

Streszczenie pracy doktorskiej

Tytuł: Zastosowanie litych membran polimerowych do wydzielania ditlenku węgla ze spalin energetycznych

Autor: mgr inż. Aleksandra Janusz-Cygan

Promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Warmuziński

W pracy poruszono problem ograniczania emisji ditlenku węgla ze spalin energetycznych. Zwrócono szczególną uwagę na możliwość zastosowania procesów membranowych w metodach wychwytywania CO₂. Mimo, iż trwają intensywne badania nad wydzielaniem CO₂ z gazów odlotowych, do dnia dzisiejszego nie istnieje żadna przemysłowa instalacja membranowa do wychwytu CO₂ ze strumieni spalin powstających w przemyśle energetycznym. Większość badań poświęcona jest nowym materiałom membranowym lub procesom, na przykład absorpcji membranowej czy elektrodializie. Jednak znaczna część nowych materiałów membranowych nie wyszła poza badania laboratoryjne, gdyż napotyka się na duże trudności w produkcji komercyjnych membran do separacji gazów. Z jednej strony droga od powstania nowego materiału membrany do komercjalizacji modułów membranowych jest jeszcze bardzo długa, z drugiej jednak na rynku istnieje wiele modułów membranowych zaprojektowanych do celów innych niż wydzielanie ditlenku węgla. Dlatego warto zbadać ich przydatność do wydzielania CO₂ ze spalin energetycznych.

W ramach prezentowanej pracy przeprowadzono analizę możliwości zastosowania wybranych komercyjnych modułów membranowych przeznaczonych do separacji składników powietrza, do wydzielania ditlenku węgla ze spalin energetycznych. Ocenę możliwości separacyjnych dostępnych modułów dokonano w specjalnie zaprojektowanej i zbudowanej instalacji doświadczalnej z modułem membranowym. Przeprowadzono obszerne badania eksperymentalne procesu permeacji czystych gazów (w celu uzyskania danych do modelu matematycznego) oraz badania separacji mieszanin gazowych dwu- i trójskładnikowych, zawierających główne składniki suchego strumienia spalin energetycznych. Badania doświadczalne przeprowadzono zarówno w celce membranowej z płaską membraną filtracyjną wykonaną z polidimetylosiloksanu, jak i w trzech modułach komercyjnych

(w module firmy Air Products typu PRISM PA1020, w którym warstwa aktywna membrany wykonana jest z polisulfonu oraz w dwóch modułach firmy UBE (CO-C05 oraz UMS-A5), gdzie warstwę aktywną stanowi modyfikowany poliimid). Badania podstawowe wykazały, że istnieją na rynku materiały, które można potencjalnie wykorzystać do wydzielania CO₂ ze spalin energetycznych. W pracy przedstawiono również wyniki obliczeń procesu wydzielania ditlenku węgla z mieszanin dwu- i trójskładnikowych (CO₂/N₂ i CO₂/N₂/O₂); wyniki te porównano z wynikami badań doświadczalnych. Obliczenia przeprowadzono wykorzystując opracowany model matematyczny procesu.

Z analizy literaturowej oraz badań własnych wynika, że dla procesów wychwytu ditlenku węgla po procesie spalania, osiągnięcie założonych parametrów czystości strumienia CO₂ (powyżej 95%) oraz stopnia odzysku tego gazu (nie mniejszej niż 90%) nie jest możliwe w instalacji jednostopniowej. Można jednak parametry te osiągnąć stosując wielostopniowe układy membranowe lub instalacje hybrydowe. Zaproponowano więc analizę możliwości zastosowania komercyjnych modułów membranowych w instalacji adsorpcyjno-membranowej do wysokosprawnej separacji ditlenku węgla. Moduły membranowe stanowiły drugi stopień zateżenia ditlenku węgla, natomiast pierwszym węzłem separacji była adsorpcja zmiennociśnieniowa. Taka kolejność bloków w instalacji hybrydowej pozwoliła na zminimalizowanie zużycia energii potrzebnej do wysokosprawnego wychwytu CO₂ ze spalin energetycznych.

W oparciu o wyniki symulacji numerycznych procesu PSA stwierdzono, że w węźle adsorpcyjnym możliwe jest zwiększenie stężenia ditlenku węgla z 13% do około 70% obj. W związku z tym dobór modułu membranowego oparto na doświadczalnej ocenie właściwości separacyjnych posiadanych modułów z mieszanin gazowych zawierających 70% CO₂ o natężeniu przepływu 0,05 kmol/h. Dla potrzeb demonstracyjnej instalacji adsorpcyjno-membranowej wybrano moduł firmy Air Products typu PRISM PA1020, który pracuje przy stosunkowo niskiej transmembranowej różnicy ciśnień. Na podstawie przeprowadzonych obszernych badań doświadczalnych procesu wydzielania ditlenku węgla z syntetycznego strumienia spalin suchych w demonstracyjnej instalacji hybrydowej stwierdzono, że możliwy jest stu procentowy odzysk CO₂ i zateżenie go z około 12% obj. do ponad 95% obj. Wybrany moduł membranowy został więc pozytywnie zweryfikowany w doświadczalnej instalacji hybrydowej.

Część modelowa pracy obejmuje matematyczny opis procesu permeacji głównych składników suchych spalin energetycznych w membranach polimerowych. Do obliczeń symulacyjnych wykorzystano dwa modele matematyczne:

- model zakładający idealne wymieszanie fazy gazowej po obu stronach membrany, który zastosowano do opisu procesu separacji w module z membraną płaską;
- model zakładający tłokowy przepływ mieszaniny gazowej po stronie zasilania i swobodny odpływ permeatu, który zastosowano do opisu procesu separacji w modułach z włóknami pustymi.

Opracowane modele separacji membranowej zostały pozytywnie zweryfikowane w oparciu o wyniki badań doświadczalnych procesu wydzielania CO₂ z mieszanin dwu- i trójskładnikowych i mogą być stosowane zarówno do obliczeń projektowych jak i optymalizacyjnych.