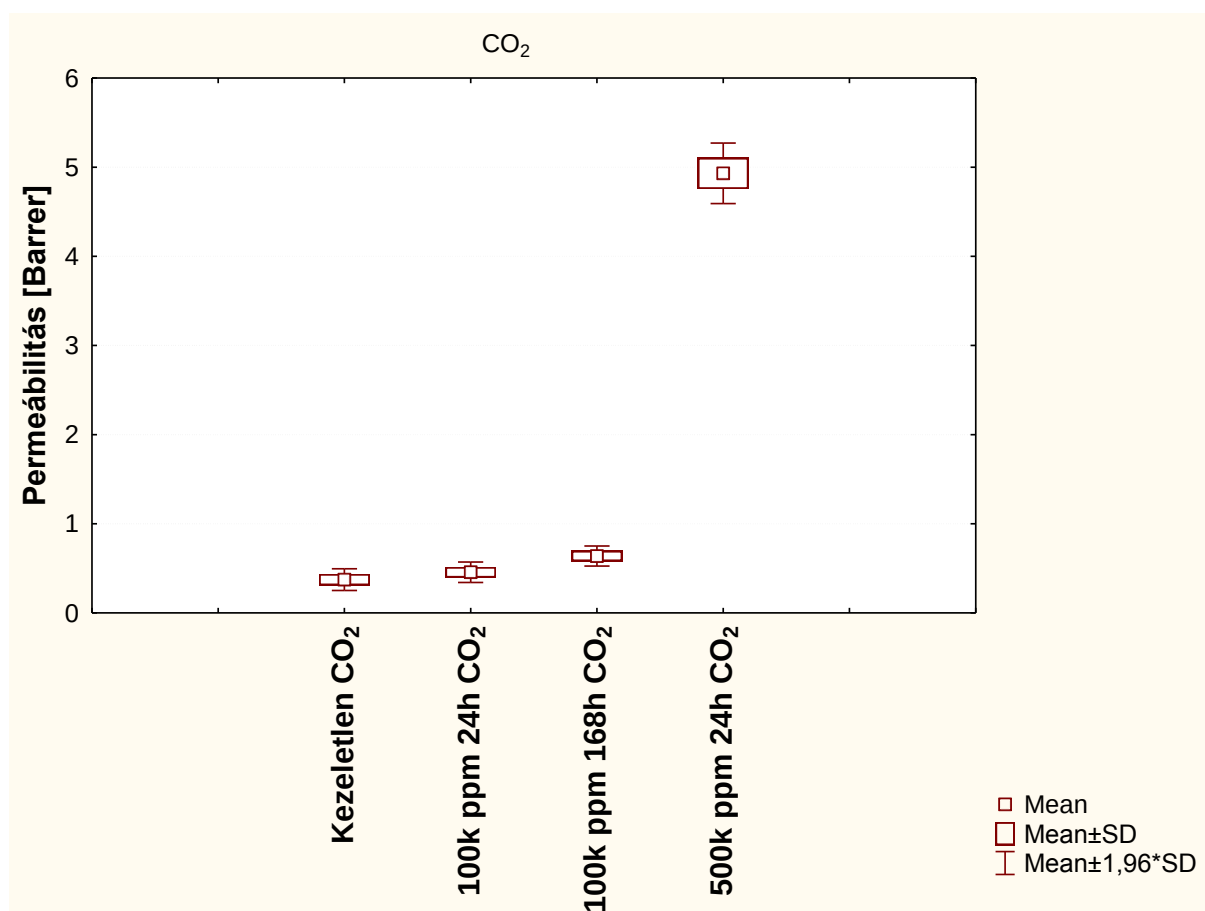
4.5.1. ábra: A H₂-re mért permeabilitások összehasonlítása

A grafikonon látható, hogy mind a 100 000 ppm-es, mind az 500 000 ppm-es inkubálás jelentős különbséget okozott az áteresztőképességben.

4.5.1. táblázat: A hidrogénre mért permeábilítás értékek közötti korreláció

Correlations (Spreadsheet2) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ $N=6$ (Casewise deletion of missing data)						
	Means	Std.Dev.	Kezeletl en H ₂	100k ppm 24h H ₂	100k ppm 168h H ₂	500k ppm 24h H ₂
Kezeletlen H₂	0,2080 6	0,127018	1,000000	-0,759494	-0,874065	-0,835333
100k ppm 24h H₂	0,6907 0	0,067546	-0,759494	1,000000	0,518492	0,685315
100k ppm 168h H₂	1,3051 2	0,047917	-0,874065	0,518492	1,000000	0,511497
500k ppm 42h H₂	16,022 99	0,151581	-0,835333	0,685315	0,511497	1,000000

A táblázatban a zölddel jelzett permeábilítás értékek között tapasztaltunk korrelációt.



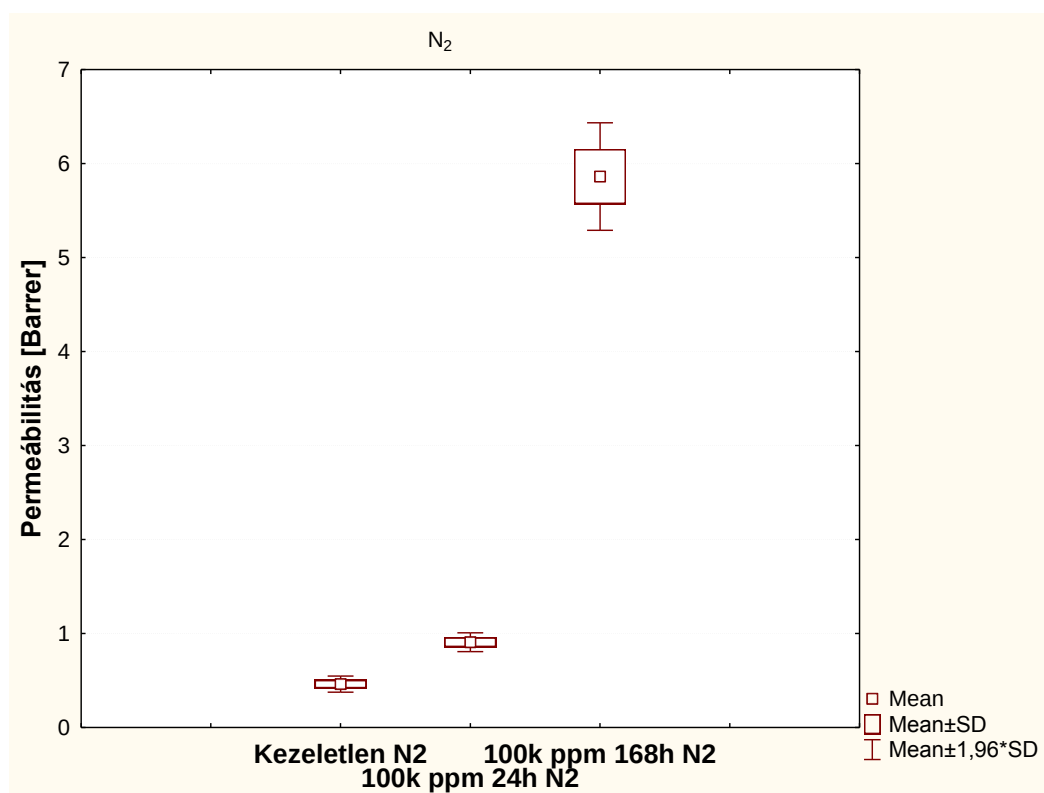
4.5.2. ábra: A CO₂-ra mért permeábilítások összehasonlítása

4.5.2. táblázat: A szén-dioxidra mért permeabilitás értékek közötti korreláció

Correlations (Spreadsheet11) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=11 (Casewise deletion of missing data)						
	Mean s	Std.D ev.	Kezeletlen CO ₂	100k ppm 24h CO ₂	100k ppm 168h CO ₂	500k ppm 24h CO ₂
Kezeletlen CO₂	0,373 220	0,062 299	1,000000	-0,552326	0,371744	0,489758
100k ppm 24h CO₂	0,450 200	0,057 912	-0,552326	1,000000	-0,029691	0,165114
100k ppm 168h CO₂	0,639 305	0,067 853	0,371744	-0,029691	1,000000	0,372587
500k ppm 24h CO₂	4,931 262	0,173 248	0,489758	0,165114	0,372587	1,000000

Nem volt statisztikailag szignifikáns korreláció a permeabilitások között.

A károsodás azonban tapasztalható volt fizikailag is, mivel az 500 000 ppm-es vizsgálatokat többször is újra kellett már mérni, mert a membrán mechanikai tartása jelentősen károsodott, és eltört a kapilláris.



4.5.3. ábra: A N₂-re mért permeabilitások összehasonlítása

4.5.3. táblázat: A nitrogénre mért permeabilitás értékek közötti korreláció

Correlations (Spreadsheet16) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=15 (Casewise deletion of missing data)					
	Means	Std.Dev	Kezeletlen N2	100k ppm 24h N2	100k ppm 168h N2
Kezeletlen N2	0,461547	0,043868	1,000000	0,196551	-0,377756
100k ppm 24h N2	0,905520	0,056302	0,196551	1,000000	-0,001830
100k ppm 168h N2	6,102495	0,336883	-0,377756	-0,001830	1,000000

Nitrogén esetén egyértelműen látszik, hogy a permeabilitás nő a roncsolás mértékével, korrelációt statisztikailag megállapítani ez esetben sem tudtunk.

Metánra nem tudtunk összehasonlító elemzést végezni, mivel azok a membránok, amikkel metánra mértünk eltörtek a kén-hidrogénes roncsolás következtében.

5. Összefoglaló

A membrános gázszeparációt a hagyományos szeparációs műveletekkel szembeni energiatakarékossága, alacsony környezeti terhelése és további előnyei miatt egyre szélesebb körben alkalmazzák. Napjainkban ezek a szempontok kiemelkedően fontosak a környezetszennyezés globális problémája és a meg nem újuló energiaforrások fogyása miatt. Mi kapilláris modulban lévő poliimid membrán permeációját vizsgáltuk a biogáz főbb alkotóival szemben.

Először egy egyszerű mérőrendszerrel végeztük a méréseinket, de hamar beláttuk, hogy a kapott értékek túl nagy szórása miatt egy pontosabb rendszerre van szükség. Ez a régi rendszer jó volt arra, hogy a kezdeti eredmények után meg tudjunk tervezni egy pontosabb rendszert.

Az új rendszerrel már kisebb szórásokat kaptunk, így a kisebb változásokat is pontosabban nyomon tudtuk követni. Miután a tiszta membránokra elvégeztük a méréseinket, a membránokat kén-hidrogén tartalmú atmoszférába helyeztük, különböző időtartamokra, különböző koncentrációkon. Ezzel az ipari gyakorlatban esetlegesen előforduló szennyezést szimuláltuk. A roncsolt membránokra megismételtük a méréseinket, és szignifikáns változásokat tapasztaltunk az eredményekben. Ez bizonyítja, hogy a kén-hidrogén valóban hatással volt a membrán anyagára, és a különböző gázok permeabilitását különböző mértékben változtatja meg.

A roncsolás a membrán mechanikai sajátosságait is negatívan befolyásolta, a membránszál veszített a tartásából és sokkal törékenyebbé vált. Ez a mérések kivitelezésében is komoly akadályt jelentett, ezért a jövőben egy új membránrögzítési eljárást kell kidolgoznunk a rendszerhez. Az új eljárással az elkészített kísérletterv alapján megfelelően ki tudjuk mérni a különböző gázok permeabilitásának szennyezések hatására történő megváltozását, és a jól definiálható teljesítményadatokat.

Irodalomjegyzék

1. Baker, R. W. Future directions of membrane gas separation technology, Ind. Eng. Chem. Res. 2002.
2. Bakonyi P. Biohidrogén termelése, kinyerése és dúsítása. Diplomadolgozat, Pannon Egyetem, Veszprém, 2009.
3. Bélafiné Bakó K. Membrános műveletek, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2002.
4. Búcsú D. Membrános gázszeparáció alkalmazása biohidrogén kinyerésére és koncentrálására. Doktori (Ph.D.) értekezés, Pannon Egyetem, Veszprém, 2008.
5. Haiqing Lin, Milad Yavari, Upper bound of polymeric membranes for mixed-gas CO₂/CH₄ separations, Journal of Membrane Science, Volume 475, 2015, 101-109
6. Kawakami, H. , M. Mikawa and S. Nagaoka, Gas transport properties of asymmetric polyimide membrane with an ultrathin surface skin layer, Macromolecules, 1998.
7. Koros WJ, KG Fleming. Membrane-based gas separation. J Membr Sci, 1993.
8. Noble, R. D., Stern, S. A. Membrane separations technology: principles and applications 1995.
9. Marco Scholz, Michael Alders, Theresa Lohaus, Matthias Wessling, Structural optimization of membrane-based biogas upgrading processes, Journal of Membrane Science, Volume 474, 15 January 2015, Pages 1-10
10. Orme CJ, ML Stone, MT Benson, ES Peterson. Testing of polymer membranes for selective permeability of hydrogen. Sep Sci Technol, 2003.
11. Robeson, L. M., Correlation of separation factor versus permeability for polymer membranes, J. Membr. Sci., 1991.
12. Scott, K. Hadbook of industrial membranes, 1995.
13. Staudt-Bickel, C. and W. J. Koros, Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking, J. Membr. Sci.,1999.
14. Szentgyörgyi E. Membránok alkalmazási lehetőségei a biogáz előállításánál. Doktori (Ph.D.) értekezés, Pannon Egyetem, Veszprém, 2010.
15. Wind, J. D. Improving polyimide membrane resistance to carbon dioxide plasticization in natural gas separations. Doctor of Philosophy dissertation, Austin, Texas, 2002.
16. White, L. S., T. A. Blinka, H. A. Kloczewski and I.-f. Wang, Properties of a polyimide gas separation membrane in natural gas streams, J. Membr. Sci.,1995.

Mellékletek

I. számú melléklet

I.1. táblázat: Kezdeti mérőrendszeren mért és számolt értékek tiszta membránon N₂-re

t [h]	p [bar]	fluxus [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]	permeábilítás [Barrer]
0,0	1,609	-	-
0,4	1,587	0,0268	0,9069
0,8	1,578	0,0380	1,2854
1,3	1,556	0,0282	0,9531
1,7	1,531	0,0241	0,8133
2,1	1,509	0,0322	1,0869
2,5	1,489	0,0255	0,8608
2,9	1,471	0,0242	0,8169
3,4	1,453	0,0200	0,6772
3,8	1,437	0,0263	0,8885
4,2	1,421	0,0145	0,4900
4,6	1,405	0,0224	0,7581
5,0	1,389	0,0186	0,6300
5,5	1,374	0,0268	0,9069
5,9	1,360	0,0649	2,1934
6,3	1,347	0,0196	0,6633
6,7	1,333	0,1758	5,9400
7,2	1,319	0,0385	1,2992
7,6	1,306	-0,0154	-0,5215
8,0	1,294	0,0171	0,5792
8,4	1,282	0,0309	1,0431
8,8	1,271	0,0145	0,4892
9,3	1,260	0,1236	4,1746
9,7	1,252	0,2295	7,7538
10,1	1,242	-0,1713	-5,7876
10,5	1,231	0,0917	3,0992
10,9	1,223	-0,0091	-0,3088
11,4	1,215	-0,0664	-2,2431
11,8	1,207	-0,0022	-0,0737
12,2	1,197	0,1880	6,3530
12,6	1,187	-0,0417	-1,4077
13,0	1,179	0,0583	1,9708
13,5	1,171	0,0260	0,8792
13,9	1,164	0,0609	2,0561
14,3	1,157	-0,0204	-0,6900
14,7	1,152	0,2006	6,7764
15,1	1,146	0,0771	2,6054
15,6	1,140	0,2954	9,9784

I.2. táblázat:Kezdeti mérőrendszeren mért és számolt értékek tiszta membránon CO₂-ra

t [h]	p [bar]	fluxus [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]	permeabilitás [Barrer]
0,0	1,868	-	-
0,1	1,814	0,2338	7,8992
0,3	1,762	0,2118	7,1538
0,4	1,713	0,1989	6,7199
0,6	1,665	0,1938	6,5469
0,7	1,620	0,1829	6,1776
0,8	1,579	0,1691	5,7115
1,0	1,541	0,1555	5,2546
1,1	1,503	0,1572	5,3123
1,3	1,466	0,1469	4,9615
1,4	1,438	0,0749	2,5308
1,5	1,411	0,1305	4,4100
1,7	1,391	0,1594	5,3852
1,8	1,355	0,1431	4,8328
2,0	1,323	0,1329	4,4885
2,1	1,295	0,1198	4,0477
2,2	1,269	0,1016	3,4338
2,4	1,248	0,0690	2,3308
2,5	1,229	0,0876	2,9607
2,7	1,208	0,0872	2,9446
2,8	1,189	0,0622	2,1023
2,9	1,171	0,0459	1,5508
3,1	1,156	0,0460	1,5554
3,2	1,141	0,0551	1,8623
3,4	1,128	0,0465	1,5714
3,5	1,117	0,0548	1,8508
3,6	1,106	0,0458	1,5461
3,8	1,096	0,0434	1,4677
3,9	1,088	0,0383	1,2923
4,1	1,080	0,0363	1,2254
4,2	1,073	0,0243	0,8203
4,3	1,066	0,0359	1,2143
4,5	1,060	0,0249	0,8400
4,6	1,055	0,0184	0,6231
4,8	1,050	0,0140	0,4731
4,9	1,045	-0,0205	-0,6935
5,0	1,041	0,0222	0,7500
5,2	1,039	0,0400	1,3500
5,3	1,035	0,1526	5,1566
5,5	1,033	0,0441	1,4908

II. számú melléklet

II.1. táblázat: Új mérőrendszeren mért és számolt értékek tiszta membránon H₂-re

t [h]	p ₁ [bar]	p ₂ [bar]	fluxus [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]	permeabilitás [Barrer]
0,0	9,572	5,181	-	-
0,1	9,542	4,835	0,0544	0,0760
0,1	9,495	4,817	0,0874	0,1226
0,2	9,456	4,812	0,0726	0,1019
0,2	9,413	4,810	0,0788	0,1107
0,3	9,367	4,802	0,0838	0,1179
0,3	9,325	4,801	0,0783	0,1102
0,4	9,276	4,798	0,0892	0,1257
0,4	9,235	4,798	0,0756	0,1065
0,5	9,183	4,797	0,0953	0,1343
0,5	9,132	4,796	0,0940	0,1325
0,6	9,092	4,796	0,0739	0,1041
0,6	9,042	4,795	0,0930	0,1311
0,7	8,996	4,797	0,0849	0,1196
0,7	8,950	4,798	0,0841	0,1184
0,8	8,896	4,798	0,0990	0,1394
0,8	8,846	4,798	0,0922	0,1299
0,9	8,806	4,798	0,0743	0,1046
0,9	8,758	4,798	0,0888	0,1251
1,0	8,719	4,798	0,0720	0,1014
1,0	8,666	4,797	0,0976	0,1375
1,1	8,618	4,796	0,0875	0,1232
1,1	8,571	4,798	0,0866	0,1220
1,2	8,529	4,798	0,0784	0,1104
1,2	8,476	4,797	0,0965	0,1359
1,3	8,435	4,796	0,0762	0,1073
1,3	8,383	4,796	0,0956	0,1347
1,4	8,330	4,797	0,0977	0,1377
1,4	8,288	4,796	0,0771	0,1086
1,5	8,246	4,796	0,0783	0,1103
1,5	8,206	4,794	0,0725	0,1021
1,6	8,153	4,794	0,0989	0,1394
1,6	8,100	4,794	0,0959	0,1351
1,7	8,056	4,794	0,0814	0,1147
1,7	8,013	4,794	0,0798	0,1125
1,8	7,967	4,794	0,0838	0,1181
1,8	7,920	4,792	0,0875	0,1234

II.2. táblázat: Új mérőrendszeren mért és számolt értékek tiszta membránon N₂-re

t [h]	p ₁ [bar]	p ₂ [bar]	fluxus [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]	permeabilitás [Barrer]
0,0	19,316	5,392	-	-
0,4	18,992	6,925	0,5972	0,5827
0,8	18,787	6,925	0,3772	0,3680
1,2	18,620	6,924	0,3068	0,2994
1,6	18,466	6,925	0,2845	0,2776
2,0	18,333	6,924	0,2441	0,2382
2,8	18,093	6,924	0,2232	0,2178
3,2	17,982	6,924	0,2042	0,1993
3,6	17,872	6,924	0,2029	0,1980
4,0	17,764	6,924	0,1989	0,1941
4,4	17,649	6,923	0,2106	0,2055
4,8	17,552	6,924	0,1802	0,1759
5,2	17,443	6,923	0,1996	0,1948
5,6	17,346	6,923	0,1800	0,1757
6,0	17,239	6,923	0,1956	0,1909
6,4	17,143	6,922	0,1781	0,1738
6,8	17,042	6,922	0,1855	0,1810
7,2	16,943	6,922	0,1826	0,1783
7,6	16,841	6,922	0,1867	0,1823
8,0	16,748	6,922	0,1727	0,1686
8,8	16,569	6,921	0,1645	0,1606
9,2	16,476	6,921	0,1708	0,1668
9,6	16,384	6,921	0,1706	0,1666
10,0	16,296	6,921	0,1610	0,1571
10,4	16,210	6,921	0,1592	0,1554
11,2	16,041	6,921	0,1527	0,1491
11,6	15,955	6,921	0,1580	0,1542
12,0	15,854	6,921	0,1866	0,1822
12,4	15,772	6,921	0,1500	0,1464
12,8	15,692	6,921	0,1469	0,1434
13,2	15,614	6,921	0,1443	0,1409
13,6	15,536	6,921	0,1434	0,1400
14,0	15,448	6,921	0,1618	0,1580
14,8	15,293	6,921	0,1408	0,1375
15,2	15,219	6,921	0,1372	0,1339
15,6	15,130	6,921	0,1641	0,1602
16,0	15,059	6,921	0,1308	0,1277
16,8	14,820	5,939	0,3071	0,3493
17,2	14,737	6,920	0,1532	0,1496

II.3. táblázat: Új mérőrendszeren mért és számolt értékek tiszta membránon CO₂-re

t [h]	p ₁ [bar]	p ₂ [bar]	fluxus [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]	permeabilitás [Barrer]
0,0	7,043	5,411	-	-
0,1	6,974	5,113	0,1267	0,1674
0,2	6,929	5,162	0,0834	0,1092
0,3	6,889	5,157	0,0743	0,0974
0,4	6,849	5,137	0,0729	0,0959
0,5	6,816	5,112	0,0609	0,0804
0,6	6,779	5,092	0,0674	0,0894
0,7	6,745	5,075	0,0634	0,0844
0,8	6,721	5,058	0,0450	0,0601
0,9	6,687	5,043	0,0627	0,0840
1,0	6,650	5,029	0,0669	0,0898
1,1	6,622	5,014	0,0515	0,0694
1,2	6,593	5,000	0,0544	0,0736
1,3	6,560	4,985	0,0606	0,0821
1,4	6,525	4,969	0,0642	0,0873
1,5	6,500	4,956	0,0453	0,0618
1,6	6,472	4,947	0,0531	0,0726
1,7	6,438	4,939	0,0620	0,0848
1,8	6,403	4,928	0,0637	0,0873
1,9	6,377	4,921	0,0484	0,0664
2,0	6,344	4,911	0,0615	0,0846
2,1	6,319	4,904	0,0460	0,0634
2,2	6,284	4,898	0,0631	0,0870
2,3	6,254	4,891	0,0564	0,0780
2,4	6,221	4,886	0,0613	0,0847
2,5	6,197	4,879	0,0428	0,0593
2,6	6,163	4,874	0,0624	0,0865
2,7	6,130	4,870	0,0613	0,0851

II.4. táblázat: Új mérőrendszeren mért és számolt értékek tiszta membránon CH₄-ra

t [h]	p ₁ [bar]	p ₂ [bar]	fluxus [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]	permeabilitás [Barrer]
0,0	17,396	6,926	-	-
0,5	17,117	3,174	0,5153	1,0968
1,0	16,778	3,167	0,6247	1,3329
1,5	16,447	3,171	0,6090	1,2977
2,0	16,110	3,171	0,6204	1,3221
2,5	15,793	3,162	0,5851	1,2501
3,0	15,467	3,163	0,6005	1,2829
3,5	15,129	3,159	0,6214	1,3292
4,0	14,793	3,159	0,6200	1,3264
4,5	14,471	3,154	0,5923	1,2689
5,0	14,150	3,146	0,5913	1,2700
5,5	13,826	3,142	0,5980	1,2862
6,0	13,497	3,133	0,6055	1,3059
6,5	13,175	3,129	0,5926	1,2798
7,0	12,851	3,125	0,5971	1,2912
7,5	12,530	3,118	0,5917	1,2821
8,0	12,208	3,112	0,5925	1,2865
8,5	11,885	3,108	0,5954	1,2944
9,0	11,565	3,103	0,5884	1,2810
9,5	11,243	3,100	0,5937	1,2941
10,0	10,912	3,096	0,6097	1,3307
10,5	10,598	3,094	0,5794	1,2653
11,0	10,284	3,091	0,5786	1,2647
11,5	9,968	3,087	0,5807	1,2708
12,0	9,645	3,087	0,5951	1,3026
12,5	9,326	3,087	0,5877	1,2864
13,0	9,015	3,087	0,5733	1,2549
13,5	8,696	3,085	0,5870	1,2857
14,0	8,375	3,083	0,5928	1,2992
14,5	8,061	3,087	0,5775	1,2639
15,0	7,754	3,087	0,5656	1,2380
15,5	7,436	3,087	0,5860	1,2825
16,0	7,123	3,087	0,5761	1,2609
16,5	6,813	3,091	0,5709	1,2479
17,0	6,495	3,091	0,5856	1,2802
17,5	6,183	3,094	0,5752	1,2561
18,0	5,863	3,096	0,5894	1,2865
18,5	5,542	3,100	0,5912	1,2888
19,0	5,219	3,099	0,5943	1,2957
19,5	4,912	3,103	0,5664	1,2333
20,0	4,591	3,104	0,5921	1,2886

III. számú melléklet

III.1. táblázat: Új mérőrendszeren mért és számolt értékek H₂-re, 100 000 ppmH₂S, 24h

t [h]	p ₁ [bar]	p ₂ [bar]	fluxus [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]	permeabilitás [Barrer]
0,0	9,745	4,066	-	-
0,1	9,626	3,928	0,2196	0,3777
0,2	9,523	3,758	0,1890	0,3398
0,3	9,426	3,709	0,1786	0,3255
0,4	9,330	3,665	0,1770	0,3262
0,5	9,238	3,629	0,1708	0,3180
0,6	9,143	3,595	0,1741	0,3272
0,7	9,052	3,572	0,1684	0,3186
0,8	8,963	3,555	0,1636	0,3109
0,9	8,862	3,538	0,1864	0,3561
1,0	8,770	3,519	0,1691	0,3247
1,1	8,685	3,506	0,1560	0,3006
1,2	8,596	3,489	0,1648	0,3192
1,3	8,515	3,473	0,1496	0,2909
1,4	8,415	3,461	0,1832	0,3576
1,5	8,327	3,449	0,1630	0,3194
1,6	8,241	3,433	0,1569	0,3088
1,7	8,158	3,420	0,1531	0,3024
1,8	8,071	3,410	0,1604	0,3179
1,9	7,989	3,400	0,1507	0,2995
2,0	7,902	3,392	0,1607	0,3201
2,1	7,816	3,384	0,1580	0,3155
2,2	7,742	3,375	0,1363	0,2728

III.2. táblázat: Új mérőrendszeren mért és számolt értékek N₂-re, 100 000 ppm H₂S, 24h

t [h]	p ₁ [bar]	p ₂ [bar]	fluxus [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]	permeabilitás [Barrer]
0,0	17,867	3,284	-	-
1,0	17,331	4,391	0,9881	1,5205
2,0	17,095	4,346	0,4336	0,6741
3,0	16,871	4,326	0,4138	0,6464
4,0	16,660	4,311	0,3884	0,6086
5,0	16,447	4,301	0,3913	0,6148
6,0	16,242	4,289	0,3776	0,5948
7,0	16,041	4,281	0,3711	0,5857
8,0	15,837	4,270	0,3760	0,5950
9,0	15,635	4,261	0,3721	0,5901
10,0	15,439	4,252	0,3616	0,5745
11,0	15,243	4,244	0,3608	0,5744
12,0	15,038	4,239	0,3767	0,6004
13,0	14,845	4,230	0,3553	0,5676
14,0	14,652	4,223	0,3557	0,5692
15,0	14,463	4,216	0,3483	0,5582
16,0	14,266	4,206	0,3630	0,5831
17,0	14,080	4,199	0,3419	0,5503
18,0	13,897	4,187	0,3387	0,5466
19,0	13,727	4,176	0,3132	0,5068
20,0	13,541	4,161	0,3415	0,5545
21,0	13,366	4,149	0,3227	0,5256
22,0	13,190	4,133	0,3235	0,5288
23,0	13,012	4,120	0,3285	0,5388
24,0	12,824	4,112	0,3465	0,5693
25,0	12,645	4,104	0,3295	0,5425
26,0	12,450	4,100	0,3584	0,5906
27,0	12,275	4,096	0,3240	0,5345
28,0	12,089	4,091	0,3416	0,5642
29,0	11,918	4,084	0,3153	0,5216
30,0	11,724	4,075	0,3570	0,5919
31,0	11,552	4,067	0,3180	0,5282
32,0	11,377	4,060	0,3215	0,5351
33,0	11,196	4,051	0,3330	0,5554
34,0	11,023	4,043	0,3199	0,5346
35,0	10,850	4,030	0,3186	0,5341
36,0	10,678	4,021	0,3158	0,5307
37,0	10,517	4,010	0,2970	0,5005
38,0	10,343	3,998	0,3208	0,5422
39,0	10,181	3,986	0,2972	0,5037
40,0	10,008	3,973	0,3205	0,5449

III.3. táblázat: Új mérőrendszeren mért és számolt értékek CO₂-re, 100 000 ppm H₂S, 24h

t [h]	p ₁ [bar]	p ₂ [bar]	fluxus [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]	permeabilitás [Barrer]
0,0	6,919	3,474	-	-
0,1	6,848	3,440	0,1312	0,2577
0,2	6,802	3,439	0,0837	0,1643
0,3	6,762	3,412	0,0741	0,1466
0,4	6,727	3,389	0,0646	0,1288
0,5	6,689	3,375	0,0706	0,1413
0,6	6,651	3,363	0,0696	0,1398
0,7	6,621	3,350	0,0553	0,1116
0,8	6,582	3,341	0,0716	0,1449
0,9	6,547	3,330	0,0648	0,1315
1,0	6,520	3,325	0,0498	0,1012
1,1	6,483	3,317	0,0684	0,1393
1,2	6,444	3,309	0,0705	0,1439
1,3	6,406	3,305	0,0711	0,1455
1,4	6,376	3,300	0,0554	0,1134
1,5	6,341	3,295	0,0632	0,1296
1,6	6,315	3,288	0,0496	0,1019
1,7	6,272	3,283	0,0777	0,1599
1,8	6,237	3,278	0,0651	0,1343
1,9	6,195	3,274	0,0766	0,1581
2,0	6,169	3,269	0,0482	0,0997
2,1	6,137	3,267	0,0595	0,1230
2,2	6,112	3,266	0,0454	0,0939
2,3	6,081	3,263	0,0569	0,1179
2,4	6,054	3,259	0,0500	0,1037
2,5	6,026	3,259	0,0526	0,1091
2,6	6,008	3,254	0,0318	0,0661
2,7	5,970	3,255	0,0703	0,1458
2,8	5,939	3,251	0,0584	0,1213
2,9	5,908	3,250	0,0558	0,1160
3,0	5,871	3,247	0,0680	0,1416
3,1	5,837	3,247	0,0637	0,1325
3,2	5,814	3,244	0,0423	0,0882
3,3	5,778	3,243	0,0667	0,1390
3,4	5,740	3,243	0,0697	0,1452
3,5	5,715	3,239	0,0460	0,0960
3,6	5,685	3,239	0,0546	0,1138
3,7	5,647	3,237	0,0710	0,1482
3,8	5,613	3,234	0,0619	0,1293
3,9	5,584	3,234	0,0530	0,1107
4,0	5,550	3,234	0,0630	0,1316

IV. számú melléklet

IV.1. táblázat: Új mérőrendszeren mért és számolt értékek H₂-re, 100 000 ppm H₂S, 168h

t [h]	p ₁ [bar]	p ₂ [bar]	fluxus [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]	permeabilitás [Barrer]
0,0	9,665	3,504	-	-
0,1	9,576	4,171	0,1641	0,2658
0,2	9,508	3,859	0,1239	0,2170
0,3	9,436	3,688	0,1330	0,2438
0,4	9,370	3,650	0,1212	0,2243
0,5	9,303	3,596	0,1233	0,2317
0,6	9,225	3,543	0,1450	0,2765
0,7	9,155	3,495	0,1279	0,2472
0,8	9,074	3,457	0,1506	0,2943
0,9	9,005	3,433	0,1258	0,2476
1,0	8,928	3,413	0,1428	0,2827
1,1	8,854	3,397	0,1363	0,2711
1,2	8,765	3,381	0,1628	0,3254
1,3	8,689	3,368	0,1413	0,2835
1,4	8,612	3,360	0,1419	0,2853
1,5	8,531	3,352	0,1492	0,3008
1,6	8,452	3,344	0,1452	0,2934
1,7	8,373	3,339	0,1449	0,2931
1,8	8,299	3,331	0,1373	0,2786
1,9	8,218	3,325	0,1482	0,3012
2,0	8,144	3,319	0,1368	0,2786
2,1	8,072	3,311	0,1326	0,2707
2,2	7,994	3,306	0,1429	0,2921
2,3	7,921	3,298	0,1351	0,2768
2,4	7,839	3,290	0,1511	0,3103
2,5	7,766	3,285	0,1339	0,2754
2,6	7,694	3,277	0,1330	0,2742
2,7	7,614	3,273	0,1478	0,3052
2,8	7,537	3,265	0,1406	0,2911

IV.2. táblázat: Új mérőrendszeren mért és számolt értékek N₂-re, 100 000 ppm H₂S, 168h

t [h]	p ₁ [bar]	p ₂ [bar]	fluxus [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]	permeabilitás [Barrer]
0,0	20,205	3,536	-	-
0,5	19,926	4,166	0,5138	0,8334
1,0	19,786	4,109	0,2581	0,4244
1,5	19,665	4,084	0,2230	0,3689
2,0	19,561	4,063	0,1922	0,3196
2,5	19,452	4,051	0,1995	0,3327
3,0	19,345	4,040	0,1985	0,3319
3,5	19,250	4,030	0,1746	0,2926
4,0	19,165	4,018	0,1567	0,2634
4,5	19,068	4,007	0,1779	0,3001
5,0	18,963	4,002	0,1946	0,3286
5,5	18,857	3,994	0,1952	0,3302
6,0	18,759	3,990	0,1803	0,3053
6,5	18,653	3,986	0,1941	0,3291
7,0	18,555	3,982	0,1809	0,3070
7,5	18,450	3,978	0,1945	0,3303
8,0	18,338	3,974	0,2048	0,3483
8,5	18,236	3,974	0,1895	0,3222
9,0	18,128	3,970	0,1988	0,3383
9,5	18,032	3,969	0,1767	0,3008
10,0	17,920	3,966	0,2059	0,3508
10,5	17,821	3,966	0,1824	0,3108
11,0	17,718	3,962	0,1890	0,3223
11,5	17,615	3,957	0,1906	0,3254
12,0	17,518	3,957	0,1779	0,3038
12,5	17,413	3,954	0,1945	0,3323
13,0	17,317	3,950	0,1758	0,3007
13,5	17,213	3,949	0,1929	0,3301
14,0	17,117	3,945	0,1764	0,3022
14,5	17,000	3,942	0,2150	0,3686
15,0	16,916	3,941	0,1553	0,2662
15,5	16,813	3,937	0,1899	0,3259
16,0	16,714	3,933	0,1823	0,3131
16,5	16,618	3,933	0,1754	0,3013
17,0	16,520	3,929	0,1815	0,3121
17,5	16,428	3,929	0,1701	0,2926
18,0	16,324	3,925	0,1902	0,3275
18,5	16,225	3,925	0,1835	0,3159
19,0	16,127	3,921	0,1791	0,3087
19,5	16,011	3,919	0,2140	0,3690
20,0	15,923	3,916	0,1628	0,2809

IV.3. táblázat: Új mérőrendszeren mért és számolt értékek CO₂-re, 100 000 ppm H₂S, 168h

t [h]	p ₁ [bar]	p ₂ [bar]	fluxus [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]	permeabilitás [Barrer]
0,0	5,790	3,257		
0,2	5,708	3,331	0,1510	0,3063
0,4	5,642	3,294	0,1207	0,2475
0,6	5,594	3,282	0,0887	0,1826
0,8	5,531	3,265	0,1166	0,2413
1,0	5,481	3,256	0,0913	0,1895
1,2	5,432	3,244	0,0912	0,1899
1,4	5,382	3,236	0,0910	0,1899
1,6	5,321	3,228	0,1131	0,2368
1,8	5,272	3,224	0,0899	0,1885
2,0	5,226	3,219	0,0854	0,1793
2,2	5,170	3,216	0,1020	0,2142
2,4	5,124	3,211	0,0858	0,1805
2,6	5,072	3,208	0,0944	0,1989
2,8	5,028	3,204	0,0815	0,1719
3,0	4,985	3,200	0,0796	0,1680
3,2	4,923	3,200	0,1133	0,2392
3,4	4,871	3,196	0,0972	0,2055
3,6	4,822	3,192	0,0892	0,1889
3,8	4,766	3,191	0,1035	0,2191
4,0	4,719	3,191	0,0865	0,1831
4,2	4,665	3,187	0,0989	0,2096
4,4	4,617	3,187	0,0896	0,1899
4,6	4,562	3,186	0,1007	0,2136
4,8	4,513	3,183	0,0912	0,1936
5,0	4,458	3,183	0,1010	0,2144
5,2	4,415	3,183	0,0786	0,1668
5,4	4,358	3,181	0,1052	0,2235
5,6	4,314	3,179	0,0807	0,1715
5,8	4,256	3,179	0,1082	0,2299
6,0	4,210	3,179	0,0844	0,1794
6,2	4,159	3,179	0,0927	0,1970
6,4	4,113	3,180	0,0860	0,1828
6,6	4,049	3,179	0,1169	0,2484
6,8	4,004	3,179	0,0829	0,1762
7,0	3,955	3,179	0,0906	0,1926
7,2	3,908	3,179	0,0868	0,1845
7,4	3,849	3,179	0,1081	0,2297
7,6	3,801	3,179	0,0883	0,1876
7,8	3,755	3,180	0,0860	0,1827
8,0	3,709	3,179	0,0840	0,1785

V. számú melléklet

V.1. táblázat:Új mérőrendszeren mért és számolt értékek H₂-re, 500 000 ppm H₂S, 24h

t [h]	p ₁ [bar]	p ₂ [bar]	fluxus [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]	permeabilitás [Barrer]
0,0	10,323	2,727	-	-
0,5	10,035	6,624	0,5309	0,5415
1,0	9,865	6,625	0,3130	0,3192
1,5	9,651	6,152	0,3940	0,4328
2,0	9,405	5,464	0,4524	0,5594
2,5	9,157	5,163	0,4565	0,5974
3,0	8,910	4,953	0,4564	0,6227
3,5	8,673	4,782	0,4350	0,6147
4,0	8,457	4,621	0,3989	0,5832
4,5	8,242	4,466	0,3954	0,5982
5,0	8,036	4,321	0,3799	0,5940
5,5	7,845	4,180	0,3513	0,5678
6,0	7,644	4,043	0,3708	0,6197
7,0	7,282	3,789	0,3312	0,5906
7,5	7,106	3,663	0,3249	0,5993
8,0	6,943	3,540	0,2994	0,5714
8,5	6,777	3,420	0,3061	0,6047
9,0	6,613	3,308	0,3018	0,6165
9,5	6,465	3,193	0,2735	0,5787
10,0	6,327	3,085	0,2541	0,5566
10,5	6,177	2,983	0,2758	0,6248
11,0	6,048	2,890	0,2379	0,5563
11,5	5,918	2,800	0,2385	0,5754
12,0	5,787	2,759	0,2422	0,5932
12,5	5,652	2,725	0,2481	0,6151
13,0	5,519	2,693	0,2449	0,6146
13,5	5,395	2,660	0,2282	0,5796
14,0	5,274	2,625	0,2232	0,5745
14,5	5,156	2,592	0,2175	0,5671
15,0	5,034	2,561	0,2253	0,5945
15,5	4,919	2,528	0,2107	0,5631
16,0	4,803	2,495	0,2150	0,5823
16,5	4,688	2,460	0,2119	0,5822
17,0	4,564	2,425	0,2276	0,6341
17,5	4,458	2,391	0,1957	0,5531
18,0	4,348	2,355	0,2018	0,5788
18,5	4,227	2,320	0,2225	0,6481
19,0	4,123	2,291	0,1931	0,5695
19,5	4,015	2,255	0,1992	0,5966

V.2. táblázat:Új mérőrendszeren mért és számolt értékek CO₂-re, 500 000 ppm H₂S, 24h

t [h]	p ₁ [bar]	p ₂ [bar]	fluxus [cm ³ cm ⁻² s ⁻¹]	permeabilitás [Barrer]
0,0	19,792	1,915	-	-
1,0	19,573	6,620	0,4050	0,4134
2,0	19,407	6,620	0,3053	0,3116
3,0	19,100	6,620	0,5650	0,5767
4,0	18,897	6,621	0,3746	0,3823
5,0	18,722	6,621	0,3213	0,3279
6,0	18,574	6,622	0,2735	0,2790
7,0	18,435	6,620	0,2553	0,2606
8,0	18,302	6,623	0,2452	0,2502
9,0	18,156	6,621	0,2685	0,2740
10,0	18,031	6,623	0,2315	0,2362
11,0	17,910	6,623	0,2218	0,2263
12,0	17,792	6,623	0,2181	0,2225
13,0	17,673	6,623	0,2195	0,2240
14,0	17,561	6,623	0,2068	0,2110
15,0	17,441	6,623	0,2197	0,2242
16,0	17,342	6,623	0,1832	0,1869
17,0	17,222	6,623	0,2207	0,2251
18,0	17,106	6,624	0,2138	0,2181
19,0	16,988	6,624	0,2164	0,2207
20,0	16,880	6,624	0,2004	0,2044
21,0	16,782	6,624	0,1806	0,1842
22,0	16,708	6,623	0,1348	0,1376
23,0	16,657	6,621	0,0946	0,0965
24,0	16,593	6,620	0,1185	0,1209
25,0	16,740	6,621	-0,2705	-0,2760
26,0	16,683	6,621	0,1046	0,1067
27,0	16,406	6,620	0,5105	0,5210
28,0	16,239	6,621	0,3069	0,3132
29,0	16,083	6,622	0,2878	0,2936
30,0	15,957	6,621	0,2313	0,2360
31,0	15,848	6,623	0,2012	0,2052
32,0	15,735	6,623	0,2088	0,2130
33,0	15,628	6,623	0,1972	0,2012
34,0	15,532	6,623	0,1755	0,1791
35,0	15,429	6,623	0,1901	0,1939
36,0	15,334	6,623	0,1761	0,1796
37,0	15,245	6,624	0,1636	0,1669
38,0	15,134	6,623	0,2047	0,2089
39,0	15,043	6,623	0,1671	0,1705
40,0	14,950	6,624	0,1712	0,1746