

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

mgr inż. Aleksandra Janusz-Cygan

**ZASTOSOWANIE LITYCH MEMBRAN POLIMEROWYCH
DO WYDZIELANIA DITLENKU WĘGLA ZE SPALIN ENERGETYCZNYCH**

Praca doktorska – autoreferat

Promotor: Prof. dr hab. inż. Krzysztof Warmuziński

Gliwice 2017

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach stale rośnie zainteresowanie technikami membranowymi, które stopniowo wypierają tradycyjne metody rozdzielania mieszanin gazowych. Za separacją membranową przemawia m.in. zwarta zabudowa modułów membranowych, łatwe powiększanie skali, prowadzenie procesu w sposób ciągły oraz brak konieczności stosowania dodatkowych sorbentów.

Na świecie istnieje wiele przemysłowych instalacji membranowych do rozdzielania gazów, m.in. do odzyskiwania wodoru po syntezie amoniaku, uzyskiwania czystego azotu z powietrza, usuwania CO₂ z gazu ziemnego i biogazu lub wychwytu lotnych związków organicznych. Nad zastosowaniem procesów separacji membranowej do wydzielania CO₂ w energetyce pracują takie firmy i ośrodki naukowo-badawcze, jak Membrane Technology & Research Inc., National Energy Technology Laboratory, TNO, RITE oraz New Mexico Institute of Mining and Technology. Jedynie MTR posiada komercyjne membrany polimerowe (typu PolarisTM), które pozytywnie przeszły długotrwały test (7000 h) w instalacji laboratoryjnej. Obecnie prowadzone są badania na rzeczywistych spalinach energetycznych pochodzących z kotła o mocy 1 MW_e. Następnym krokiem będzie przeprowadzenie testów na bloku 20 MW_e. Mimo że 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.

Z jednej strony droga od powstania nowego materiału membrany do komercjalizacji modułów membranowych jest bardzo długa, z drugiej jednak na rynku istnieje wiele modułów membranowych zaprojektowanych do innych celów niż wydzielanie ditlenku węgla. Dlatego warto zbadać ich przydatność do wydzielania CO₂ ze spalin energetycznych.

2. CEL I ZAKRES PRACY

Podstawowym celem pracy była analiza możliwości zastosowania komercyjnych modułów membranowych do wychwytu ditlenku węgla ze spalin energetycznych, przy uzyskaniu wysokiej czystości odseparowanego gazu (powyżej 95%) i odpowiedniej sprawności odzysku (nie mniejszej niż 90%). Stężenie CO₂ powyżej 95% w gazie wzbogaconym spełnia wymagania Dyrektywy UE w sprawie geologicznego składowania ditlenku węgla.

Z powodu braku komercyjnych modułów membranowych do separacji CO₂ z gazów odlotowych elektrowni przeprowadzono badania separacyjne mieszanin CO₂/N₂ oraz CO₂/N₂/O₂ w modułach o przeznaczeniu innym niż wychwyt ditlenku węgla. Badania

podstawowe przeprowadzono w celce membranowej z płaską membraną filtracyjną wykonaną z polidimetylosiloksanu, stosowaną do wychwyty lotnych związków organicznych ze strumieni gazowych, oraz w trzech komercyjnych modułach membranowych przeznaczonych do rozdzielania powietrza. Badania te potwierdziły tezę, że istnieją na rynku materiały membranowe, które można potencjalnie wykorzystać do separacji CO₂ ze spalin energetycznych. Jednak nie uzyskano ponad 95% czystości wychwyconego ditlenku węgla przy wysokiej sprawności odzysku tego gazu w instalacji jednostopniowej. W związku z tym zaproponowano zastosowanie instalacji hybrydowej, adsorpcyjno–membranowej, do wysokosprawnego wydzielania CO₂ ze spalin.

Cel główny osiągnięto poprzez realizację następujących celów cząstkowych:

- uzyskanie danych do modelu matematycznego procesu permeacji gazów;
- weryfikacja modelu;
- określenie zdolności rozdzielczej badanych modułów membranowych;
- dobór modułu membranowego dla potrzeb instalacji hybrydowej.

3. MODELE MATEMATYCZNE

Modele matematyczne permeacji gazów w module membranowym są niezbędne zarówno do projektowania jak i do optymalizacji membranowych procesów rozdzielania. Podstawą wszystkich modeli są prawa zachowania masy, pędu i energii. Bilanse elementarne tych wielkości w module membranowym prowadzą zwykle do układu równań różniczkowych, które w większości przypadków mogą być rozwiązane jedynie na drodze obliczeń numerycznych. W literaturze przedstawiono szereg modeli umożliwiających określenie rozdzielczych właściwości modułów membranowych, w których zachodzi permeacja gazów.

W niniejszej pracy poddano analizie dwa modele matematyczne:

- model zakładający idealne wymieszanie fazy gazowej po obu stronach membrany, tj. po stronie zasilania i po stronie permeatu;
- model zakładający tłokowy przepływ mieszaniny gazowej po stronie zasilania i swobodny odpływ permeatu.

O wyborze modelu decyduje przede wszystkim konstrukcja modułu i wynikający z niej obraz hydrodynamiczny zjawisk zachodzących w module. Model zakładający idealne wymieszanie fazy gazowej po obu stronach membrany może być wykorzystany do opisu procesu separacji na niektórych modułach płytowych. Natomiast model zakładający tłokowy

przepływ mieszaniny zasilającej i swobodny odpływ permeatu jest często stosowany w przypadku modułów spiralnych, kapilarnych i z włóknami pustymi.

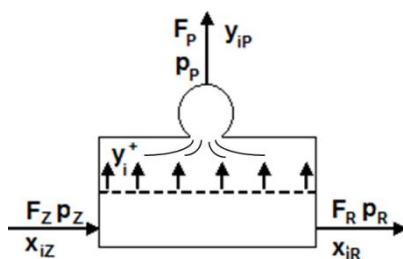
Analizowane w niniejszej pracy modele matematyczne procesu permeacji gazów w module membranowym oparte są na następujących założeniach:

- gaz zasilający zawiera n_a permeujących składników;
- brak jest interakcji między permeującymi gazami;
- współczynniki permeacji nie zależą od ciśnienia;
- spadki ciśnienia są pomijalnie małe po obu stronach membrany;
- brak jest oporów wnikania masy po obu stronach membrany, czyli polaryzacja stężeniowa po obu stronach membrany i w porowatej warstwie nośnej membrany asymetrycznej jest pomijalna.

W obu modelach składnikiem odniesienia jest najszybciej permeujący składnik (nr 1).

Model zakładający idealne wymieszanie fazy gazowej po obu stronach membrany jest najprostszym ilościowym opisem właściwości separacyjnych modułu. Wszystkie równania bilansowe występują w formie scałkowanej. Został on szczegółowo przedstawiony w pracy Janusz-Cygan A., Tańczyk M., Warmuziński K.: Wpływ warunków hydrodynamicznych przepływu w module membranowym na proces rozdziału mieszaniny CO_2/H_2 , Prace Naukowe ICh PAN, **13**, 15-27 (2009).

Na rysunku 1 przedstawiono rozkład strumieni gazowych i stężeń w module membranowym o tłokowym przepływie mieszaniny gazowej po stronie zasilania i swobodnym odpływie permeatu.



Rys. 1. Strumienie i stężenia w module membranowym o tłokowym przepływie mieszaniny gazowej po stronie zasilania i swobodnym odpływie permeatu.

Najistotniejszą cechą tego modelu jest fakt, że odpływ permeatu z powierzchni membrany uważa się za lokalnie niezakłócony. O ile stężenia y_i wyrażają skład wymieszanego strumienia permeatu na wylocie z modułu, o tyle stężenia y_i^+ określają lokalny skład mieszaniny po stronie permeatu, różny w różnych położeniach wzdłuż modułu. Oznacza

to, że miejscowe strumienie każdego ze składników w permeacie są jednoznacznie określone przez lokalne stężenia po stronie zasilania.

Skład gazu po stronie zasilania jest wyznaczany z równań (1) i (2):

$$\frac{dx_i}{dz} = -R \frac{y_1 - x_1}{y_1 - x_{1Z}} \left[\alpha_{i1}(x_i - \delta y_i^+) - x_i \sum_{j=1}^{n_a-1} \alpha_{j1}(x_j - \delta y_j^+) \right] \quad (1)$$

dla $i = 1, \dots, n_a-1$

$$x_{n_a} = 1 - \sum_{i=1}^{n_a-1} x_i \quad (2)$$

dla $i = n_a$.

Udział molowy składnika 1 w permeacie w postaci:

$$\frac{dy_1}{dz} = R \frac{y_1 - x_1}{x_{1Z} - x_1} \left[(x_1 - \delta y_1^+) - y_1 \sum_{j=1}^{n_a-1} \alpha_{j1}(x_j - \delta y_j^+) \right] \quad (3)$$

Udziały molowe pozostałych permeujących składników są wyrażone zależnością:

$$y_i = \frac{x_i(y_1 - x_{1Z}) - x_{iZ}(y_1 - x_1)}{x_1 - x_{1Z}} \quad (4)$$

gdzie $i=2, \dots, n_a - 1$.

Udział składnika n_a w permeacie wynika wprost z zależności:

$$y_{n_a} = 1 - \sum_{i=1}^{n_a-1} y_i \quad (5)$$

Lokalny udział molowy y_1^+ po stronie permeatu jest wyznaczany iteracyjnie z równania:

$$y_1^+ \sum_{i=1}^{n_a} \frac{\alpha_{i1} x_i}{x_1 - \delta y_1^+ (1 - \alpha_{i1})} - 1 = 0 \quad (6)$$

W przypadku pozostałych składników jest on wyrażony zależnościami:

$$y_i^+ = \frac{\alpha_{i1} x_i y_1^+}{x_1 - \delta y_1^+ (1 - \alpha_{i1})} \quad (7)$$

dla $i=2, \dots, n_a - 1$, a dla $i=n_a$:

$$y_{n_a}^+ = 1 - \sum_{i=1}^{n_a-1} y_i^+ \quad (8)$$

Warunki brzegowe dane są następującymi równaniami:

$$x_i = x_{iZ} \quad (i = 1, \dots, n_a) \quad \text{dla } z = 0 \quad (9)$$

$$y_i = y_{iZ}^+ \quad (i = 1, \dots, n_a) \quad \text{dla } z = 0 \quad (10)$$

Strumienie retentatu i permeatu można obliczyć z poniższych równań:

$$F_R = F_Z \frac{y_{1P} - x_{1Z}}{y_{1P} - x_{1R}} \quad (11)$$

$$F_P = F_Z - F_R \quad (12)$$

4. BADANIA DOŚWIADCZALNE

Badania doświadczalne przeprowadzono w celce membranowej z płaską membraną filtracyjną oraz w trzech komercyjnych modułach membranowych z włóknami pustymi, stosowanymi do rozdziału powietrza. Wykonano testy podstawowe, a więc przeprowadzono badania procesu permeacji czystych gazów, oraz badania separacji mieszanin gazowych dwu- i trójskładnikowych.

Przeprowadzone badania eksperymentalne obejmowały szereg grup doświadczeń, różniących się ze względu na:

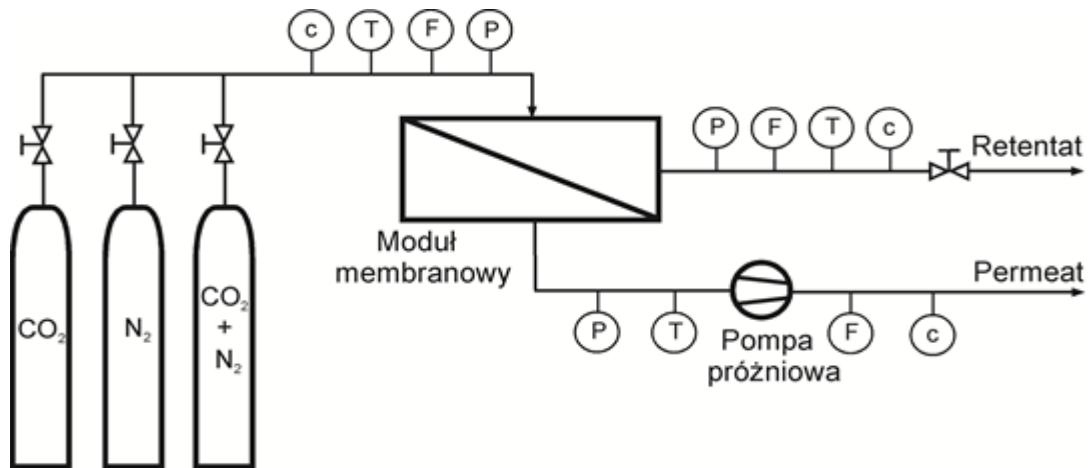
- rodzaj zastosowanego modułu membranowego:
 - moduł membranowy z płaską membraną filtracyjną;
 - moduł membranowy z włóknami pustymi;
- rodzaj polimeru, z którego wykonana jest membrana:
 - polidimetylosiloksan (PDMS);
 - polisulfon (PSU) – moduł firmy Air Products typu PRISM PA1020;
 - poliimid 1 (PI 1) – moduł firmy UBE typu CO-C05;
 - poliimid 2 (PI 2) – moduł firmy UBE typu UMS-A5;
- rodzaj gazu zasilającego:
 - czyste gazy: N₂, O₂ i CO₂;
 - mieszaniny gazowe: CO₂/N₂ i CO₂/N₂/O₂.

4.1. Moduł z płaską membraną filtracyjną

Schemat instalacji z modułem membranowym w postaci celki z płaską membraną filtracyjną przedstawiono na rysunku 2, a zdjęcie celki membranowej – na rysunku 3.

Moduł filtracyjny o powierzchni czynnej membrany równej 12,6 cm², wykonanej z polidimetylosiloksanu, zasilano z butli gazami czystymi (N₂ i CO₂) lub mieszaninami gazowymi (CO₂/N₂). Gaz z butli pobierano przez zawór regulacyjny i wprowadzano do celki membranowej. Po stronie permeatu zastosowano pompę próżniową. W badaniach uzyskiwano próżnię rzędu 100 mbar (abs). Przechodzący przez membranę permeat wzbogacony był w ditlenek węgla. W czasie badań permeacji czystych gazów mierzono i kontrolowano

natężenie przepływu, ciśnienie i temperaturę w strumieniu zasilającym, retentacie i permeacie. Natomiast w czasie badań separacji mieszanin gazowych dodatkowo mierzono skład ilościowy gazu w każdym strumieniu. W celu dokładnego określenia składu mieszaniny gazowej oraz pełnego zbilansowania procesu, w układzie badawczym zastosowano trójkanałowy mikrochromatograf gazowy firmy Varian, który umożliwiła równoczesny pomiar stężenia składników w strumieniu zasilającym celkę pomiarową oraz w strumieniach permeatu i retentatu z dokładnością 0,01%. Badania przeprowadzono dla mieszanin zawierających 10%, 15% i 50% CO₂ w N₂ dla natężenie przepływu gazu zasilającego równego 2,7*10⁻⁴ kmol/h. Natomiast dla mieszaniny zawierającej 10% CO₂ zmieniano natężenie przepływu gazu zasilającego w granicach od 1,4*10⁻⁴ do 5,0*10⁻⁴ kmol/h.



Rys. 2. Schemat instalacji z płaską membraną filtracyjną.



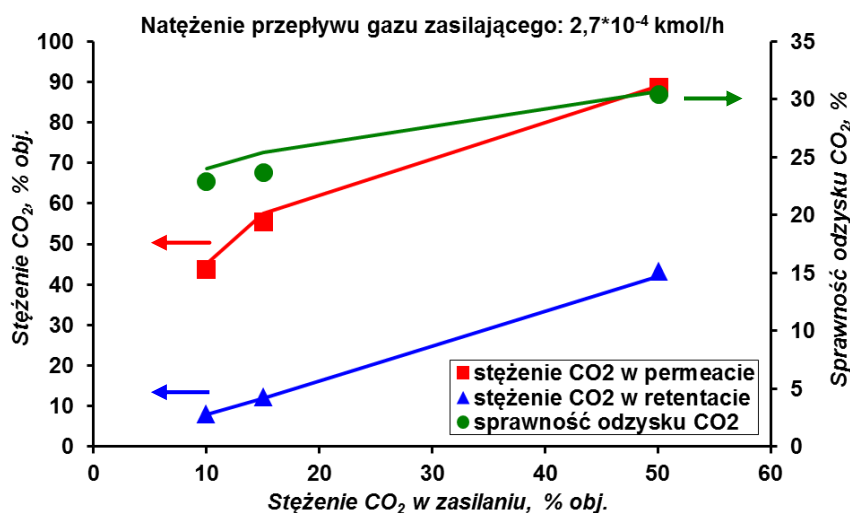
Rys. 3. Zdjęcie celki membranowej z płaską membraną filtracyjną.

Na podstawie wyników badań permeacji czystych gazów, korzystając ze wzoru:

$$F_{iP} = A * P_i * \frac{\Delta p_i}{l} \quad (13)$$

obliczono współczynniki permeacji CO₂ i N₂. Przyjmują one następujące wartości: P_{CO₂} = 3173 Barrery oraz P_{N₂} = 256 Barrerów. Otrzymane współczynniki permeacji czystych gazów są dobrze skorelowane z danymi literaturowymi.

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych i symulacyjnych dla różnych składów mieszaniny zasilającej, przy stałym natężeniu przepływu równym $2,7 \cdot 10^{-4}$ kmol/h.



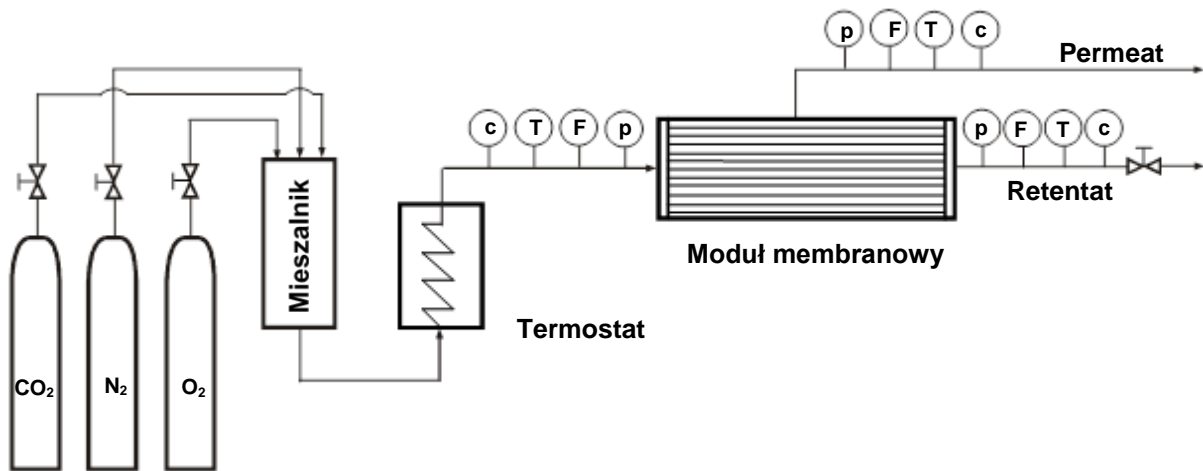
Rys. 4. Zależność stężenia CO₂ w permeacie, retentacie i sprawności odzysku od stężenia CO₂ w strumieniu zasilającym; (symbole pełne – wyniki doświadczenia, linie – wyniki obliczeń).

Na wykresie symbole pełne przedstawiają wyniki badań eksperymentalnych, natomiast linie oznaczają wyniki obliczeń, które wykonano w oparciu o model zakładający idealne wymieszanie fazy gazowej po obu stronach membrany. Na wykresie widać bardzo dobrą zgodność wyników doświadczalnych i symulacyjnych. Można również zauważyć, że stosując membranę wykonaną z polidimetylosiloksanu do rozdziału składników mieszaniny zawierającej takie stężenia ditlenku węgla w gazie zasilającym, jakie są zawarte w strumieniu spalin w energetyce zawodowej, otrzymuje się około czterokrotne wzbogacenie strumienia permeatu w CO₂. Jednak sprawność odzysku tego gazu jest niska i wynosi zaledwie 25%.

4.2. Komercyjne moduły membranowe z włóknami pustymi

Badania procesu permeacji czystych gazów oraz separacji mieszanin gazowych przeprowadzono w instalacji badawczej, której schemat pokazano na rysunku 5, a widok na rysunku 6. Przeprowadzono badania permeacji czystych gazów (N₂, O₂ i CO₂) oraz separacji mieszanin gazowych, zawierających główne składniki suchego strumienia spalin

energetycznych. Przebadano trzy polimerowe moduły membranowe z włóknami pustymi firm Air Products oraz UBE. Stanowisko badawcze zostało tak skonstruowane, aby możliwa była łatwa wymiana modułu membranowego.



Rys. 5. Schemat instalacji z modulem membranowym z włóknami pustymi.



Rys. 6. Zdjęcie instalacji z modulem membranowym z włóknami pustymi.

Głównym elementem instalacji był moduł membranowy oraz układ przygotowania mieszaniny gazowej składający się z mieszalnika i termostatu. Mieszalnik stanowiła metalowa kolumna o średnicy 20 mm i wysokości 500 mm, do której wprowadzano czyste gazy w odpowiednich proporcjach. Zadana w pomiarach temperaturę gazów zasilających moduł uzyskiwano przepuszczając gaz przez przeponowy wymiennik ciepła (termostat), z wodą jako czynnikiem grzejącym. Następnie gaz zasilający wprowadzany był do wnętrza włókien, gdzie częściowo rozpuszczał się w materiale membrany, a następnie jako permeat dyfundował do przestrzeni międzywłóknowej. Reszta odbierana była na wylocie z modułu jako retentat. Natężenie przepływu permeatu było w takim procesie funkcją rozpuszczalności i szybkości dyfuzji gazu w materiale membrany (tj. współczynnika permeacji) oraz różnicy ciśnień cząstkowych gazu między stroną zasilania i permeatu. Ponieważ współczynnik

permeacji może zmieniać się wraz z temperaturą, zarówno moduł membranowy jak i droga doprowadzająca oraz drogi odprowadzające gaz z modułu zostały zaizolowane. Tak jak w przypadku instalacji z płaską membraną filtracyjną, tak i tutaj była możliwość pomiaru i kontroli natężenia przepływu, ciśnienia, temperatury i składu gazu zasilającego, retentatu i permeatu. Badania przeprowadzono dla mieszanin zawierających 10%, 40% i 70% CO₂ w N₂ dla natężenia przepływu gazu zasilającego równego 0,05 kmol/h. Natomiast dla mieszaniny zawierającej 70% CO₂ zmieniano natężenie przepływu gazu zasilającego w granicach od 0,025 do 0,075 kmol/h oraz stężenie tlenu w zakresie 0–5%. Przy zadanej temperaturze z zakresu 288–303 K zmieniano ciśnienie zasilania w zakresie 1,2–7,5 bar (abs) za pomocą reduktora gazowego. Górna granica ciśnienia gazu zasilającego uwarunkowana była ograniczeniami zastosowanej aparatury kontrolno-pomiarowej.

Do przeprowadzenia obliczeń symulacyjnych potrzebne były takie dane wejściowe jak: natężenie przepływu i skład gazu zasilającego, ciśnienie gazu po stronie zasilania i po stronie permeatu, iloczyn współczynnika permeacji i powierzchni membrany najszybciej permeującego składnika (w tym przypadku jest to CO₂) oraz idealne współczynniki separacji rozdzielanych gazów. Te dwie ostatnie wielkości uzyskuje się z badań eksperymentalnych procesu permeacji czystych gazów. Jako wyniki obliczeń otrzymuje się natężenie przepływu i skład retentatu oraz permeatu.

4.2.1. Permeacja czystych gazów (N₂, O₂, CO₂)

W tabeli przedstawiono wyznaczone na podstawie pomiarów wartości idealnych współczynników separacji oraz iloczynów współczynników permeacji i powierzchni membrany.

Z uwagi na brak danych dotyczących powierzchni membrany niemożliwe było wyznaczenie wprost współczynników permeacji. Badania pozwoliły jednak na określenie iloczynu powierzchni membrany i współczynnika permeacji (*AP*). Obliczone na podstawie wyników badań idealne współczynniki separacji CO₂/N₂, CO₂/O₂ i O₂/N₂ wraz z wyznaczonymi iloczynami *AP* pozwoliły na przeprowadzenie obliczeń symulacyjnych procesu rozdzielania mieszanin dwu- i trójskładnikowych. Nieco inny przedział zmienności temperatury, stosowany w badaniach modułu CO-C05, nie wynikał z jakichś szczególnych względów, a był skutkiem prowadzenia badań w okresie letnim, w którym niemożliwe okazało się uzyskanie niższych temperatur.

Tabela. Idealne współczynniki separacji (α^*) oraz iloczynny współczynników permeacji i powierzchni membrany (AP)

	Temperatura, K	PRISM PA1020	CO-C05	UMS-A5
α_{CO_2/N_2}^*	288	45,5	–	52,1
	293	40,3	27,4	48,3
	298	36,5	25,3	46,8
	303	–	23,5	–
α_{CO_2/O_2}^*	288	6,45	–	6,10
	293	5,97	4,64	5,63
	298	5,59	4,42	5,03
	303	–	4,23	–
α_{O_2/N_2}^*	288	7,06	–	8,55
	293	6,75	5,90	8,57
	298	6,53	5,72	9,32
	303	–	5,56	–
$(AP)_{CO_2}$, GPU·m ²	288	321	–	20,6
	293	342	2360	21,0
	298	361	2340	22,1
	303	–	2333	–

$$\text{GPU} = 3,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

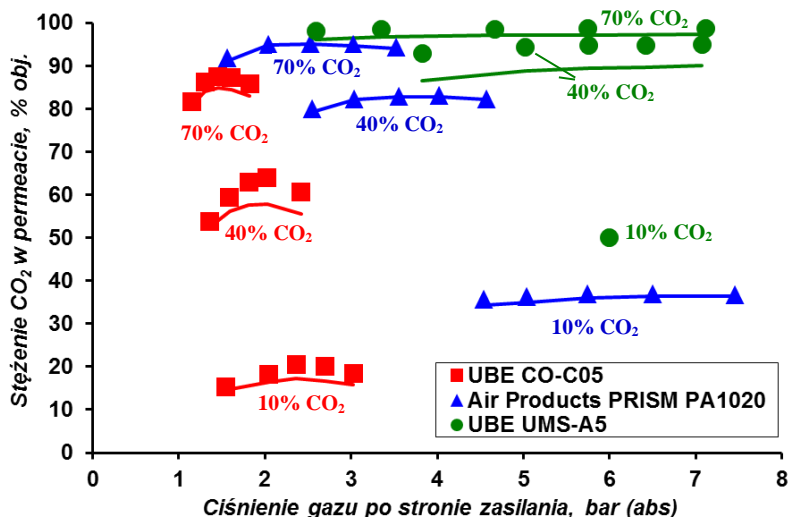
Moduł membranowy UMS-A5 firmy UBE cechował się najwyższymi idealnymi współczynnikami separacji CO₂ i N₂. Maksymalną wartość tego współczynnika uzyskano w temperaturze 288 K i wynosiła ona 52,1. Z przedstawionej tabeli wynika, że wartości idealnego współczynnika separacji maleją wraz ze wzrostem temperatury. Dlatego rozdział mieszanin należy prowadzić w możliwie niskich temperaturach. Jedynie w przypadku modułu UMS-A5 dla procesu rozdzielania mieszanin O₂/N₂ obserwowano zależność odwrotną. Bez dodatkowych pomiarów związanych z określeniem właściwości membrany trudno jednak wyjaśnić przyczynę takiej zależności.

Warstwę aktywną membrany w obydwu modułach firmy UBE stanowił modyfikowany poliimid. Jednak moduły te charakteryzowały się zupełnie innymi właściwościami. Idealne współczynniki separacji pary gazów CO₂/N₂ były prawie dwukrotnie większe w module UMS-A5 niż w module CO-C05. Wynikało to prawdopodobnie z faktu, że na właściwości separacyjne membrany ogromny wpływ miały nawet niewielkie zmiany

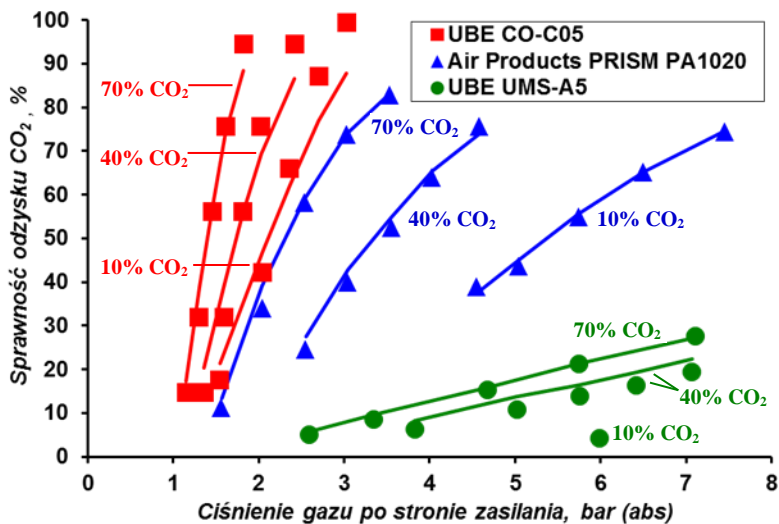
parametrów procesu polimeryzacji oraz stosowanie dodatków o różnym składzie ilościowym i jakościowym do matrycy polimerowej.

4.2.2. Separacja dwuskładnikowych mieszanin gazowych (CO₂/N₂)

Wyniki badań procesu separacji mieszanin gazowych przedstawiono w postaci graficznej na rysunkach 7 i 8.



Rys. 7. Zależność stężenia CO₂ w permeacie od ciśnienia gazu po stronie zasilania w komercyjnych modułach membranowych;
(symbole pełne – wyniki doświadczenia, linie – wyniki obliczeń).



Rys. 8. Zależność sprawności odzysku CO₂ od ciśnienia gazu po stronie zasilania w komercyjnych modułach membranowych;
(symbole pełne – wyniki doświadczenia, linie – wyniki obliczeń).

Ze względów praktycznych zależności stężenia CO₂ w permeacie i sprawności odzysku przedstawiono w funkcji ciśnienia zasilania, a nie modułu napędowego (różnica ciśnienia cząstkowego ditlenku węgla po stronie zasilania i ciśnienia cząstkowego CO₂ po

stronie permeatu). Tak zbudowane wykresy pozwoliły bezpośrednio zorientować się do jakiej wartości należy sprężyć gaz zasilający, aby uzyskać pożądany efekt. Ciśnienie gazu po stronie permeatu było równe lub tylko niewiele wyższe od ciśnienia otoczenia, dlatego też w prosty sposób można wyznaczyć siłę napędową procesu permeacji. Symbole pełne odpowiadają wynikom eksperymentalnym, a linie wynikom obliczeń symulacyjnych, które wykonano w oparciu o model z tłokowym przepływem mieszaniny gazowej po stronie zasilania i swobodnym odpływem permeatu.

Każdy z testowanych modułów pracował w innym zakresie ciśnienia gazu wlotowego. Moduł CO-C05 pracował w zakresie niskich ciśnień gazu zasilającego (1,2–3,0 bar (abs)), a moduł UMS-A5 w zakresie jego wysokich ciśnień (2,6–7,1 bar (abs)). Moduł firmy Air Products pracował w umiarkowanym zakresie ciśnień gazu zasilającego (1,6–7,5 bar (abs)). Należy pamiętać o tym, że energochłonność sprężania gazu przed wprowadzeniem go do modułu membranowego ma ogromny wpływ na koszty procesu wydzielania CO₂ ze spalin energetycznych. Dlatego warto również zwrócić uwagę na fakt, że wraz ze wzrostem stężenia CO₂ w gazie wlotowym do modułu membranowego obniża się wartość ciśnienia zasilania konieczna do przeprowadzenia procesu separacji.

Stężenie ditlenku węgla w permeacie początkowo rosło ze wzrostem ciśnienia gazu po stronie zasilania (rys. 7), a po osiągnięciu wartości maksymalnej zaczynało spadać. Szczególnie widoczne było to dla modułu CO-C05, który prawdopodobnie charakteryzował się największą powierzchnią membrany. Przy zadanym natężeniu przepływu gazu zasilającego wraz ze wzrostem ciśnienia zasilania, azot z mieszaniny zasilającej zaczynał przechodzić w znaczących ilościach na drugą stronę membrany i w ten sposób obniżało się stężenie ditlenku węgla w permeacie. I tak, dla mieszaniny zasilającej zawierającej 40% CO₂ maksymalna czystość produktu wynosiła 64% i była osiągnięta przy ciśnieniu zasilania 2,0 bar (abs). Wzrost ciśnienia zasilania o 0,4 bar powodował spadek czystości produktu do poniżej 61%. W module PRISM PA1020 również można było zaobserwować taką zależność. Jednak wartość stężenia CO₂ w permeacie była mniej czuła na zmiany ciśnienia gazu zasilającego. Dla modułu UMS-A5 nie zaobserwowano podobnych zależności czystości produktu od ciśnienia gazu wlotowego. Dla mieszaniny zasilającej zawierającej 70% CO₂ stężenie ditlenku węgla stabilizowało się na poziomie 98,6%.

Z rysunków 7 i 8 wynika, że w module UMS-A5 możliwe było zwiększenie stężenia CO₂ z 10% do 50% CO₂, ale tylko przy 4% odzysku tego gazu. W module PRISM PA1020 możliwe było zwiększenie stężenia CO₂ do ok. 37% przy prawie 55% sprawności odzysku, a w module CO-C05 do 21% CO₂ w permeacie przy 66% sprawności odzysku. Z uwagi na

ograniczenia aparaturowe dla mieszaniny zasilającej zawierającej 10% CO₂ w N₂ w module UMS-A5 uzyskano tylko 1 punkt pomiarowy.

Dla gazu zasilającego zawierającego 40% CO₂ (takie stężenie ditlenku węgla może występować w strumieniu syngazu) możliwe było zwiększenie stężenia CO₂ do prawie 95% w module UMS-A5, ale tylko przy 19% sprawności odzysku. W module PRISM PA1020 uzyskano zwiększenie stężenia CO₂ z 40% do 83% z 64% sprawnością odzysku, a w module CO-C05 uzyskano 64% czystość produktu przy prawie 76% sprawności odzysku tego gazu.

Gdy gaz zasilający zawierał 70% CO₂ (np. procesy dwu- lub wielostopniowe do wydzielania ditlenku węgla ze spalin), wówczas możliwe było zwiększenie stężenia ditlenku węgla do prawie 99% (moduł UMS-A5) przy 27% sprawności odzysku. Dużą czystość CO₂ otrzymano także w module PRISM PA1020 (ponad 95%) przy 58% sprawności odzysku. W module tym obniżenie czystości produktu z 95,1% do 94,2% spowodowało wzrost sprawności odzysku CO₂ z 58% do 83% przy wzroście ciśnienia gazu zasilającego o 1 bar. W module CO-C05 maksymalna czystość produktu wynosiła 87,5%, przy 60% sprawności odzysku.

Z rysunku 8 wynika, że wraz ze wzrostem ciśnienia gazu zasilającego wzrastała sprawność odzysku CO₂ dla stałego stężenia ditlenku węgla w gazie zasilającym moduł membranowy. Na przykład dla modułu PRISM PA1020 dla 10% CO₂ w gazie zasilającym spadek stężenia CO₂ w permeacie od wartości maksymalnej (37,0%) do wartości 36,8% spowodował wzrost sprawności odzysku z 55% do ponad 74%. Podobne zależności zaobserwowano we wszystkich modułach i dla każdego stężenia CO₂ w strumieniu zasilającym. Jednak każdy z modułów wykazywał inną wrażliwość na zmianę ciśnienia gazu zasilającego. Najbardziej wrażliwy był moduł CO-C05, dla którego niewielki wzrost ciśnienia gazu wlotowego powodował bardzo duży wzrost sprawności odzysku CO₂. I tak, dla mieszaniny zasilającej zawierającej 10% CO₂ w N₂ wzrost ciśnienia zasilania z 1,5 do 3,0 bar (abs) powodował wzrost sprawności odzysku CO₂ z 18% do ponad 99%. Najmniejszą wrażliwością na zmianę ciśnienia zasilania odznaczał się moduł UMS-A5.

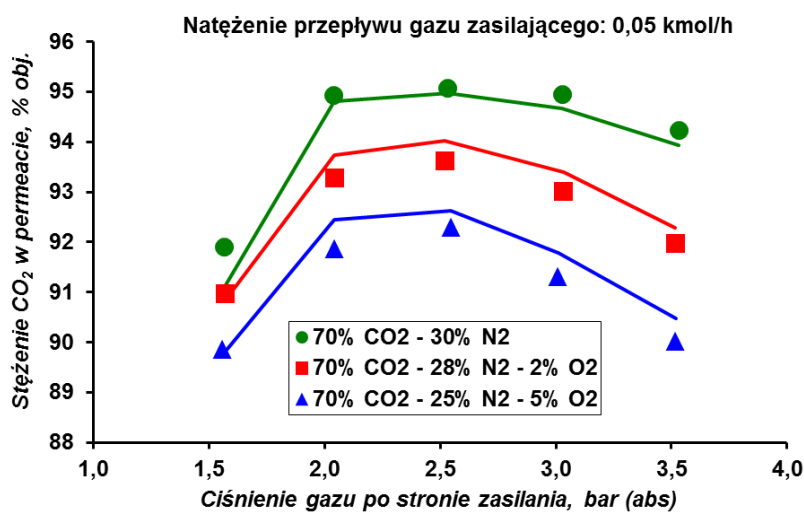
Przedstawione na rysunkach 7 i 8 linie odzwierciedlają wyniki obliczeń symulacyjnych, które otrzymano za pomocą matematycznego modelu procesu permeacji gazów. Wyniki obliczeń matematycznych dobrze zgadzały się w sposób jakościowy i ilościowy z wartościami wyznaczonymi doświadczalnie. Nieco większe rozbieżności w stosunku do wyników badań doświadczalnych zaobserwowano dla modułu CO-C05. Wynikało to prawdopodobnie z faktu, że w tym module wraz ze wzrostem ciśnienia po stronie zasilania wzrastało ciśnienie po stronie permeatu (nieco powyżej ciśnienia otoczenia),

a więc swobodny odpływ permeatu był zakłócony. Maksymalny błąd względny stężenia CO₂ w permeacie wyniósł dla tego modułu 16% przy średnim błędzie względnym wynoszącym 4% dla wszystkich modułów. Zgodność wyników badań z wynikami obliczeń można więc uznać za zadowalającą. Potwierdzono w ten sposób, że zastosowany model można z powodzeniem zastosować do projektowych i optymalizacyjnych obliczeń układów do rozdzielania mieszanin gazowych w przetestowanych modułach membranowych.

4.2.3. Separacja trójskładnikowych mieszanin gazowych (CO₂/N₂/O₂)

Często spaliny energetyczne traktuje się jako mieszaninę dwuskładnikową zawierającą tylko ditlenek węgla i azot. Takie podejście bardzo ułatwia przeprowadzenie wstępnych badań eksperymentalnych. Jednak rzeczywiste spaliny oprócz N₂, CO₂, O₂ i H₂O zawierają między innymi takie gazy jak: CO, NO_x i SO₂, które będą wpływały na możliwości separacyjne membran. Dlatego postanowiono zbadać wpływ stężenia tlenu w gazie zasilającym na proces separacji CO₂ z mieszanin CO₂/N₂/O₂. Z przeprowadzonych wstępnych symulacji numerycznych procesu PSA wynikało, że maksymalne stężenie O₂ w gazie wzbogaconym, który byłby doprowadzany do drugiego wężła separacji wyniesie 5% obj. W związku z tym w badaniach zmieniano stężenie tlenu w gazie zasilającym moduł membranowy w zakresie 0–5%.

Każdy z przetestowanych komercyjnych modułów membranowych zachowywał się w podobny sposób. Dlatego postanowiono pokazać wyniki badań tylko dla wybranego modułu membranowego. Na rysunku 9 przedstawiono wyniki badań dla modułu firmy Air Products typu PRISM PA1020.



Rys. 9. Zależność stężenia CO₂ w permeacie od ciśnienia gazu po stronie zasilania w module membranowym firmy Air Products; (symbole pełne – wyniki doświadczenia, linie – wyniki obliczeń).

Na wykresie widać bardzo dobrą zgodność wyników doświadczalnych i symulacji numerycznych. Z przedstawionego wykresu wynika, że obecność tlenu w mieszaninie zasilającej wyraźnie wpływa na stężenie CO₂ w permeacie. Wzrost stężenia O₂ w gazie zasilającym od 0 do 5% powoduje spadek maksymalnego stężenia ditlenku węgla w permeacie z 95% do 92,3%. Obecność tlenu w spalinach energetycznych powoduje więc obniżenie możliwości separacyjnych modułu membranowego.

4.3. Dobór modułu membranowego dla potrzeb instalacji hybrydowej

Od układów stosowanych do wydzielania CO₂ z gazów oczekuje się uzyskania produktu o czystości 95% z jednoczesną przynajmniej 90% sprawnością odzysku tego gazu, przy jak najmniejszej energochłonności procesu. Jednak najczęściej duża czystość produktu wiąże się z niską sprawnością odzysku pożądanego składnika. Z analizy literaturowej oraz badań własnych wynika, że osiągnięcie założonych parametrów czystości strumienia CO₂ i stopnia odzysku tego gazu nie jest możliwe w instalacji jednostopniowej ze względu na niskie stężenie ditlenku węgla (10–15%) w strumieniach spalin energetycznych. Dlatego zaproponowano usuwanie CO₂ ze spalin w procesie hybrydowym łączącym adsorpcję zmiennociśnieniową (PSA) z separacją membranową. Wysoka sprawność odzysku jest uzyskiwana przez minimalizację stężenia CO₂ w gazie oczyszczonym w pierwszym węźle separacji i zawrót reszty ditlenku węgla z drugiego węzła na wlot pierwszego węzła separacji.

W oparciu o wyniki symulacji numerycznych procesu PSA stwierdzono, że w węźle adsorpcyjnym możliwe jest zwiększenie stężenia ditlenku węgla z 13% do około 64–73% obj. przy praktycznie 100% jego odzysku; natężenie przepływu gazu kierowanego na moduł membranowy wynosić będzie około 0,05 kmol/h. Ponieważ węzeł membranowy stanowi drugi etap procesu separacji, moduły membranowe zasilane będą mieszaniną gazową o stężeniu CO₂ jak powyżej. W tym przypadku, dobór modułu membranowego dla potrzeb demonstracyjnej instalacji hybrydowej oparto na doświadczalnej ocenie właściwości separacyjnych dostępnych modułów z mieszanin gazowych zawierających 70% CO₂ i dla natężenia przepływu gazu zasilającego równego 0,05 kmol/h.

Z przeprowadzonych badań wynika jednoznacznie (Rys. 7–8), że moduł firmy Air Products typu PRISM PA1020 ma z punktu widzenia rozpatrywanego procesu hybrydowego najlepsze właściwości separacyjne ze wszystkich przebadanych modułów membranowych. Dlatego też moduł ten został wytypowany do pracy w instalacji hybrydowej, a obszernie badania doświadczalne potwierdziły jego przydatność. W wyniku wzajemnego powiązania

technologicznego dwóch technik separacyjnych uzyskano gaz o stężeniu ditlenku węgla powyżej 95% ze 100% sprawnością odzysku tego gazu.

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy poruszono problem ograniczenia emisji ditlenku węgla ze spalin energetycznych. Zwrócono szczególną uwagę na możliwość zastosowania procesów membranowych w metodach wychwytywania CO₂. Z powodu braku handlowych modułów membranowych do separacji CO₂ z gazów odlotowych elektrowni, przeprowadzono badania separacyjne mieszanin CO₂/N₂ oraz CO₂/N₂/O₂ w modułach o innym przeznaczeniu niż wychwytywanie ditlenku węgla. Oceny możliwości separacyjnych dostępnych modułów dokonano w zaprojektowanej i zbudowanej instalacji doświadczalnej z modułem membranowym z włóknami pustymi. Przeprowadzono obszernie 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 podstawowe wykazały, że istnieją na rynku materiały, które można potencjalnie wykorzystać do wydzielenia CO₂.

Stwierdzono również, że obecność tlenu w spalinach energetycznych powoduje obniżenie możliwości separacyjnych każdego przebadanego modułu membranowego.

Z analizy literaturowej oraz badań własnych wynika, że dla procesów wychwytywania ditlenku węgla po procesie spalania, osiągnięcie założonych parametrów czystości strumienia CO₂ i stopnia odzysku tego gazu 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 ze spalin powstałych w przemyśle elektroenergetycznym. Moduły membranowe stanowiły drugi stopień zateżenia ditlenku węgla, natomiast pierwszym węzłem separacji była adsorpcja zmiennociśnieniowa. Taka kolejność stopni w instalacji hybrydowej pozwoliła na zminimalizowanie zużycia energii potrzebnej do wysokosprawnego wychwytywania CO₂ ze spalin energetycznych. Wybrany moduł membranowy (PRISM PA1020) został doświadczalnie pozytywnie zweryfikowany w instalacji hybrydowej. Wykazano więc techniczne możliwości wykorzystania komercyjnych modułów membranowych, ale o praktycznym ich zastosowaniu będzie decydował rachunek ekonomiczny.

Opracowane modele separacji membranowej zostały pozytywnie zweryfikowane w oparciu o wyniki badań doświadczalnych procesu wydzielenia CO₂ z mieszanin dwu-

i trójskładnikowych i mogą być stosowane zarówno do obliczeń projektowych jak i optymalizacyjnych.

6. OZNACZENIA

- A – powierzchnia membrany, m^2
L – długość modułu membranowego, m
l – grubość membrany, m
F – natężenie przepływu, $kmol \cdot h^{-1}$
P – współczynnik permeacji, Barrer ($=10^{-10} cm^3(STP) \cdot cm \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1} \cdot cmHg^{-1}$) lub GPU ($=10^{-6} cm^3(STP) \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1} \cdot cmHg^{-1}$)
p – ciśnienie, bar
R – liczba permeacji ($=AP_1p_z/F_z$)
x – udział molowy składnika po stronie zasilania lub retentatu
y – udział molowy składnika po stronie permeatu
 y^+ – lokalny udział molowy składnika po stronie permeatu
Z – współrzędna linowa w modelu membranowym, m
z – bezwymiarowa współrzędna długości modułu membranowego ($=Z/L$)
 α – idealny współczynnik separacji ($=P/P_1$)
 δ – stosunek ciśnień ($=p_P/p_Z$)

Indeksy

- i – składnik i
j – składnik j
P – permeat
R – retentat
Z – zasilanie
1 – najszybciej permeujący składnik