

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ



EXPERIMENTÁLNÍ TESTOVÁNÍ POLYMERNÍCH
MEMBRÁN PRO SEPARACI CO₂ Z EMISNÍCH
PLYNŮ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2021

JAROMÍR POUR

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Pour** Jméno: **Jaromír** Osobní číslo: **483241**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Experimentální testování polymerních membrán pro separaci CO₂ z emisních plynů

Název bakalářské práce anglicky:

Experimental testing of CO₂ separtion from flue by gas membrane processes

Pokyny pro vypracování:

Zpracujte teoretickou rešerši zaměřenou na možnosti využití membránových procesů pro separaci CO₂ z emisních plynů. Na laboratorní jednotce otestujte účinnost separace CO₂ z modelových spalín v závislosti na charakteristice membránového modulu a procesních podmínkách.

Seznam doporučené literatury:

Dle doporučení vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D., ústav procesní a zpracovatelské techniky FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **21.04.2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: **06.08.2021**

Platnost zadání bakalářské práce: **19.09.2021**

doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

prof. Ing. Tomáš Jirout, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením doc. Ing. Lukášem Krátkým, Ph.D. a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Praze dne

.....

Jaromír Pour

Poděkování

Velice rád bych poděkoval doc. Ing. Lukáši Krátkému, Ph.D, za odborné vedení mé bakalářské práce, udělené rady a pomoc při laboratorním měření. Dále děkuji své rodině a přítelkyni za dlouhodobou oporu po celou dobu studia.

Anotační list

Jméno autora:	Jaromír
Příjmení autora:	Pour
Název práce česky:	Experimentální testování polymerních membrán pro separaci CO ₂ z emisních plynů
Název práce anglicky:	Experimental testing of polymer membranes for the separation of CO ₂ from emission gases
Rozsah práce:	počet stran: 53 počet obrázků: 33 počet tabulek: 15
Akademický rok:	2020/2021
Studijní program:	Teoretický základ strojního inženýrství
Ústav:	Ústav procesní a zpracovatelské techniky
Vedoucí bakalářské práce:	doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D.
Klíčová slova:	duté vlákno, membrána, oxid uhličitý, permeabilita, selektivita, separace CO ₂ , spaliny
Keywords:	hollow fibers, membrane, carbon dioxide, permeability, selectivity, separation of CO ₂ , flue gasses
Anotace:	Bakalářská práce je v první části zaměřena na řešení membránové separace CO ₂ ve světě. Dále obsahuje popis experimentálního měření a vyhodnocení separace modelových spalin membránovým modulem P2-1.2 na membránové jednotce RALEX GSU-LAB-200.
Annotation:	The first part of the bachelor thesis is focused on the research of membrane separation of CO ₂ in the world. It also contains a description of experimental measurements and evaluation of the separation of model flue gases by the membrane module P2-1.2 on the membrane unit RALEX GSU-LAB-200.

Obsah

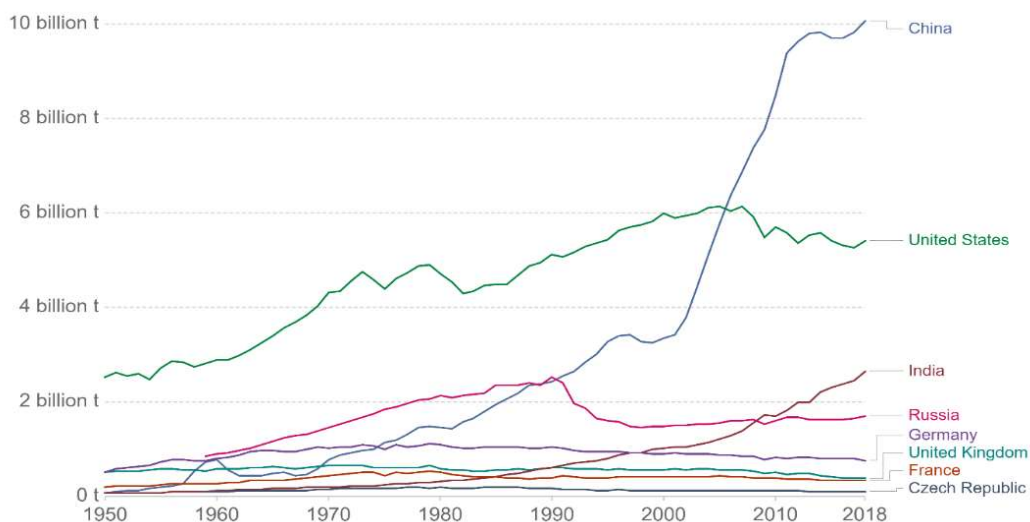
1	Úvod.....	7
2	Základy membránových procesů.....	10
2.1	Princip dělení plynů.....	10
2.1.1	Selektivita membrány.....	10
2.1.2	Permeabilita membrány.....	10
2.2	Typy membrán.....	10
2.3	Typy membránových modulů.....	11
3	Membránové procesy pro separaci CO ₂ ve světě.....	13
3.1	Vybrané studie zabývající se membránovou separací CO ₂ ze spalin.....	13
3.2	Závěry vyplývající z výše uvedených studií.....	28
4	Experimentální část.....	29
4.1	Charakteristika a popis membránové jednotky.....	29
4.2	Ovládání membránové jednotky.....	31
4.3	Charakteristika použitého membránového modulu P2-1.2.....	32
4.4	Popis postupu měření.....	32
4.5	Měření pro čisté plyny.....	33
4.6	Měření pro směs modelových spalin.....	34
4.7	Výpočty.....	35
4.8	Výsledky měření a diskuze.....	38
4.8.1	Vyhodnocení měření čistých plynů.....	38
4.8.2	Vyhodnocení měření modelových spalin.....	40
5	Závěr.....	44
6	Seznam zdrojů a použité literatury.....	46
7	Seznam zkratk a symbolů.....	49
8	Seznam obrázků.....	51
9	Seznam tabulek.....	53

1 Úvod

Historie membránových procesů souvisí již s počátkem života na Zemi, kdy došlo k oddělení vnitřního a vnějšího prostředí organismů biologickými membránami. První permselectivní membrána¹ byla popsána roku 1748 fyzikem Abbé Nolletem, který naplnil skleněnou nádobu ethanolem, uzavřel ji vlhkým prasečím měchýřem a ponořil nádobu do vody. Po určitém čase opakoval stejný postup, ale uvnitř nádoby byla voda a nádoba byla ponořena do ethanolu. Z těchto pokusů zjistil, že je membrána z prasečího měchýře propustnější pro vodu než pro ethanol [1].

Dalšími významnými pokračovateli v membránových procesy byli například Thomas Graham, který objevil dialýzu-pohyb látek podle koncentračního spádu, Martin Knudsen, který popsal zákonitosti toku plynů póry a chemik Frederik Donnan, který publikoval Donnanovy zákony, kde jsou popsány vztahy transportu iontů mezi živými buňkami a okolím [1].

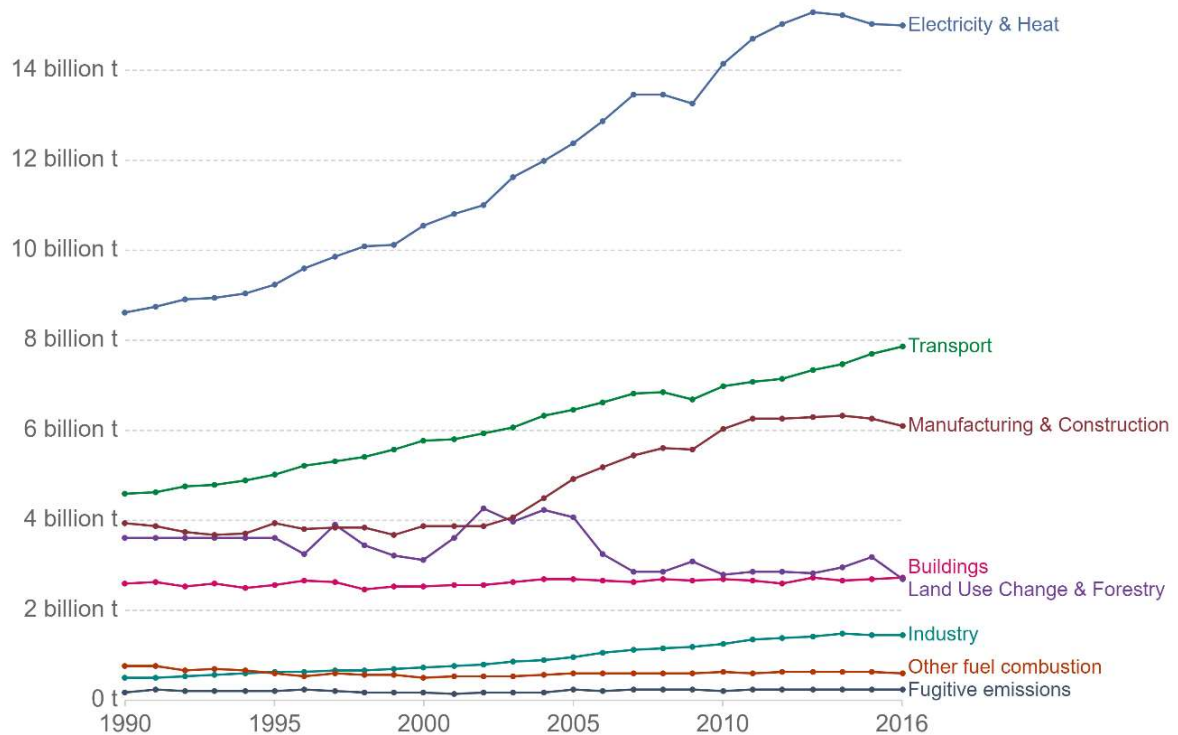
V současné době se řada institucí zabývá možností separace spalin pomocí membrán, z důvodu odstranění skleníkových plynů vypouštěných do atmosféry. Oxid uhličitý je považován za jednu z nejvýznamnějších složek emisního plynu, která se podílí na skleníkovém efektu. I přes relativní stagnaci produkce oxidu uhličitého v posledních letech v zemích Evropské unie a v USA, zaznamenáváme celosvětový nárůst emisí CO₂. Důvodem stálého zvyšování množství CO₂ je růst produkce v Číně a Indii viz obr. 1. [2]



obr. 1: Schéma produkce CO₂ spalin [2]

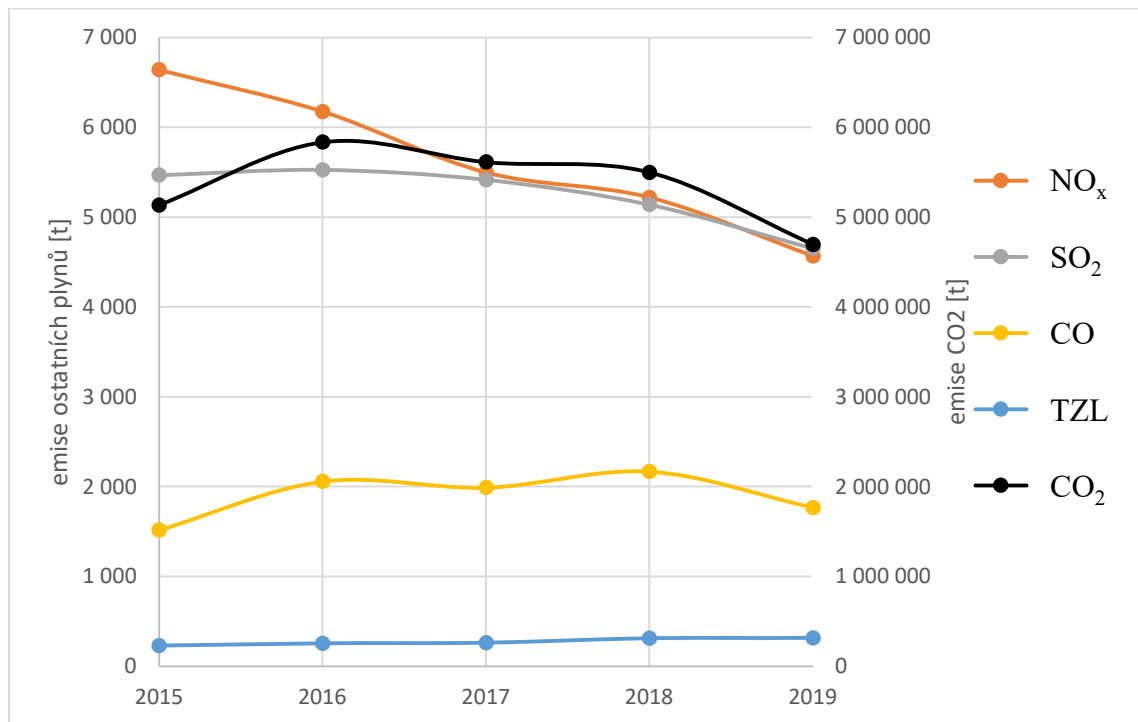
¹ Permselectivní membrána-membrána o různé propustnosti látek

V průběhu let se produkce oxidu uhličitého rozdělila do několika sektorů, jako jsou výroba elektřiny a tepla, dopravní sektor, výrobní sektor, průmysl a další. Nejvýznamnější složkou je výroba elektrické energie a tepla. Pro srovnání obr. 2.



obr. 2: Emise CO₂ podle sektoru [2]

Pro uvedení konkrétního složení spalin jsem jako zástupce vybral Tepelnou elektrárnu Počeradý. Je známo, že jsou uhelné elektrárny jedním z největších zdrojů oxidu uhličitého a dalších nečistot, jako jsou oxidy dusíku, síry a popílek. obr. 3 zobrazuje průběh množství vyprodukovaných spalin elektrárnou Počeradý v posledních letech. Vidíme, že emise oxidu uhličitého jsou řádově 1000krát větší než ostatní znečišťující látky.



obr. 3: Složení spalin elektrárny Počerady [3]

Pro úspěšnou separaci CO₂ z emisních plynů bylo vyzkoušeno mnoho metod, jako například absorpce, adsorpce, kryogenní separace. Tyto konvenční a často používané metody mají mnoho nevýhod, jako například vysoká energetická náročnost, koroze, velikost separačního zařízení, degradace rozpouštědel a náchylnost na teplotu spalin.

Tato práce se v dalších kapitolách zabývá membránovou separací, která má v porovnání s konvenčními metodami výhody jako například nízkou kapitálovou náročnost na koupi membránové separační jednotky, kompaktnost zařízení a jednodušší instalace, dále nevznikají problémy jako koroze, degradace rozpouštědla či vysoká spotřeba energie na regeneraci chemických rozpouštědel.

Předložená problematika znečišťování atmosféry skleníkovými plyny je ve většině dnešních provozoven produkujících CO₂ řešena separací konvenčními metodami. Z důvodu snahy o dosažení vyšší čistoty spalin je membránová separace CO₂ laboratorně zkoumána a jsou prováděny pilotní testy membránových modulů. Cílem této práce je seznámit se s již provedenými laboratorními i pilotními experimenty membránové separace ve světě, a také provedení a vyhodnocení účinnosti separace CO₂ vlastního experimentálního testování membránového modulu P2-1.2.

2 Základy membránových procesů

Membránová separace je realizována rozdílnou propustností membrány pro složky směsi. Látky, které projdou membránou jsou označovány jako permeát a látky, které neprojdou tvoří retentát [4].

2.1 Princip dělení plynů

Membrána je tenká vrstva materiálu, která odděluje dvě prostředí a umožňuje selektivní prostup jednotlivých složek. Separace oxidu uhličitého závisí na permeabilitě membrány pro CO₂, na stabilitě membránového materiálu a na poměru selektivity CO₂ ke zbylým složkám směsi spalin. Dále je separace ovlivněna například tlakovým spádem a množstvím separované látky v nástřiku.

2.1.1 Selektivita membrány

Selektivita neboli dělicí schopnost membrány, která je dána podílem rozpustnosti dvou složek [1]. Nejčastěji bývá vyjadřována pomocí retenčního koeficientu R [5]:

$$R = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \quad (1)$$

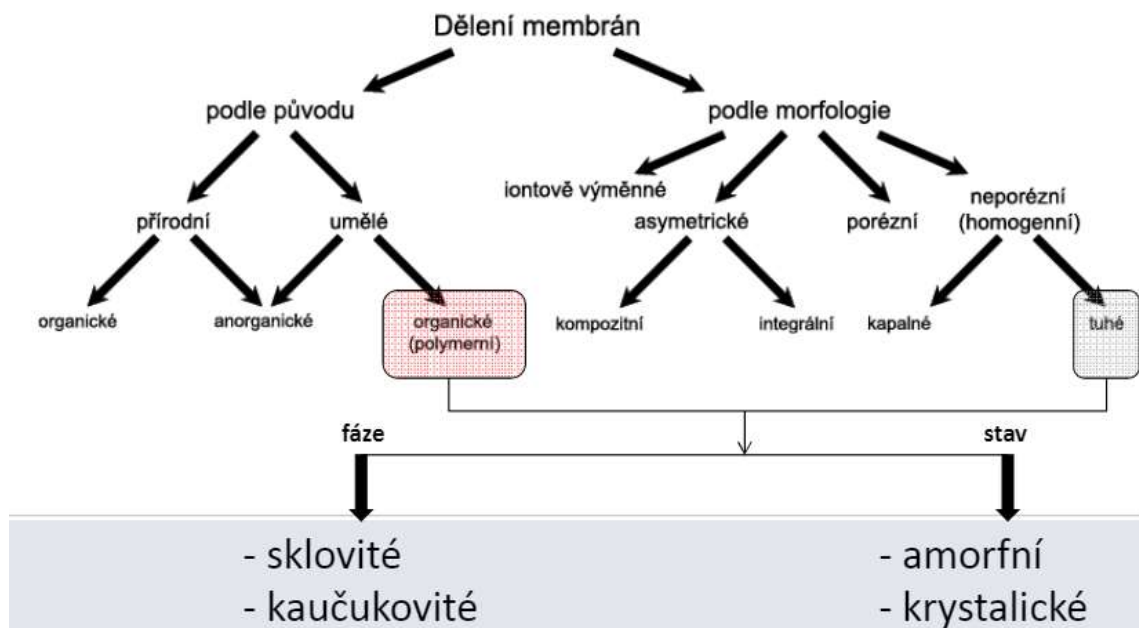
2.1.2 Permeabilita membrány

Permeabilita je technologický parametr udávající prostupnost plynu a páry přes určitý materiál [6]. Hodnoty permeability plynů jsou stanoveny experimentálně a jsou uváděny v jednotkách Barrer.

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \cdot \frac{\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}}{\text{cm}^2\text{s cmHg}} \quad (2)$$

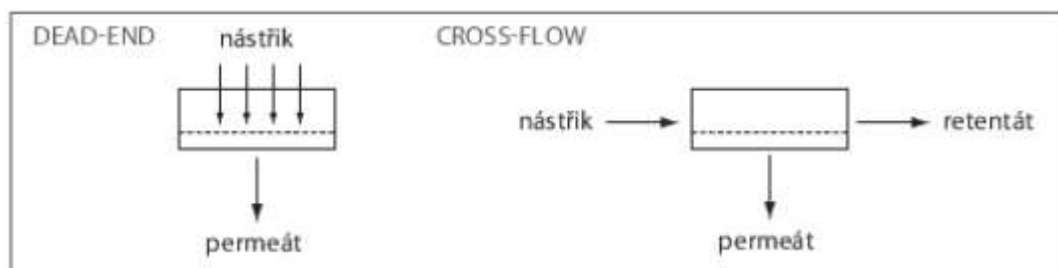
2.2 Typy membrán

Membrány dělíme podle struktury na homogenní, nehomogenní a kompozitní membrány. Homogenní membrány jsou tvořeny jedním materiálem a mají všude stejnou tloušťku, zatímco nehomogenní membrány jsou tvořeny tenkou aktivní vrstvou uloženou na silnější podpůrné vrstvě ze stejného materiálu. Kompozitní membrány jsou tvořeny dvěma a více vrstvami z různých materiálů. Dále se membrány dělí podle fáze, stavu, původu a morfologie viz obr. 4.



obr. 4: Typy membrán [11]

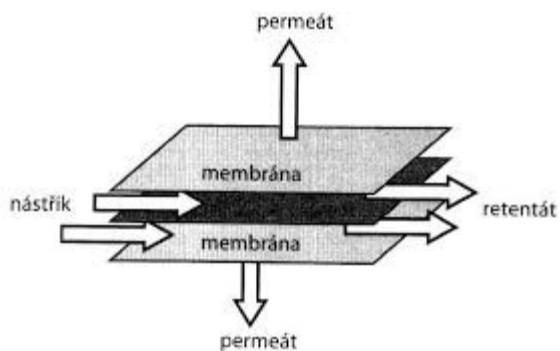
Základním uspořádáním toku nástříku na membránu je cross-flow (příčný tok) viz obr. 5, při kterém nástřík proudí vysokou rychlostí podél membrány a permeát prochází membránou v kolmém směru na tok nástříku. Výhodami cross-flow uspořádání je nízká tvorba filtračního koláče na povrchu membrány, a to díky vysoké rychlosti proudícího nástříku. Při uspořádání dead-end je membrána uložena kolmo na nástřík, přičemž částice propustné membránou tvoří permeát. Retentát se uchytává na povrchu membrány a tvoří filtrační koláč [5].



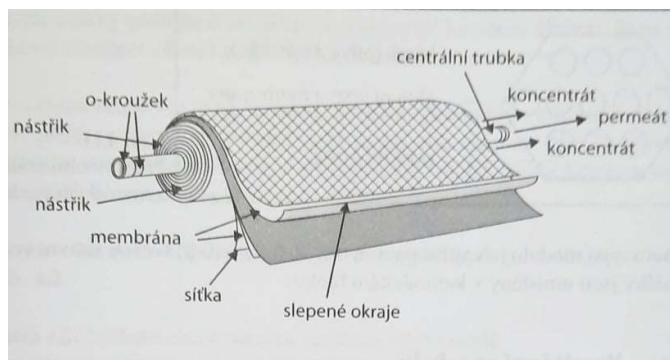
obr. 5: Pozice membrány vzhledem k nástříku [5]

2.3 Typy membránových modulů

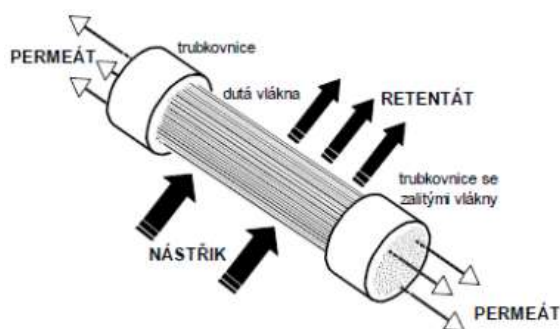
Pouzdro, ve kterém je umístěna membrána se označuje jako membránový modul. Nejčastěji používané moduly jsou plošné a tubulární viz obr. 6. Plošné membrány jsou používány u deskových (A) a spirálovitě vinutých (B) modulů, zatímco tubulární membrány jsou uspořádávány do trubkových (průměr 4-20 mm), kapilárních (průměr 1,5-4 mm) modulů a do modulů s dutými vlákny (průměr menší než 1,5 mm) (C, D). Porovnání charakteristik základních modulů viz tab. 1.



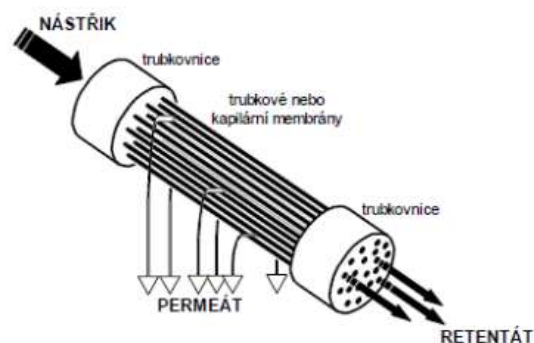
A) Deskový membránový modul



B) spirálový membránový modul



C) membránový modul s dutými vlákny s nástřikem vně vláken



D) membránový modul s dutými vlákny s nástřikem uvnitř vláken

obr. 6: Základní membránové moduly [1, 7]

charakteristika	typy modulu			
	spirálovitě vinutý	dutá vlákna	trubkový	deskový
plocha na jednotku objemu modulu [m^2/m^3]	600-1000	3000-6000	70-150	300-600
typické rychlosti nástřiku [m/s]	0,3-0,8	0,005-0,05	1-8	0,8-1,6
tlaková ztráta na nástřikové straně [kPa]	300-600	10-30	5-300	100-500
tendence k zanášení membrány	vyšší	vyšší	nízká	střední
snadnost čištění	špatná až dobrá	špatná	výborná	dobrá
filtrační předúprava na nástřiku (velikost pórů filtru) [μm]	10-25	5-10	-	10-25
relativní náklady na jednotku objemu permeátu	nízké	nízké	vysoké	vysoké

tab. 1: Srovnání membránových modulů [1]

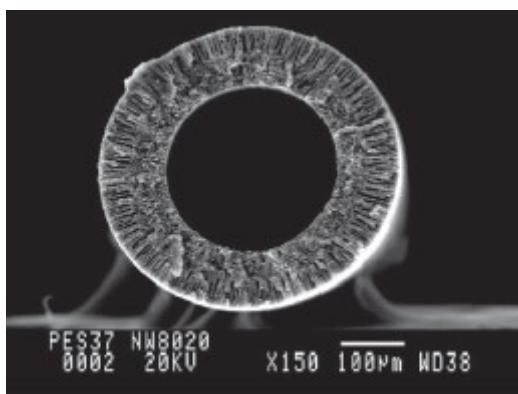
3 Membránové procesy pro separaci CO₂ ve světě

V této části práce jsou popsány laboratorní a pilotní studie separace CO₂ ze směsí plynů a následně jsou zde uvedeny závěry, které vyplývají z výše popsaných studií.

3.1 Vybrané studie zabývající se membránovou separací CO₂ ze spalin

- Vícestupňový membránový proces na separaci CO₂ ze spalin [8]

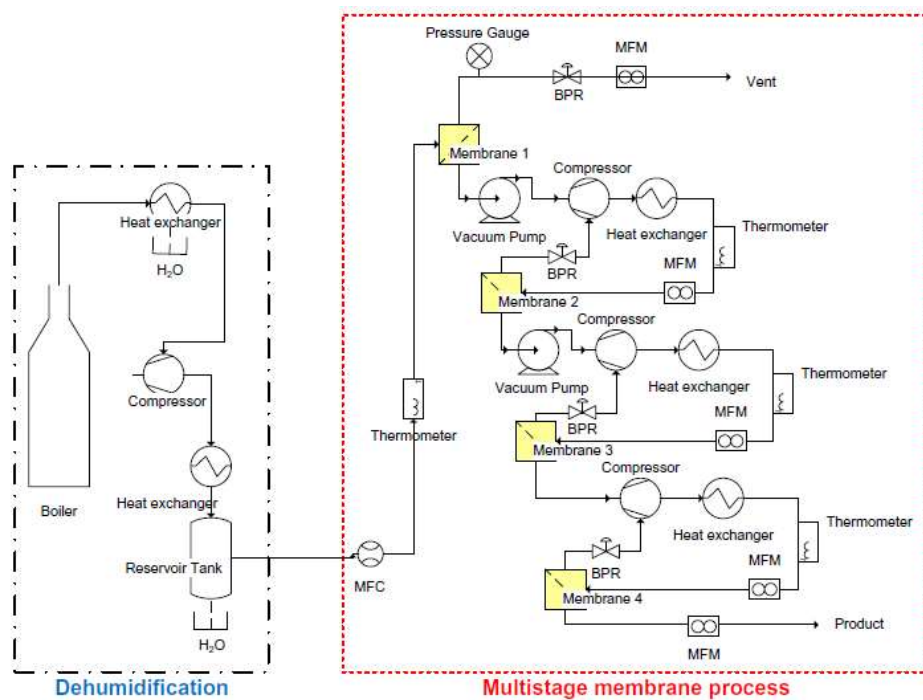
Choi a kol. z Korejského výzkumného institutu vytvořili pilotní membránové zařízení na separaci CO₂ ze spalin kotlů spalujících zkapalněný zemní plyn. Jako selektivní složka byla použita membrána z dutých vláken z polyethersulfonu (PES), viz obr. 7. Hodnoty tlaků, složení plynů v každé části zařízení a počet membránových modulů byly určeny prostřednictvím numerické simulace. Plyny spalin o složení, viz tab. 2, jsou nejprve odvlhčeny a následně je CO₂ separován čtyřstupňovým membránovým systémem, viz obr. 8.



obr. 7: Příčný řez dutým vláknem membrány [8]

Složky	Před odvlhčením [obj. %]	Po odvlhčení [obj. %]
N ₂	71,3	87,2
O ₂	1,7	2
H ₂ O	18,2	-
CO ₂	8,8	10,8

tab. 2: Složení spalin [8]

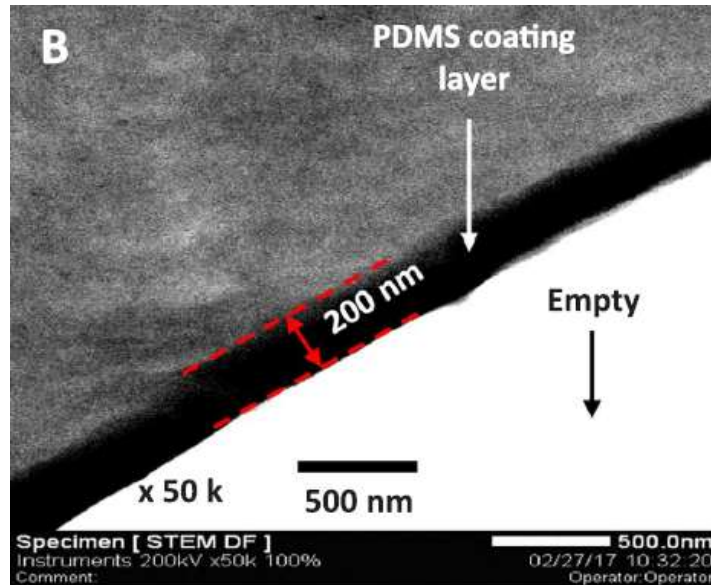


obr. 8: Schématické znázornění pilotního separačního zařízení [8]

Při provozu pilotního zařízení bylo vyprodukováno přibližně 0,15-0,2 t_{CO₂}/den, což odpovídá 70-95% výnosnosti a čistota separovaného CO₂ dosahuje 95-99 obj. %. Výsledky provozu zkušebního zařízení se dobře shodovaly s výsledky ze simulací a při správném zvolení parametrů procesu je možné použít tento membránový systém na separaci CO₂ ze spalin.

- Kompozitní membrána z dutých vláken pro separaci spalin a vzduchu [9]

Liang a kol. ve své studii popsali novou strategii výroby velmi výkonné kompozitní membrány z dutých vláken. Membrány PDMS/PAN (polydimethylsiloxan / polyakrylonitril), viz obr. 9, jsou vyrobeny ponořením substrátu tvořeného z PAN do roztoku PDMS, který po vysušení tvoří potahovou selektivní vrstvu.

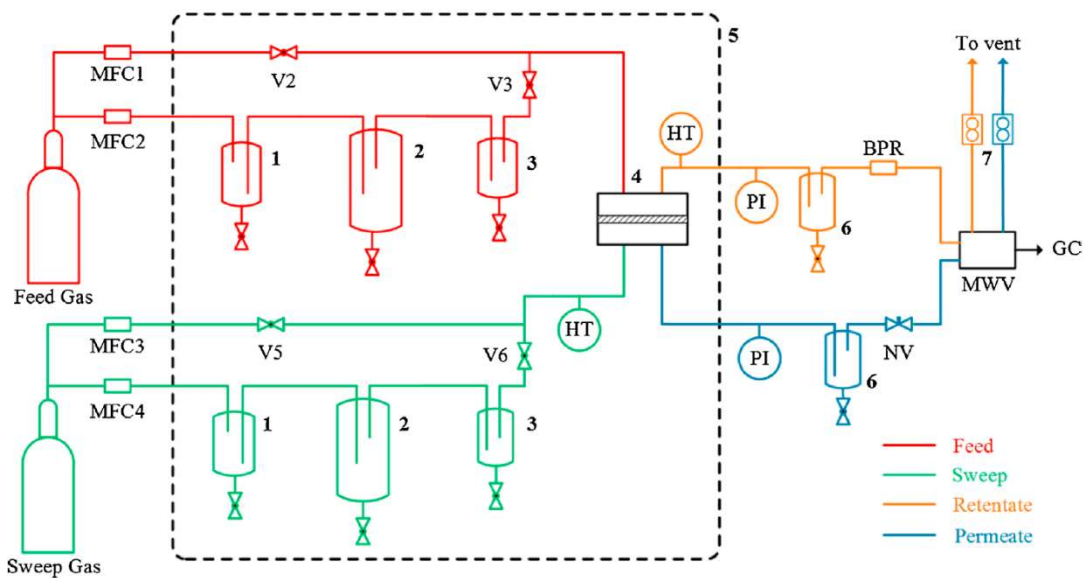


obr. 9: Fotografie příčného průřezu membránou PDMS/PAN [9]

Nejvyšší hodnoty permeace 5138 GPU a selektivity CO_2/N_2 10,6 bylo dosaženo za použití kompozitní membrána z dutých vláken PDMS/PAN-17,5 z 0,3 hm. % PDMS. Při vhodném použití takto výkonné membrány mohou být dosaženy vysoké hodnoty čistoty a výnosnosti při separaci CO_2 ze spalin.

- Použití nanokompozitní membrány PVA/nanocelulóza na odstranění CO_2 ze spalin [10]

Torstensen a kol. se ve své studii zabývají použitím kompozitních nanomembrán k separaci CO_2 ze spalin. Kompozitní membrány použité v této studii byly vyrobeny ponorným potažením polysulfonové (PS) nosné membrány suspenzí polyvinylalkoholu (PVA) a nanocelulózy. obr. 10 znázorňuje schéma testovacího zařízení použitého v této studii.



obr. 10: Schématické znázornění permeace smíšeného plynu [10]

(1: reg.hm. průtoku; 2: zvlhčovač; 3: lapač kapek; 4: membránový modul; 5: vyhřívaná skříň; 6: oddělovač vody; 7: průtokoměry)

Při testování kompozitních membrán byly používány různé typy nanocelulózy a bylo zjištěno, že membrány na bázi PVA/CNC (nanokrystaly celulózy) mají nejvyšší permeaci a separační faktor, viz tab. 3.

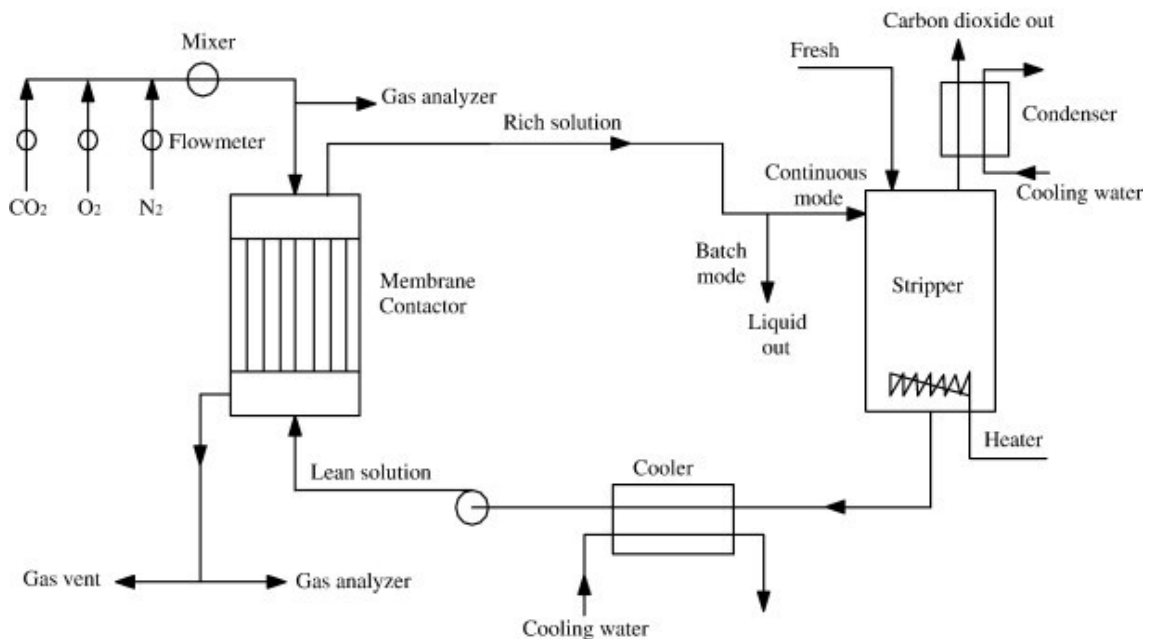
Membrána	Tloušťka vrstvy t [nm]	permeace P(CO ₂ /N ₂) [GPU]	CO ₂ /N ₂ Separací faktor / ideální selektivita
PVA	428 ± 57	105,5 ± 1,9	36 ± 0,5 (42,5 ± 0,5)
PVA/L-CNF	491 ± 59	92,6 ± 3,7	37,5 ± 0,5 (44 ± 4)
PVA/H-CNF	729 ± 42	90,7 ± 3,7	42 ± 0,7 (50 ± 0)
PVA/P-CNF	770 ± 97	100 ± 3,7	42 ± 1,8 (49 ± 0)
PVA/CNC	728 ± 136	127,8 ± 5,5	39 ± 0,4 (48 ± 2)

tab. 3: Porovnání permeace, separačního faktoru a ideální selektivity pro zkoumané membrány [10]

PVA/CNC nanokompozitní membrány jsou výkonnostně srovnatelné s membránami PVA/CNT (uhlíkové nanotrubičky) a vzhledem k netoxicitě a k biologické odbouratelnosti jsou jejich vhodnou náhradou.

- Experimentální studie separace CO₂ ze spalin pomocí membránových stykačů z dutých vláken bez smáčení [12]

Meng-Xiang Fang a kol. se ve své experimentální studii zabývali odstraňováním CO₂ ze spalin polypropylenovými (PP) membránovými moduly vyrobenými z dutých vláken. Jako absorbenty CO₂ byly v tomto experimentu použity vodné roztoky glycinu draselného (PG), monoethanolaminu (MEA) a methyldiethanolamidu (MDEA). Pro plyny odpovídající spalinám z tepelné elektrárny (N₂, CO₂, O₂) byla po dobu 40 hodin stanovována účinnost separace CO₂. Na pilotním experimentálním zařízení, viz obr. 11, byla sledována rychlost přenosu CO₂ v závislosti na teplotě, na koncentraci CO₂ ve spalinách, na rychlosti průtoku směsi a na koncentraci absorbentů.



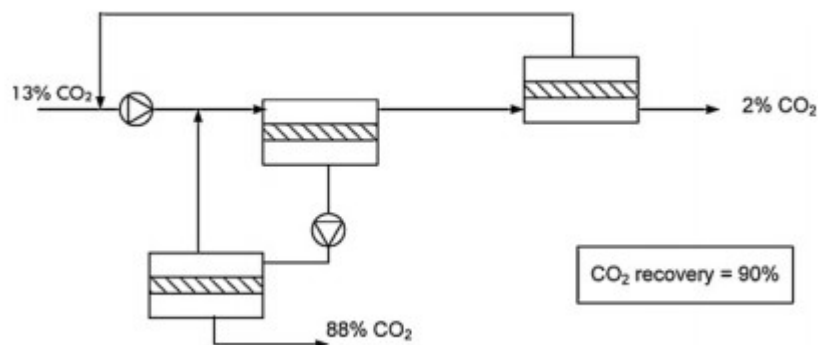
obr. 11: Schématické znázornění pilotního zařízení pro separaci CO₂ [12]

Použitý PG má vhodné fyzikální vlastnosti pro eliminaci problému se smáčením mikroporézní membrány a z výsledků studie vyplývá, že použitím PG absorbentů bylo dosaženo vyšších hodnot účinnosti separace a vyšších rychlostí přenosu hmoty membránou, než při použití MEA a MDEA absorbentů. Účinnost separace CO₂ membránou s PG absorbenty se pohybovala nad 90 %, při rychlosti separace 2 mol/m² h.

Pro vysoký přenos CO₂ membránou je důležitá teplotou vodného roztoku PG absorbentů. S rostoucí teplotou se průtok CO₂ snižuje. Závěrem studie je, že membrány z dutých trubiček s PG absorbenty mají velký potenciál pro odstraňování CO₂ ze spalin, při vhodně navržených hodnotách koncentrací absorbentů a tlakovém rozdílu spalin-kapalného roztoku PG.

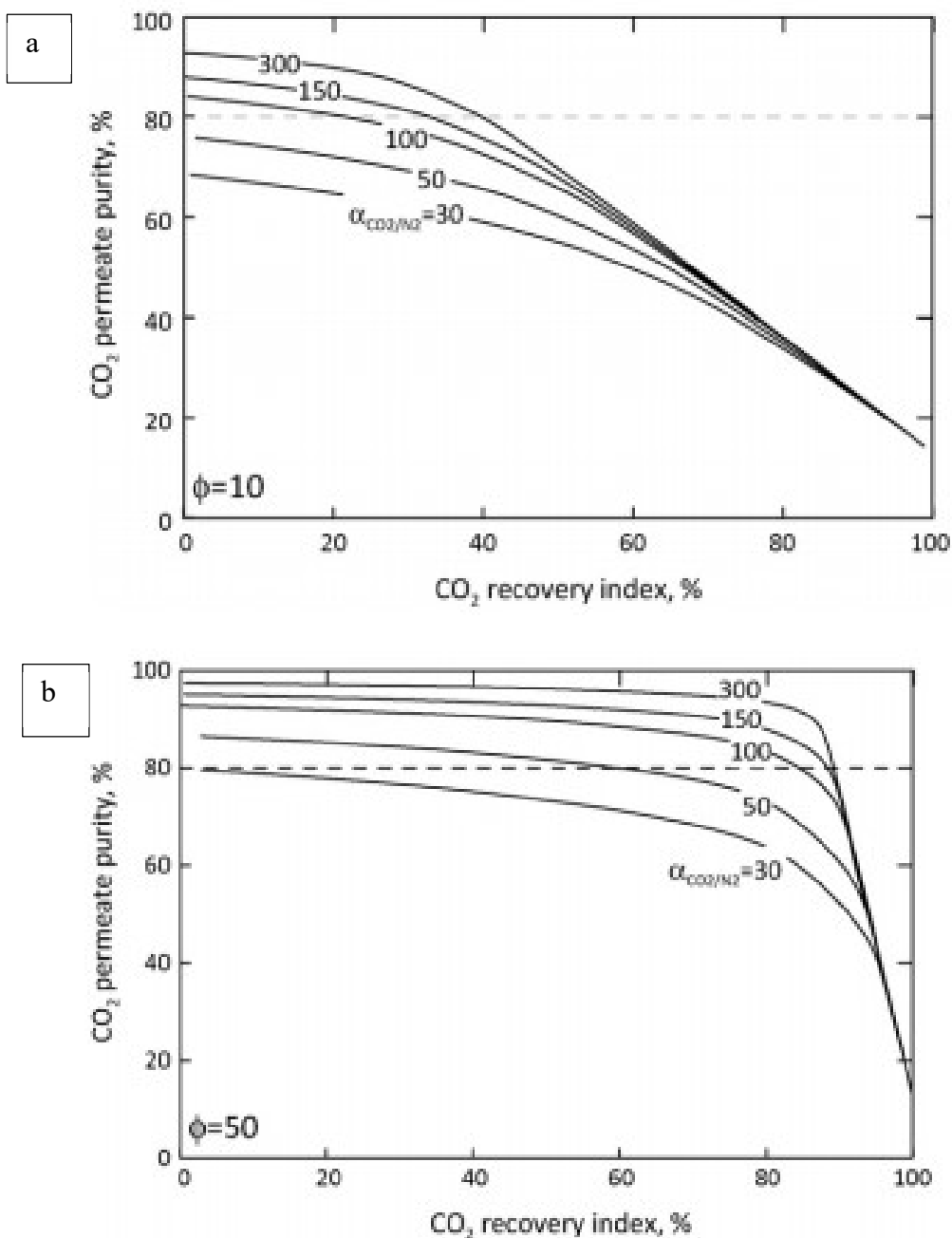
➤ Membránové technologie pro separaci CO₂ [13]

Brunetti a kol. se ve své studii zabývali problematikou odstraňování CO₂ ze spalin a shrnuli v ní obecné pokyny zajišťující efektivnost separace CO₂ membránami. Jednou z metod pro zvýšení výtěžnosti CO₂ je použití vícestupňového membránového systému viz obr. 12.



obr. 12: Třístupňové řešení membránového zapojení s 88% čistotou CO₂ v permeátu [14]

Případová studie, popsána v práci Brunettiho a kol., používá jednostupňový membránový systém pro separaci spalin obsahující 13 obj. % CO₂ a 87obj. % N₂. Pro separaci spalin byly použity komerčně dostupné membrány se selektivitou CO₂/N₂ 30 až 50, a dále membrány se selektivitou 150 a 300. Byl vytvořen výpočetní nástroj pro předběžnou analýzu vhodnosti membránové technologie pro separaci CO₂ ze spalin. Pro běžně dostupně membrány o selektivitě CO₂/N₂ do 50 byla výpočetním nástrojem prokázána nemožnost dosáhnout vysokého výtěžku CO₂ a ani vysoké čistoty permeátu. Dalším faktorem pro separaci CO₂ membránami je rozdíl tlaků, který má zásadní roli pro dosažení vyšší výtěžnosti. Vysoký rozdíl tlaků je i nadále nezbytný u membrán s vysokou selektivitou (150 až 300), viz obr. 13.



obr. 13: Grafické znázornění hodnot permeance CO₂ v závislosti na výtěžnosti pro různé selektivity membrány [13]

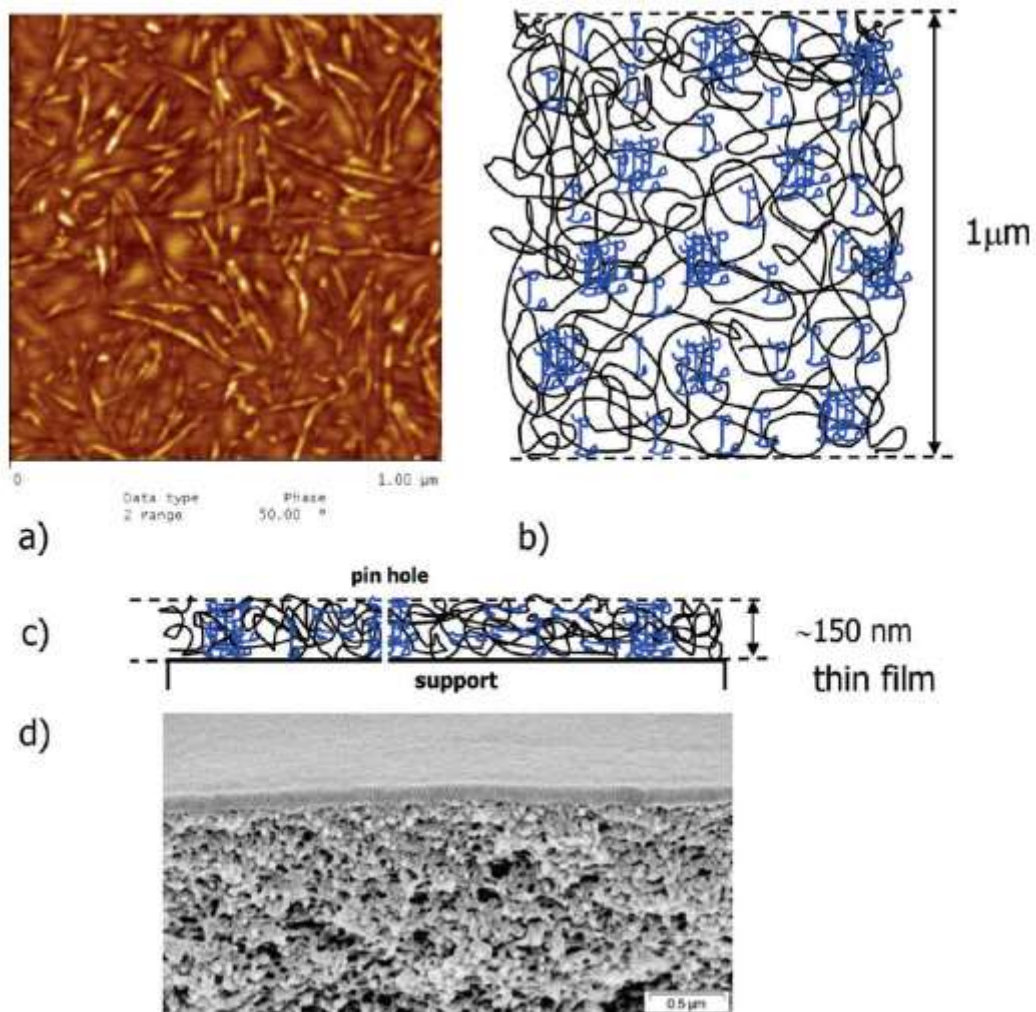
13a při tlakovém poměru 10 (tlak na nástřiku/ tlak v permeátu)

13b při tlakovém poměru 50 (tlak na nástřiku/ tlak v permeátu)

- Polymerní membrány vázající CO₂ s vysokým separačním výkonem [15]

Yave a kol. ve své práci popsali vývoj nanostrukturních polymerních membrán, viz obr. 14, pro separaci CO₂. Pro výrobu membrán byl použit polyethylenoxid (PEO) - polybutylterefralát (PBT) multiblokový kopolymer s přísadami polyethylenglykol (PEG) a dibutylether (DBE). Bylo prokázáno, že membrány tvořené (PEO-PBT+PEG-

DBE) mají až pětkrát vyšší permeabilitu CO₂ při relativně stejné selektivitě. Zvýšená selektivita je způsobena větší schopností povrchu membrány vázat CO₂ a také vyšším volným objemem, který vzniká v polymerní matici. Membrány mají také vysokou difuzivitu, která dosahuje hodnot více než 2 m³m⁻²h⁻¹bar⁻¹. Membrány z (PEO-PBT+PEG-DBE) mají velký potenciál pro separaci CO₂, nicméně je nutné provést další studie pro kontrolu výskytu vad při dlouhodobém používání a kontrolu stability tenkovrstvé kompozitní membrány.



obr. 14: Mikroskopické vyobrazení PEO-PBT+PEG-DBE membrány [15]

- (a) vyobrazení povrchu membrány pomocí techniky mikroskopie atomárních sil,
- (b) schématické znázornění povrchu membrány (modrá barva představuje PEG-DBE),
- (c) schématické vyobrazení filmu membrány,
- (d) rastrová elektronová mikroskopie kompozitní membrány umístěné na poly-akrylovém nosiči

➤ Membránové pilotní zařízení pro separaci CO₂ ze spalin [16]

Scholes a kol. ve své studii uskutečnili pilotní zkoušky membránových modulů pro separaci CO₂ z modelových spalin. Průměrné složení použitých spalin je uvedeno v tab. 4. Byly použity membrány vytvořené z polypropylenu (PP), z polytetrafluorethylenu (PTFE) a z polydimethylsiloxanu (PDMS), jako rozpouštědlo bylo použito komerční rozpouštědlo PuraTreatTMF (BASF). V pilotním zařízení, viz obr. 15, byly použité membránové moduly z dutých vláken s vlastnostmi viz tab. 5.

	Obj. %
CO ₂	11,99
N ₂	80,95
O ₂	7,06

tab. 4: Průměrné složení spalin použitých při měření na pilotním zařízení [16]

	PP modul v laboratoři	PTFE modul	PP modul v pilotním zařízení	PDMS modul
Typ toku	Paralelní tok	Paralelní tok	Příčný tok	Paralelní tok
Efektivní délka dutých vláken [m]	0,106	0,147	0,250	0,140
Vnitřní průměr vlákna [m]	0,00022	0,0016	0,00022	0,00019
Počet vláken	7 400	19	30 000	9 600
Průměrná velikost pórů [m]	0,1	0,16	0,1	-
Poréznost [%]	40	22,5	40	-

tab. 5: Specifikace použitých membránových modulů [16]

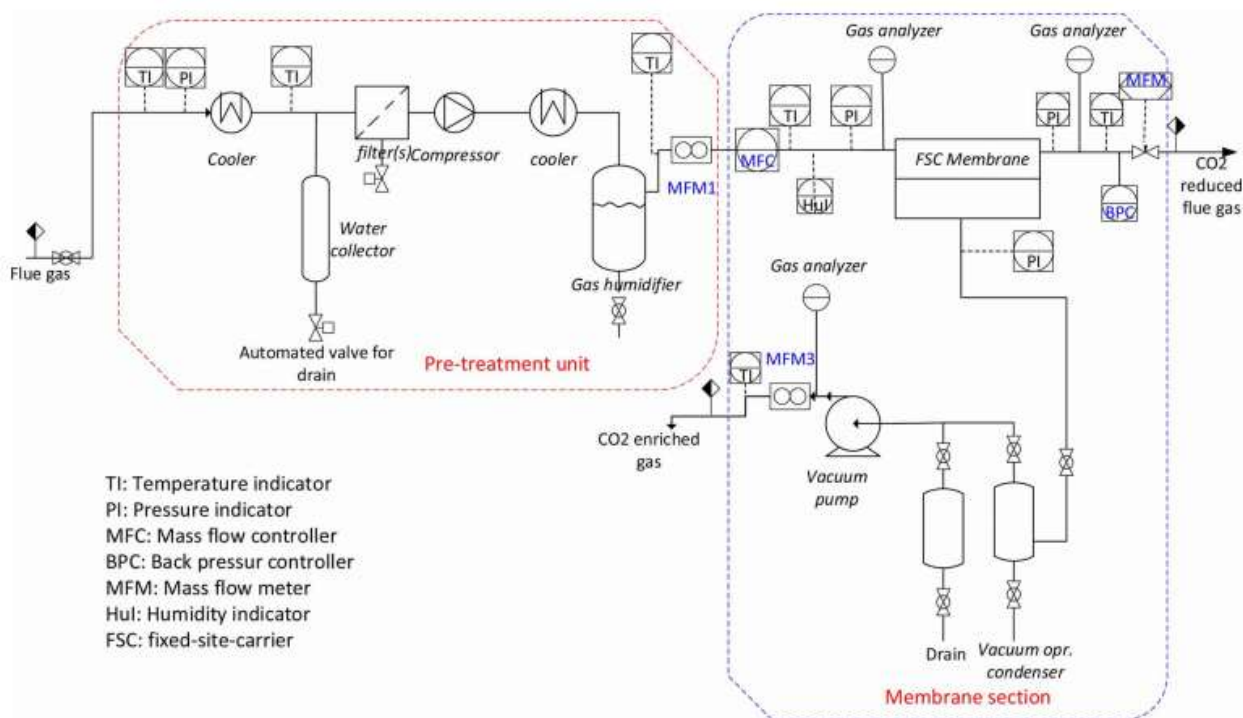
Po provedení měření bylo zjištěno, že PP i PTFE moduly jsou náchylné ke smáčení pórů, které bylo způsobeno problémy s udržení stálého tlakového rozdílu v pilotním zařízení. Modul z neporézního PDMS zaznamenal přenos hmoty o dva řády nižší než modul z PP. Kvůli nemožnosti smáčení pórů dosáhl PDMS modul stejných hodnot koeficientu přenosu hmoty jako PP modul. Pro zvýšení koeficientu přenosu hmoty by bylo nutno vyrobit membránu s tenčí vrstvou PDMS.



obr. 15: Membránové pilotní zařízení na separaci CO₂ [16]

➤ Pilotní testování FSC membrán pro zachytávání CO₂ ze spalin [17]

V této práci Xuezhong He a kol. popisují pilotní zařízení používající membránový modul tvořený nosnými dutými vlákny z polysulfonu (PS), které jsou dále potaženy polyvinylamidem (PVAm). Jednostupňový proces separace spalin, viz obr. 16, byl testován s dvěma paralelně zapojenými moduly. Při testování modulů byly upravovány hodnoty provozních parametrů jako je tlak a teplota permeátu, hodnoty hmotnostního průtoku na nástřiku a další viz tab. 6.



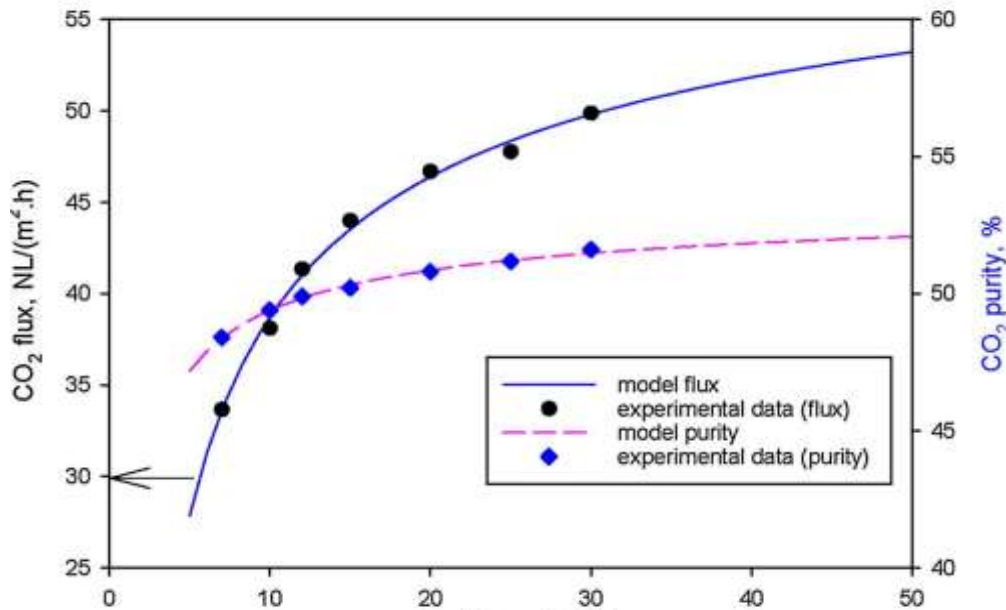
obr. 16: Diagram membránového pilotního zařízení pro jednu větev [17]

Parametry procesu	Hodnoty
Hmotnostní tok na nástřiku [Nm ³ /h]	7-30
Koncentrace CO ₂ na nástřiku [obj. %]	9,5-12,4
Tlak na nástřiku [bar]	1-6
Tlak v permeátu [bar]	0,1-0,4
Teplota [°C]	23-45

tab. 6: Podmínky při pilotním testování [17]

Podle naměřených hodnot bylo zjištěno, že se čistota i hmotnostní průtok CO₂ v permeátu zvyšují se zvyšujícím se hmotnostním průtokem spalin na nástřiku, viz obr. 17. Dále bylo zjištěno, že při zachování konstantních parametrů se se zvyšující teplotou zvyšuje i propustnost membrány pro CO₂. Pro určení optimálních tlakových poměrů je nutné udělat kompromis, protože pro použitý materiál u FSC membrán je při nízkém tlakovém poměru usnadněná přeprava CO₂ membránou, ale při zvýšení tlakového poměru (hnací síly) se zvýší i hmotnostní tok CO₂ membránou, čímž se sníží nutná plocha membrány. Pro určení optima bylo nutné provést simulaci a ekonomickou analýzu. Výsledná čistota 60 % CO₂

v permeátu lze dosáhnout při hmotnostním toku 9,5 obj. % CO₂ v nástřiku. Pro dosažení vyšších hodnot čistoty CO₂ by bylo nutné použít dvoustupňový proces separace CO₂.



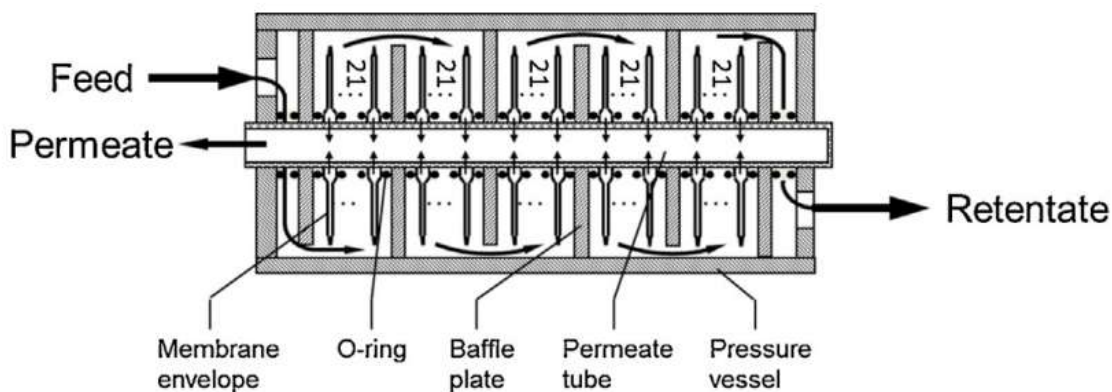
obr. 17: Grafické znázornění závislosti hmotnostního průtoku CO₂ a čistoty CO₂ v permeátu na hmotnostním průtoku na nástřiku [17]
(při tlaku na nástřiku = 2 bary, teplotě 40 °C, tlaku v permeátu = 0,2 bary a relativní vlhkosti nástřiku větší než 90 obj. %)

➤ Pilotní zařízení pro membránové odstranění CO₂ ze spalin elektrárny [18]

Ve své práci se Pohlmann a kol. zabývají možností odstranění CO₂ ze spalin prostřednictvím pilotního zařízení. Pro separaci spalin o složení viz tab. 7, bylo použito pilotní zařízení s membránovým modulem, viz obr. 18, s aktivní membránovou vrstvou o ploše 12,5 m².

Složení	Množství
CO ₂ [obj. %]	14,5
O ₂ [obj. %]	6,5
N ₂ [obj. %]	zbytek
Další složky: (NO, CO, SO ₂ , prach)	Stopové množství

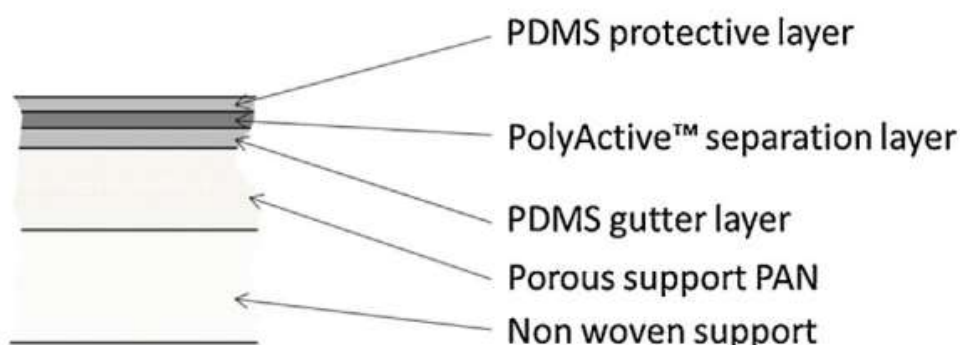
tab. 7: Složení spalin na nástřiku [18]



obr. 18: Schéma membránového modulu použitého v dané studii [19]

V této studii bylo pozorováno hned několik experimentů, při kterých byl měněn průtok spalin na nástřiku, teplota, tlak v permeátu a další parametry měření. Byl zkoumán výkon modulu a byly zkoumány přechody mezi ustálenými hodnotami při změnách hodnot parametrů. Byl také vyvinut způsob spouštění a odstávování separačního zařízení pro udržení stability membrány, při odstávkách elektrárny.

Bylo zjištěno, že použitá PolyActive™ membrána, viz obr. 19, je vhodná pro použití v membránovém modulu k odstranění CO₂ ze spalin. V pilotní zařízení dosáhla membrána čistoty 68,2 obj. % a výtěžku 42,7 % CO₂ v permeátu v jednostupňovém procesu. Použití vhodného druhého membránového modulu by mohlo zajistit dosažení hodnot čistoty přes 95 obj. % CO₂ v permeátu.



obr. 19: Schéma příčného řezu membránou použitou v této studii [18]

Membránový modul byl zapojen 31 dní pro ověření dlouhodobě udržitelného separačního výkonu. Byla prokázána vysoká dlouhodobá účinnost separace při přerušovaném provozu zařízení, které simuluje provoz hnědohelných elektráren v Německu. Po delším měření se však začal separační výkon zařízení snižovat, a to kvůli selhání přístrojů, které měly

proplachovat membránový modul při odstavení. Pro odstranění této chyby by musely být implementovány další kontrolní a provozní postupy.

- Testování membránového modulu pro separaci CO₂ ze spaliny obsahující nečistoty [20]

V této práci Zhongde Dai a kol. vyrobili a testovali dva membránové moduly, viz obr. 20, tvořené dutými vlákny, charakteristiky viz tab. 8. Pro experimentální testování byly použity spaliny, viz tab. 9, z rotační pece pro výrobu slínku v cementárně. Při měření byly měněny parametry, jako je například rychlost toku zametaného plynu, změna provozní teploty a tlaku, množství nečistot na nástřiku a další.



obr. 20: Membránové moduly použité v laboratorním měření a v pilotním zařízení [20]

	Laboratorní měření	Pilotní měření
Množství vláken [-]	10	70
Efektivní délka [cm]	10	20
Efektivní plocha membrány [cm ²]	16	200
Metoda potahování	Ruční máčení	Poloautomatické máčení

tab. 8: Parametry membránových modulů [20]

Spaliny	Koncentrace v suchých spalinách
CO ₂ [obj. %]	11,5-14
O ₂ [obj. %]	12,5-14,5
N ₂ [obj. %]	72-76
Ostatní látky: NO _x , SO _x , tuhé látky	Stopové množství

tab. 9: Koncentrace látek ve spalinách [20]

I přes instalovaný keramický filtr před vstupem spalin do membránového modulu, se na povrchu membránového modulu usadil velký počet částic o velikosti až desítek mikrometrů, prezentováno na obr. 21.

Bylo zjištěno, že membránový modul má nejlepší separační výkon při teplotě 90°C. Dále bylo zjištěno, že pro zlepšení hmotnostního toku CO₂ membránou je vhodnější použít vakuum na straně permeátu, než zvyšovat parciální tlak CO₂ na nástřiku. Při jednotýdenním testování se snížil hmotnostní tok CO₂ membránou, což bylo pravděpodobně způsobeno takzvaným znečištěním popílkem (oxidace transportních cest za vysokých teplot a při přístupu O₂). Tato studie může být považována jako základ pro další zkoumání a zároveň odhalila nedostatky v dlouhodobé stabilitě.



obr. 21: Porovnání dutých vláken membránového modulu A) před měřením, B) po měření [20]

3.2 Závěry vyplývající z výše uvedených studií

Membránové moduly byly vyrobeny z různých materiálů a následně testovány při odlišných provozních podmínkách, ale často byly dosaženo stejných výsledků. Pro simulaci spalin byla nejčastěji použita směs dusíku, kyslíku a oxidu uhličitého, přičemž koncentrace CO_2 se pohybovala v rozmezí 10-20 obj. %. Existuje mnoho typů membránových modulů, přičemž jsou velmi často používány moduly s dutými vlákny. Membrány bývají nejčastěji kompozitní, a to tak, že tenká aktivní selektivní vrstva je nanášena na odolnější matrici, která však nebrání průchodu CO_2 . Ukázalo se, že pro membránovou separaci spalin je vhodné spaliny nejprve vysušit a odstranit tuhé znečišťující látky. Oba zmíněné procesy jsou nutné provést k dlouhodobému udržení separačního výkonu membrány. Při přerušovaném provozu je pro udržení separačního výkonu vhodné nastavit další provozní postupy, jako například proplachování membránového modulu a tím jeho pročištění. Selektivita (CO_2/N_2) je jednou z nejdůležitějších vlastností membrány a u průmyslově vyráběných membrán se pohybuje okolo 50. Byly vyrobeny a testovány membrány o selektivitě CO_2 100 a 200. Takovéto membrány dosahují lepších separačních výkonů, ale i pro ně platí, že velmi záleží na velikosti hnací síly. Pro snadnější pronikání CO_2 do permeátu je v mnoha případech vhodnější použít jiný plyn či vakuum na straně permeátu, než zvyšovat hnací sílu zvýšením tlaku spalin na nástřiku. Nelze se obecně stanovit, přesné parametry, které by byly nejvhodnější pro separaci oxidu uhličitého membránami, protože záleží na vlastnostech membrány a složení spalin. Dá se ale říci, že pro většinu jednostupňových membránových procesů, a to i při správném nastavení provozních parametrů, není možné dosáhnout 90% čistoty CO_2 v permeátu. Tento problém je v mnoha studiích řešen zavedením vícestupňové membránové separace a tím dosažení vysoké čistoty CO_2 v permeátu.

4 Experimentální část

Tato část práce je zaměřena na popis membránové jednotky, membránového modulu a na průběh měření. Dále jsou zde uvedeny rovnice a výpočty důležitých veličin. Pro zjednodušení výpočtů počítáme s předpokladem rovnosti objemové a molové koncentrace. Chování směsi považujeme za ideální.

4.1 Charakteristika a popis membránové jednotky

V této práci byla použita membránová jednotka RALEX GSU-LAB-200 [21], která je určena pro práci se suchými plyny či suchou směsí plynů. Plyny jsou k membráně přivedeny ze zásobních lahví a procházejí přes membránový modul, více viz kapitola 4.3. Provozní parametry membránové jednotky viz tab. 10.

Parametr	Měřená jednotka	Hodnota
Maximální toky plynů na nástřiku	H ₂ : [nL/min]	4
	N ₂ : [nL/min]	4
	O ₂ : [nL/min]	4
	CH ₄ : [nL/min]	2,5
	CO ₂ : [nL/min]	2,2
	Směsný proud: [nL/min]	4
Maximální průtok membránovým modulem	[nL/min]	3,33
Rozsah pracovních teplot	°C	15-60
Pracovní tlaky	bar	5-10
Požadavky analyzátoru	min. průtok: [L/min]	1,0

tab. 10: Provozní limity membránové jednotky RALEX GSU-LAB-200 [21]

Podrobnější popis membránové jednotky viz operační manuál [21] a obr. 22-24.



obr. 22: Čelní pohled na membránovou jednotku RALEX GSU-LAB-200



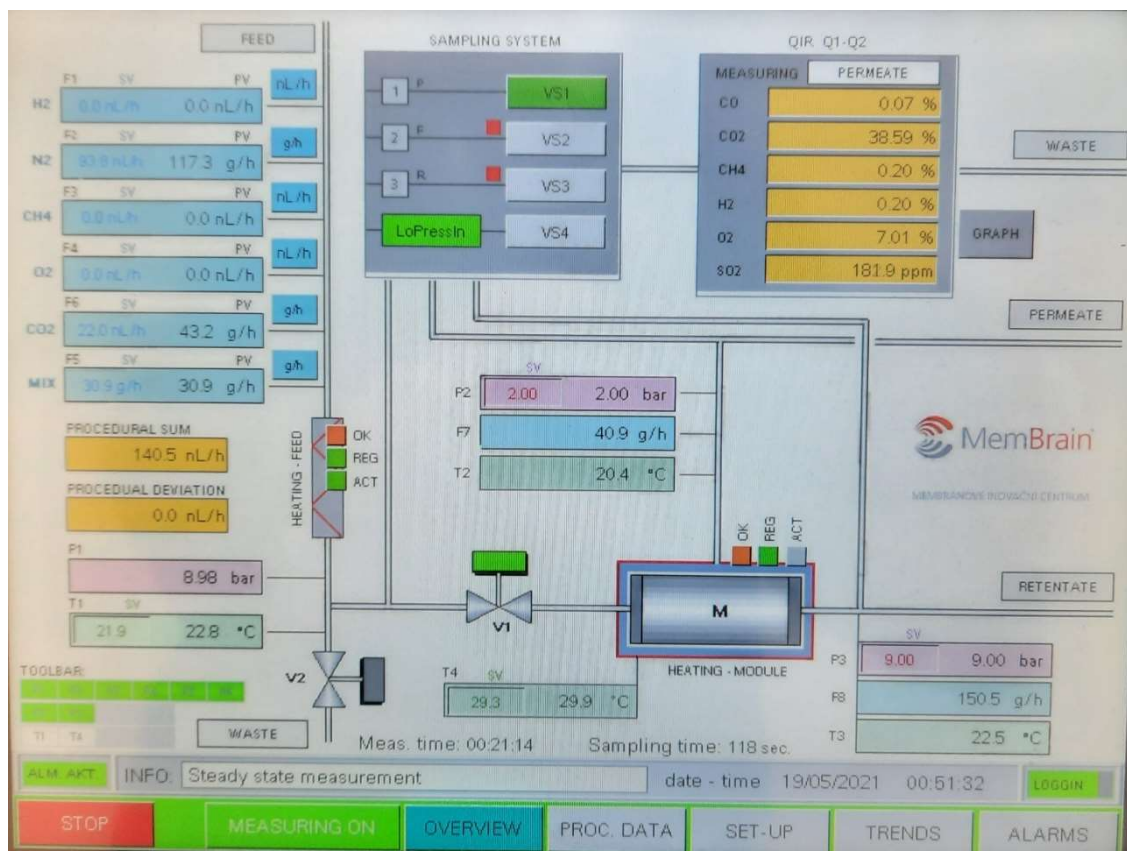
obr. 23: Horní pohled na termostatický box a umístění membránového modulu



obr. 24: Boční pohled na membránovou jednotku RALEX GSU-LAB-200

4.2 Ovládání membránové jednotky

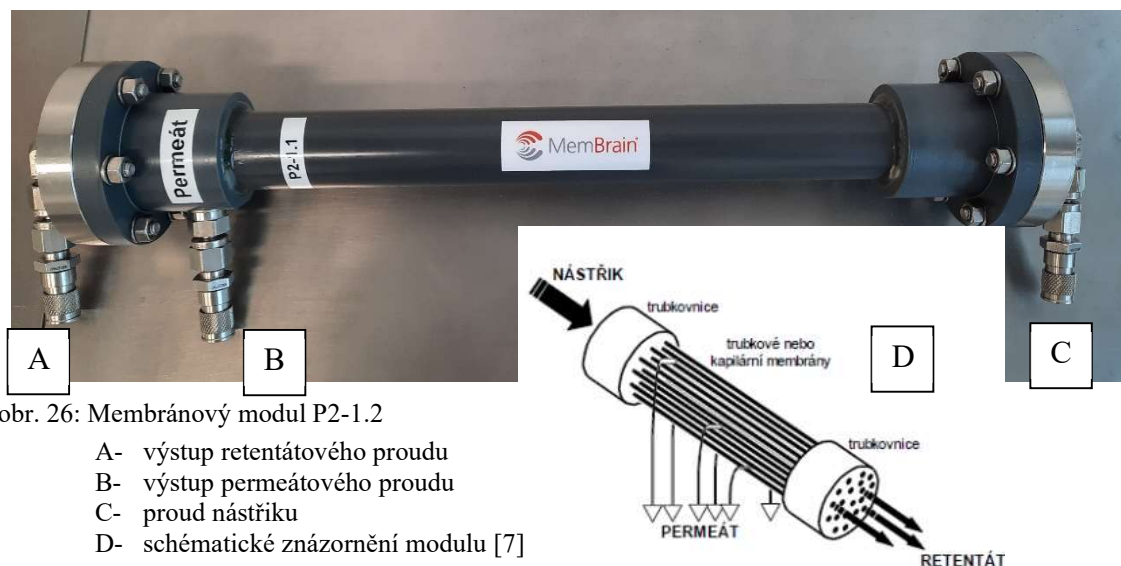
Po zapnutí membránové jednotky se do minuty zapne řídicí software, veškeré další řízení se provádí prostřednictvím PLC panelu viz obr. 25. Na úvodní obrazovce se v levé horní části PLC panelu nastaví požadované vstupní hodnoty hmotnostních průtoků na nástřiku, dále se nastaví požadovaná teplota vstupního plynu (T1) a teplota membránového modulu (T4), tlak v retentátové větvi (P3) a tlak v permeátové větvi (P2) [21]. Po spuštění tlačítkem start se jednotka dostává do nájezdové fáze, ve které se ustálí teploty, průtoky a předem nastavené chování jednotky. Během náběhové fáze je ventil V1 uzavřený a plyn je odváděn do odpadního proudu ventilem V2. Po ustálení přednastavených hodnot se otevře ventil V1 a zároveň uzavře ventil V2. Plyny z nástřiku jsou přiváděny do membránového modulu, kde jsou separovány. Proud je okamžitě a kontinuálně analyzován a po ustálení tlaku v retentátové větvi je možné odečíst hmotnostní průtoky v retentátu a permeátu. Po uplynutí předem nastaveného časového úseku (v této práci 5 min.) se přepíná měření složení jednotlivých složek směsi v retentátovém a permeátovém proudu [21], viz obr. 25.



obr. 25: Ovládací PLC panel membránové jednotky

4.3 Charakteristika použitého membránového modulu P2-1.2

V této práci byl použit membránový modul P2-1.2 viz obr. 26, od firmy MemBrain. Jedná se o membránový modul složený z 2900 dutých vláken o délce 0,3 metru. Tloušťka stěny vlákna je 0,06 mm a celková plocha membrány je přibližně 0,8 m². Vlákná jsou vyrobena ze směsi PEI+PI (polyetherimid a polyimid) a jsou v membránovém modulu upevněna epoxidovou pryskyřicí prostřednictvím odstředivého lití [21].



obr. 26: Membránový modul P2-1.2

- A- výstup retentátového proudu
- B- výstup permeátového proudu
- C- proud nástřiku
- D- schématické znázornění modulu [7]

4.4 Popis postupu měření

Před začátkem měření je z důvodu bezpečnosti nutné zapnout ventilaci v místnosti provozovny membránové jednotky. Po otevření termostatického boxu byl pomocí rychlospojek upevněn membránový modul P2-1.2 k membránové jednotce. Po spuštění membránové jednotky se nechá zahřát membránový modul a vyčká se, než se ustálí provozní teplota membránové jednotky. Poté byly otevřeny kohouty tlakových lahví, které zásobí membránovou jednotku plyny. Na PLC panelu, viz obr. 25, byl nastaven hmotnostní průtok čistého N₂ na nástřiku, z důvodu pročištění membránové jednotky, a to proudem 200 g(N₂)/h. Po nastavení požadovaného složení plynů na nástřiku a požadovaných tlaků v retentátu a permeátu se vyčká na ustálení membránové jednotky, protože poté dochází k automatickému otevření ventilu V1 a začne kontinuální měření permeátového a následně retentátového proudu. Při měření byl snižován tlak v permeátu, čímž se snížil celkový rozdíl tlaků permeát-retentát. Po každém ustálení membránové jednotky (přibližně po 4,5 min.) byly z PLC panelu odečteny a zaznamenány hodnoty koncentrací N₂ v permeátu a retentátu. Stejným postupem byly naměřeny hodnoty i pro čistý CO₂.

Při měření směsi plyn modelových spalín byly nastaveny hodnoty na nástřiku viz tab. 11. Po ustálení tlaků byly odečteny hodnoty koncentrací na nástřiku pro jednotlivé složky směsi viz tab. 12. Na PLC panelu byl nastaven požadovaný tlak v retentátu (10 bar) a permeátu (2 bar). Po ustálení hodnot jsem odečetl hodnoty průtoků v permeátovém a retentátovém proudě. Také byly odečteny hodnoty koncentrací O₂ a CO₂ v permeátu. Po intervalu pěti minut se měření automaticky přepnulo a byly odečteny hodnoty koncentrací v retentátu. Hodnoty koncentrací pro N₂ byly zpětně dopočítány. Při měření byl tlak v retentátu postupně snižován z 10 barů na 5 barů, čímž byl snižován celkový rozdíl tlaků v permeátu a retentátu. Při měření byla zaznamenávána teplota retentátu (T=23,7±0,1 °C). Po dokončení měření byly uzavřeny tlakové lahve a membránová jednotka byla postupně pročištěna zbylými plyny z přívodních trubic. Poté byly zavřeny vstupní ventily membránové jednotky a byla vypnuta membránová jednotka.

$m_{N_2} [g/h]$	$m_{vzduch_2} [g/h]$	$m_{CO_2} [g/h]$
117,3	38,7	43,2

tab. 11: Hodnoty hmotnostního toku na nástřiku

$c^V_{CO_2} [%]$	14,4
$c^V_{O_2} [%]$	4,4
$c^V_{N_2} [%]$	81,2

tab. 12: Hodnoty koncentrací složek směsi na nástřiku

4.5 Měření pro čisté plyny

Byla provedena dvě měření čistých plynů CO₂ a N₂, při kterých byly odečítány hodnoty hmotnostních průtoků v permeátu a retentátu. Hodnoty hmotnostního průtoku na nástřiku pro oba plyny byly 200 g/h při teplotě 23,5°C. Naměřené hodnoty pro N₂, viz tab. 13 a hodnoty pro CO₂ viz tab. 14.

N ₂					
pPER [bar]	pRET [bar]	Δp [bar]	mPER (g/h)	mRET (g/h)	celkový průtok (g/h)
2	10	8	83,5	116,2	199,7
2	9	7	20,2	179,8	200
2	8	6	16,8	183,1	199,9
2	7	5	13,6	186,3	199,9
2	6	4	10,1	187,9	198
2	5	3	7,5	192,5	200

tab. 13: Naměřené hodnoty pro čistý N₂

CO ₂					
pPER [bar]	pRET [bar]	Δp [bar]	mPER [g/h]	mRET [g/h]	celkový průtok [g/h]
3,4	5	1,6	189,5	10,5	200
3,6	5	1,4	164,9	35,1	200
3,9	5	1,1	127,7	72,3	200
4	5	1	115,9	84,1	200
4,2	5	0,8	91,2	108,9	200,1
4,4	5	0,6	67	133	200
4,6	5	0,4	42,9	157,1	200
4,8	5	0,2	19,2	180,8	200
4,9	5	0,1	7,4	192,6	200

tab. 14: Naměřené hodnoty pro čistý CO₂

4.6 Měření pro směs modelových spalin

Bylo provedeno měření, při kterém bylo na modul P2-1.2 přiváděna směs modelových spalin s koncentrací jednotlivých složek viz tab. 12. Byly měněny hodnoty tlaku v retentátovém proudu a následně odečítány hodnoty hmotnostního toku v permeátovém a retentátovém proudu. Nakonec byly odečteny hodnoty objemových koncentrací CO₂ a O₂ pro permeát i retentát, hodnoty koncentrací pro N₂ byly dopočítány. Naměřené hodnoty viz tab. 15.

Směs									
pPER [bar]	pRET [bar]	Δp [bar]	mPER [g/h]	mRET [g/h]	celkový průtok [g/h]	c _{CO2} PER [obj. %]	c _{CO2} PER [obj. %]	c _{CO2} RET [obj. %]	c _{CO2} RET [obj. %]
2	10	8	49,9	149,3	199,2	7,89	35,32	3,28	7,82
2	9	7	43,4	155,9	199,3	7,9	35,39	3,49	8,79
2	8	6	36,3	162,8	199,1	7,84	34,95	3,68	9,92
2	7	5	29,2	170	199,2	7,73	33,95	3,87	10,97
2	6	4	22	177,1	199,1	7,54	32,14	4,03	11,95
2	5	3	15,2	183,9	199,1	7,22	29,25	4,19	12,82

tab. 15: Naměřené hodnoty pro směs modelových spalin

4.7 Výpočty

Pro přiblížení číselného řešení měření jsou zde uvedeny výpočty pro první naměřené hodnoty směsi.

Molární hmotnost směsi na feedu, za předpokladu rovnosti molární a objemové koncentrace:

$$M_S^{Feed} = \frac{c_{CO_2}^{nFeed} [\%]}{100} \cdot M_{CO_2} + \frac{c_{O_2}^{nFeed} [\%]}{100} \cdot M_{O_2} + \frac{c_{N_2}^{nFeed} [\%]}{100} \cdot M_{N_2} \quad (3)$$

$$M_S^{Feed} = \frac{14,4}{100} \cdot 44,0087 + \frac{4,4}{100} \cdot 31,998 + \frac{81,2}{100} \cdot 28,0134 = 30,492 \text{ g/mol} \quad (4)$$

Výpočet látkového množství směsi:

$$n_S^{Feed} = \frac{m_S^{Feed}}{M_S^{Feed}} = \frac{199,2}{30,492} = 6,533 \quad (5)$$

$$n_S^{Feed} = \frac{199,2}{30,492} = 6,533 \text{ mol/h} \quad (6)$$

Výpočet koncentrací jednotlivých složek ze znalosti:

$$n_S^{Feed} = \frac{n_A^{Feed}}{c_A^{nFeed}} \rightarrow n_{CO_2}^{Feed} = c_{CO_2}^{nFeed} \cdot n_S^{Feed} \quad (7)$$

$$n_{CO_2}^{Feed} = 0,144 \cdot 6,533 = 0,941 \text{ mol/h} \quad (8)$$

Hmotnost nástríků jednotlivých složek se stanoví jako:

$$m_{CO_2}^{Feed} = n_{CO_2}^{Feed} \cdot M_{CO_2} \quad (9)$$

$$m_{CO_2}^{Feed} = 0,941 \cdot 44,0087 = 41,4 \text{ g/h} \quad (10)$$

Použitím stejných rovnic (1,2,3,4,5) byly vypočítány hodnoty pro permeát. Výsledná účinnost separace CO₂ se stanoví z poměru:

$$\eta_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}^{PER}}{m_{CO_2}^{Feed}} \quad (11)$$

$$\eta_{CO_2} = \frac{22,828}{41,4} = 0,5514 = 55,14\% \quad (12)$$

Dále jsem stanovil separační faktor membránové jednotky:

$$S_F(CO_2/N_2) = \frac{\frac{c_{CO_2}^{PER}}{c_{N_2}^{PER}}}{\frac{c_{CO_2}^{Feed}}{c_{N_2}^{Feed}}} \quad (13)$$

$$S_F(CO_2/N_2) = \frac{\frac{35,32}{56,79}}{\frac{14,4}{81,2}} = 3,507 \quad (14)$$

Pro stanovení permeance $\frac{P_{CO_2}}{l}$ musíme vypočítat látkový tok permeátového proudu:

$$N_S^{PER} = \frac{m^{PER}}{M_{Q_S^{PER}}} \quad (15)$$

$$N_S^{PER} = \frac{49,9}{33,9776} = 1,4686 \text{ mol/h} \quad (16)$$

Látkový tok jednotlivých složek v permeátu:

$$N_A^{PER} = N_S^{PER} \cdot c_A^{PER} \quad (17)$$

$$N_{CO_2}^{PER} = N_S^{PER} \cdot \frac{c_{CO_2}^{PER}}{100} = 1,4686 \cdot \frac{35,32}{100} = 0,5187 \text{ mol/h} \quad (18)$$

Hustotu membránového toku J_A určíme jako:

$$J_A = \frac{Q_A^{PER}}{A_{memb}} \quad (19)$$

$$J_{CO_2} = \frac{Q_{CO_2}^{PER}}{A_{memb}} = \frac{0,5187/3600}{0,793} = 1,818 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \quad (20)$$

Parciální tlaky:

$$p_i^{Feed} = c_i^{Feed} \cdot p_{celk}^{Feed} = c_{CO_2}^{Feed} \cdot p_{celk}^{Feed} = 0,144 \cdot 10 = 1,44 \text{ bar} \quad (21)$$

$$p_i^{PER} = c_i^{PER} \cdot p_{celk}^{PER} = c_{CO_2}^{PER} \cdot p_{celk}^{PER} = 0,3532 \cdot 2 = 0,7064 \text{ bar} \quad (22)$$

Rozdíl parciálních tlaků:

$$\Delta p_i' = p_i^{Feed} - p_i^{PER} \quad (23)$$

$$\Delta p_{CO_2}' = p_{CO_2}^{Feed} - p_{CO_2}^{PER} = 1,295 - 0,7064 = 0,5886 \text{ bar} \quad (24)$$

Permeance:

$$\frac{P_{CO_2}}{l} = \frac{J_i}{\Delta p_i} \quad (25)$$

$$\frac{P_{CO_2}}{l} = \frac{J_{CO_2}}{\Delta p_{CO_2}} = \frac{1,82 \cdot 10^{-4}}{0,7336 \cdot 10^5} = 2,478 \cdot 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}) \quad (26)$$

Převod do jednotek GPU:

$$\frac{P_{CO_2}}{l} = \frac{\frac{P_{CO_2}}{l}}{3,346 \cdot 10^{-10}} = 7,406 \text{ GPU} \quad (27)$$

Permeabilita stanovena prostřednictvím permeance a tloušťky stěny t_s :

$$P_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{l} \cdot t_s \quad (28)$$

$$P_{CO_2} = 2,478 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{0,06}{1000} = 1,487 \cdot 10^{-13} (\text{mol} \cdot \text{m})/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}) \quad (29)$$

$$P_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{3,346 \cdot 10^{-10}} = 444,35 \text{ barrer} \quad (30)$$

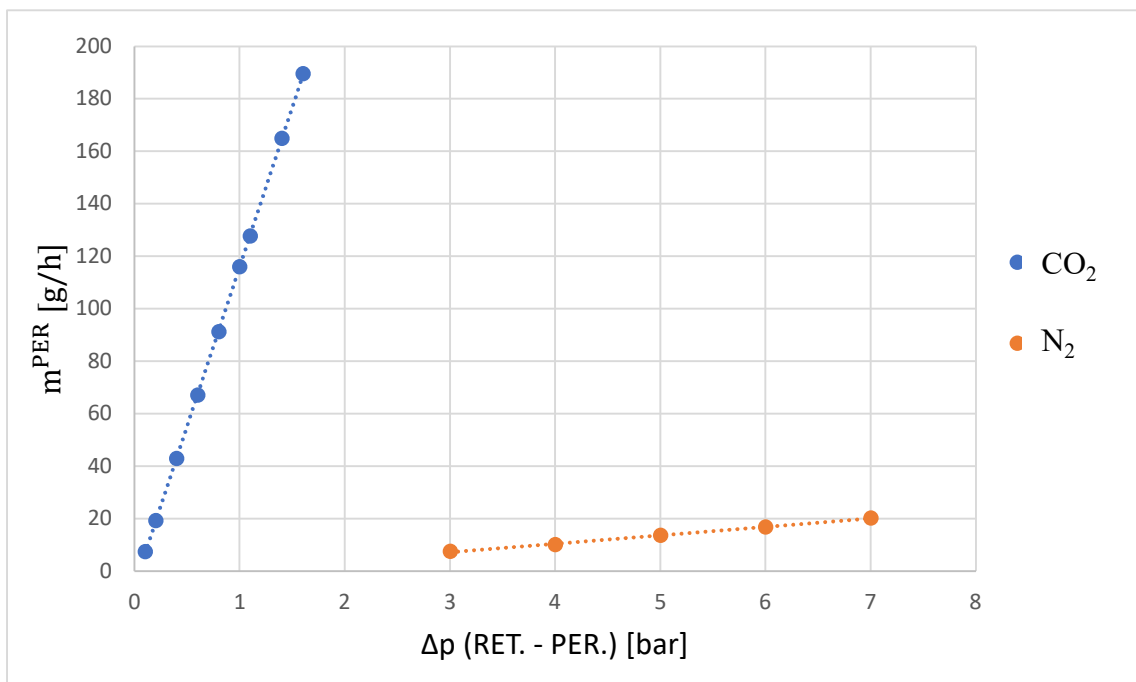
4.8 Výsledky měření a diskuze

V následujících grafech jsou znázorněny grafické závislosti naměřených nebo následně vypočítaných veličin odpovídajících experimentálnímu testování membránového modulu P2-1.2. Naměřené hodnoty jsou proloženy spojnici trendu, která vykresluje kontinuální chování závislostí v oblasti mezi naměřenými či vypočítanými hodnotami.

4.8.1 Vyhodnocení měření čistých plynů

V této části vyhodnocení jsou zpracovávány naměřená data z tab. 13-14.

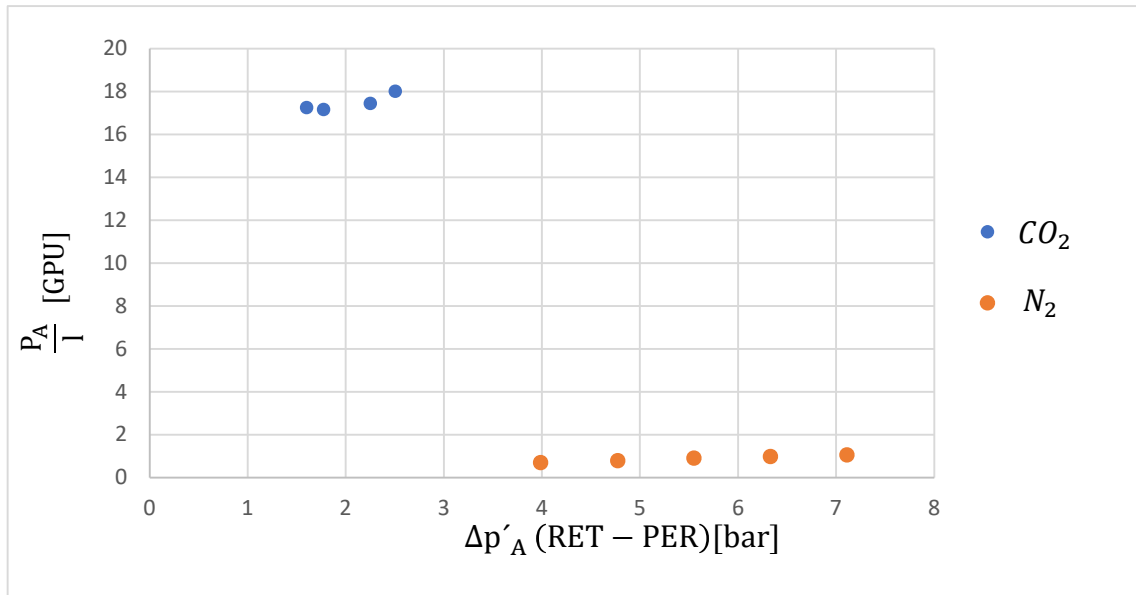
Z obr. 27 je patrné, že hmotnostní průtok čistých plynů má rostoucí tendenci se zvyšujícím se rozdílem tlaků (retentát-permeát). Funkční závislost lze považovat za lineární. Z důvodu vysoké citlivosti membránového modulu na CO₂ byly při měření zvoleny nižší rozdíly tlaků (retentát-permeát). Membránový modul je velmi dobře propustný pro CO₂, a to již při nízkých rozdílech tlaků, a zároveň špatně propouští N₂.



obr. 27: Závislost hmotnostního průtoku čistých plynů na rozdílu tlaků

Na obr. 28 je pro oba čisté plyny znázorněna závislost permeance na rozdílu parciálních tlaků jednotlivých složek. Je zřejmé, že se zvyšujícím se tlakovým rozdílem se zvyšuje i permeance membrány. Data nebyla proložena spojnici trendu, protože křivky nejsou

úplné. Naměřené hodnoty mají vypovídající charakter pro přibližné určení ideální selektivity.



obr. 28: Grafické znázornění závislosti permeance čistých plynů na rozdílu parciálních tlaků

Ideální selektivita

Z naměřených hodnot viz tab. 13-14 byly stanoveny permeance dusíku a oxidu uhličitého. Při předpokladu blízkosti experimentálně určených permeancí ke skutečné permeanci membránového modulu, může být přibližná ideální selektivita membránového modulu určena jako:

$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{\frac{P_{CO_2}}{l}}{\frac{P_{N_2}}{l}} \quad (-) \quad (31)$$

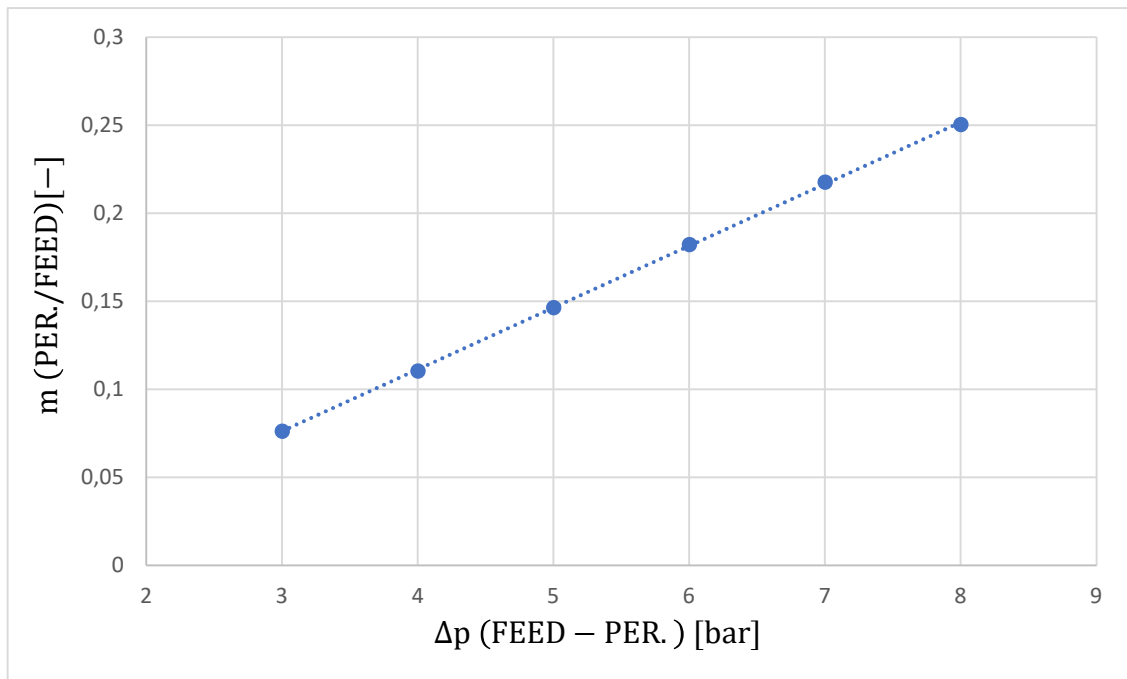
$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{18,029}{1,062} \cong 17 \quad (32)$$

Ideální selektivita membránového modulu P2-1.2 dosahuje přibližně hodnoty 17. Membránový modul byl vyroben z polyimidu a polyetherimidu. U membrán vyrobených z těchto materiálů se ideální selektivity pohybují okolo 43 a 20 [23]. Membránový modul použitý v této práci byl již dříve používán, a to může být důvod relativně nízké ideální selektivity.

4.8.2 Vyhodnocení měření modelových spalin

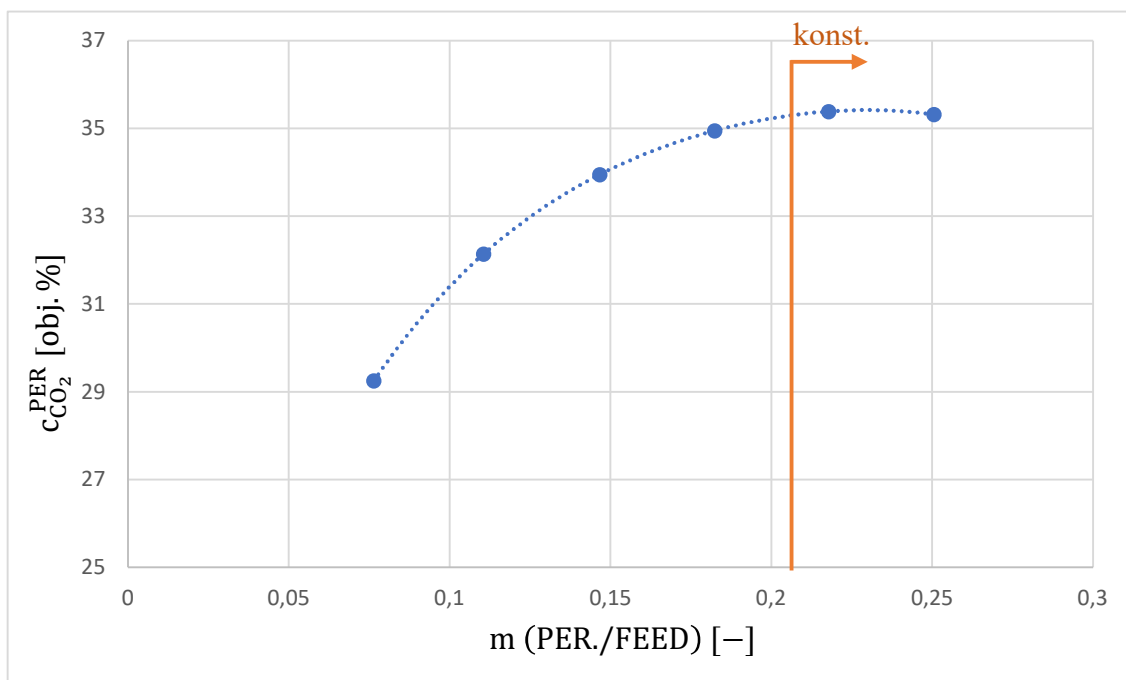
Tato část vyhodnocení vychází z naměřených hodnot viz tab. 15.

Na obr. 29 je znázorněna závislost poměru hmotnostního průtoku (permeát/nástřík) vůči rozdílu parciálních tlaků (nástřík-permeát). Je patrné, že s rostoucí hnací silou (zvyšující se parciální tlak) roste i hmotnostní průtok membránovým modulem.



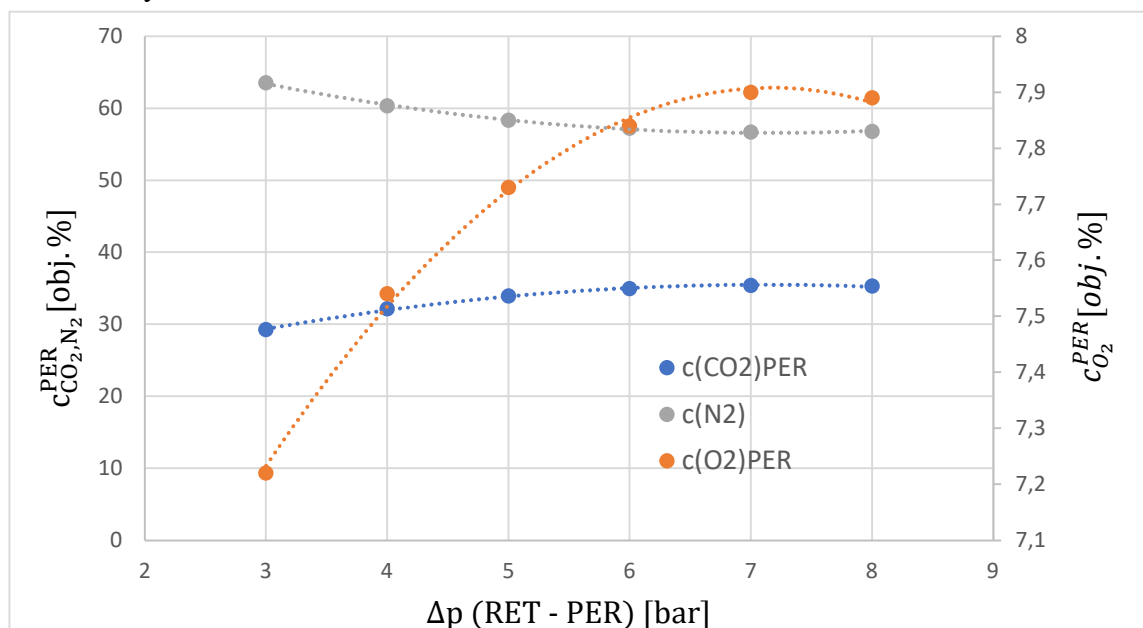
obr. 29: Závislost poměru hmotnostního průtoku na velikosti hnací síly

Následující obr. 30 vyjadřuje závislost koncentrace CO_2 v permeátu na poměru hmotnostních průtoků (permeát/nástřík). Z grafické závislosti je patrné, že se koncentrace zvyšuje s rostoucím poměrem průtoků, ale zároveň lze konstatovat, že pro hmotnostní poměr přesahující 0,2 je nárůst koncentrace oxidu uhličitého v permeátu již nepatrný.



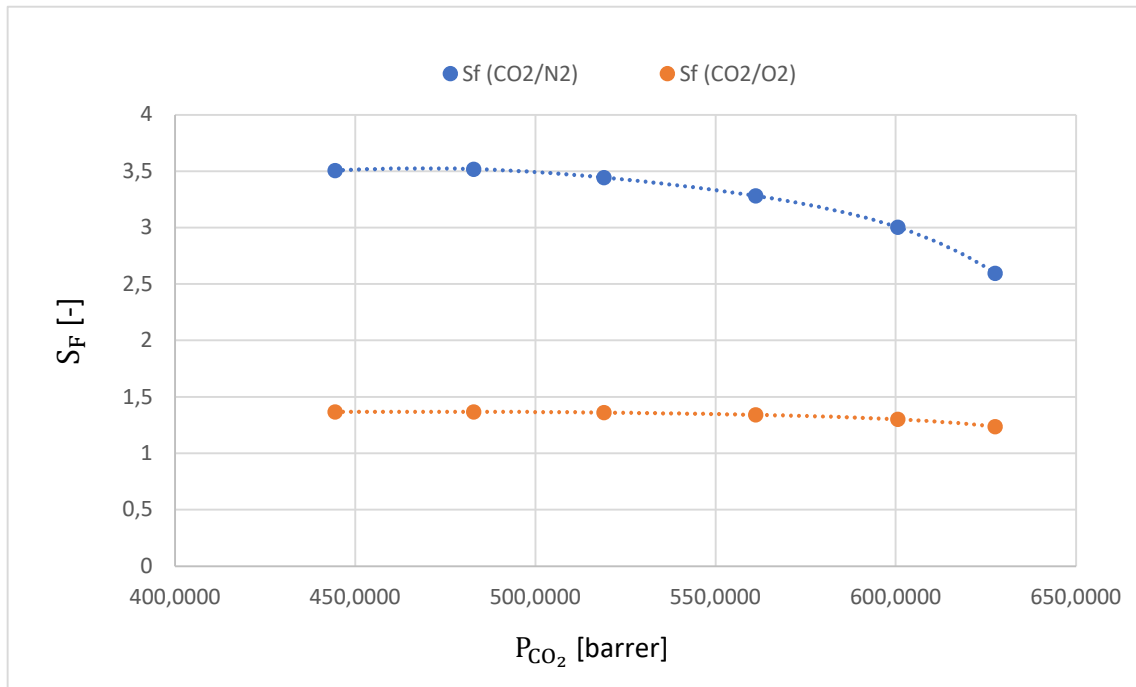
obr. 30: Závislost koncentrace CO₂ v permeátu na poměru hmotnostních průtoků

Na obr. 31 je vynesena závislost koncentrací jednotlivých složek v permeátu na tlakovém rozdílu (retentát-permeát). Je vidět, že s narůstajícím rozdílem tlaků roste i koncentrace CO₂ v permeátu a zároveň se snižuje koncentrace N₂ v permeátu. To znamená, že je membránový modul vhodný pro separaci CO₂ ze spalin. Přestože se hodnoty koncentrací kyslíku se zvyšujícím se rozdílem tlaků zvyšují, jsou hodnoty koncentrací O₂ o řád nižší, než hodnoty koncentrací N₂ a CO₂.



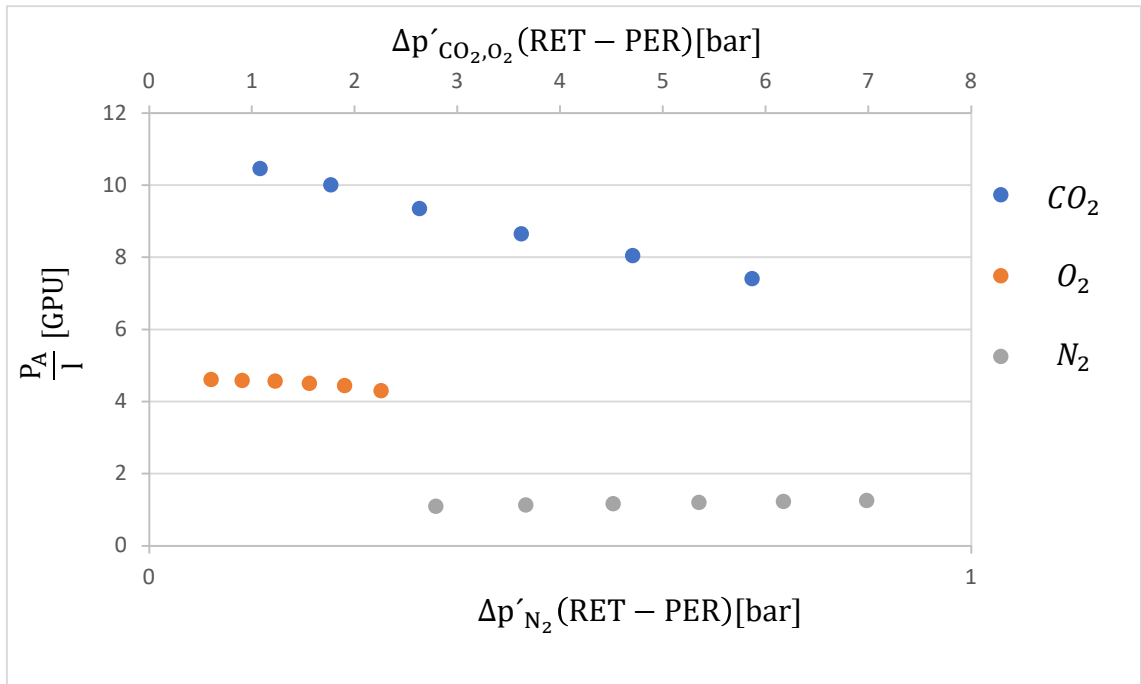
obr. 31: Grafické zobrazení koncentrací jednotlivých složek v permeátu v závislosti na tlakovém rozdílu

Na obr. 32 je vynesena grafická závislost separačního faktoru membránového modulu na permeabilitě CO_2 . A můžeme vidět, že modul dosahuje přibližně dvojnásobného separačního faktoru CO_2/N_2 než CO_2/O_2 . Separací faktory se s rostoucí permeabilitou membrány snižují.



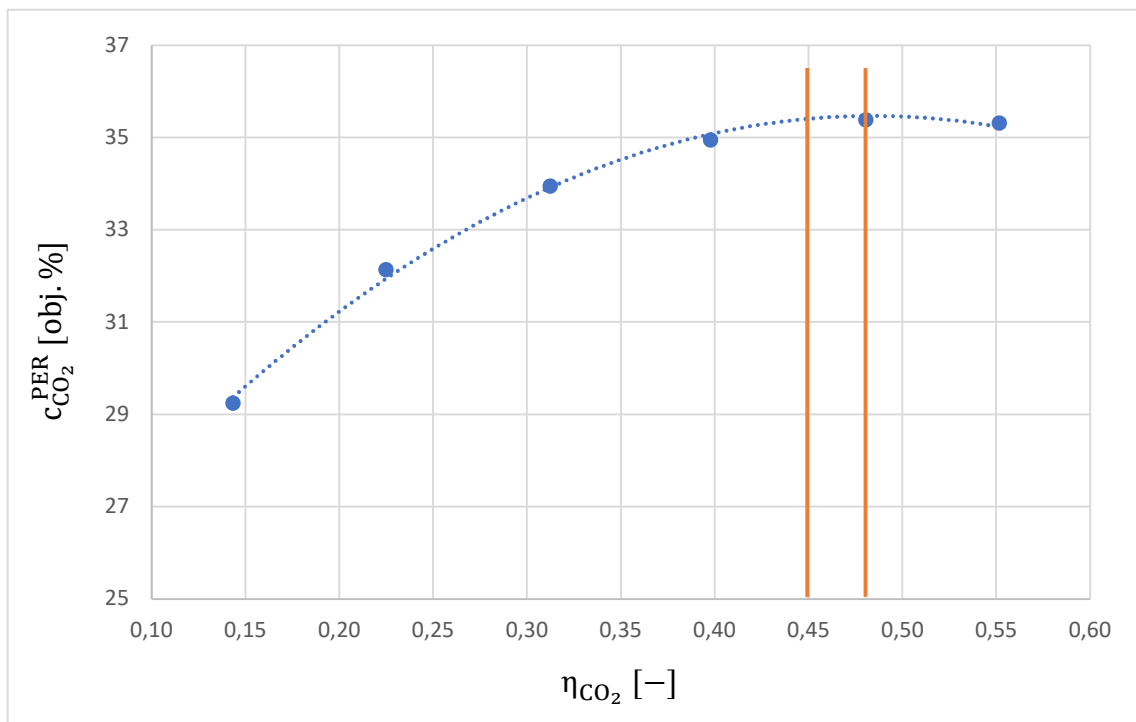
obr. 32: Grafická závislost separačního faktoru na permeabilitě

Na následujícím obr. 34 je vyjádřena závislost permeance na rozdílu parciálních tlaků jednotlivých složek modelových spalin. Tento obrázek může být porovnáván s obr. 28, zobrazující permeanci pro čisté plyny. Je patrné, že se permeance CO_2 vypočítaná pro směs plynů rapidně snížila oproti měření čistých plynů, a to téměř na polovinu. S rostoucím parciálním tlakem jednotlivých složek je permeance N_2 jeví konstantě a permeance CO_2 , O_2 mají klesající tendenci. Toto zjištění neodpovídá obr. 28, kde s rostoucím tlakem roste i permeance CO_2 . Nejvyšší hodnota permeance CO_2 membrány dosáhla 10,45 GPU.



obr. 34: Grafické znázornění permeance jednotlivých složek spalin na rozdílú parciálních tlaků

Závislost koncentrace oxidu uhličitého v permeátu na účinnosti separace membránového modulu je znázorněna na obr. 33, z kterého je patrné, že při maximálních dosažitelných hodnotách koncentrace CO_2 v permeátu se účinnost separace pohybuje v rozmezí 45 až 48 %. Při snaze o dosažení vyšší účinnosti separace se koncentrace CO_2 v permeátu snižuje.



obr. 33: Závislost koncentrace CO_2 v permeátu na účinnosti separace

5 Závěr

Cílem této práce bylo seznámit se s problematikou membránové separace oxidu uhličitého. V první části bakalářské práce byla vypracovaná rešerše laboratorních i pilotních testů membránové separace ve světě.

- Často používané membránové moduly jsou s dutými vlákny.
- Membrány jsou kompozitní (tenká aktivní vrstva + nosná matrice).
- Nutnost předúprav (vysušení spalin a odstranění TZL).
- Selektivita CO_2/N_2 u průmyslových membrán nejčastěji okolo 50.
- Separační výkon velmi závisí na velikosti hnací síly.
- Většina jednostupňových procesů nedosahuje 90% čistoty CO_2 v permeátu.

Dále bylo provedeno laboratorní testování modulu P2-1.2 na separaci čistých plynů a modelových spalin, vyhodnocení je uvedeno v kapitole 4.8.

- Ideální selektivita CO_2 pro čisté plyny dosahuje hodnot 17.

Tato hodnota ideální selektivity může být považována za nízkou a pravděpodobným důvodem je skutečnost, že membránový modul není zcela nový a již se projevilo stárnutí aktivní vrstvy membrány.

Závěry plynoucí z měření modelových spalin:

- S rostoucí hnací silou roste hmotnostní průtok v permeátu.
- S rostoucí hnací silou roste hmotnostní průtok v permeátu. koncentrace složek: CO_2 roste, N_2 klesá, růst O_2 příliš neovlivňuje koncentraci v permeátu.

Dalším zjištěním vyplývajícím z provedených výpočtů je, že se koncentrace oxidu uhličitého v permeátu zvyšuje v závislosti na tlakovém poměru (permeát/nástřik), ale pro vyšší hodnoty tlakového poměru než 0,2 se nárůst koncentrace oxidu uhličitého v permeátu velmi zpomaluje a dá se považovat za konstantní. Pro membránový modul P2-1.2 byla stanovena schopnost separace oxidu uhličitého prostřednictvím stanovení separačních faktorů.

- Maximální koncentrace CO_2 v permeátu 35,4 obj. % při účinnosti 45-48 %.
- Maximální separační faktor CO_2/N_2 je 3,5.

Pro čisté plyny i směs plynů byly vyneseny grafické závislosti permeance na rozdílů parciálních tlaků. Z obr. 34 je patrné, že pro měření směsi se hodnoty permeancí oxidu uhličitého téměř o polovinu snížily ve srovnání s měřením čistých plynů.

Membránový modul je schopný separovat oxid uhličitý z modelových spalin, ale při námi zvoleném nastavení není schopen konkurovat konvenčním metodám separace. Pro zlepšení konkurenceschopnosti by musely být provedeny další laboratorní studie zaměřující se například na určení optimální teploty membránového modulu a teploty směsi plynů na nástřiku. Další možnosti zvýšení separační účinnosti procesu při použití modulu P2-1.2, by mohlo být dosaženo zařazením více stupňů membránové separace.

6 Seznam zdrojů a použité literatury

- [1] PLATNÝ, Zdeněk. *Membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.
- [2] BRZEZINA, Jáchym: *Emise CO₂ a dalších skleníkových plynů, Blog o meteorologii, hydrologii a kvalitě ovzduší* [online]. Český hydrometeorologický ústav Brno, 2020 [cit. 2020-12-09]. Dostupné z: <https://chmibrno.org/blog/emise-co2-a-dalsich-sklenikovy-ch-plynu/>
- [3] SKUPINA ČEZ- ©2014: INFORMACE DLE ENERGETICKÉHO ZÁKONA Č.458/2000 SB [online]. [cit. 2020-12-09]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/o-cez/energie-pro-budoucnost/zajistit-udrzitelny-provoz/zivotni-prostredi/informace-dle-energetickeho-zakona-c.458-2000-sb>
- [4] HÁDKOVÁ, Kristýna. Separace CO₂ z bioplynu membránami. *MemBrain* [online]. 2013 [cit. 2020-12-09]. Dostupné z: <https://www.membrain.cz/files/aplikace/separace-co2-z-bioplynu-membranami.pdf>
- [5] MIKULÁŠEK, Petr. *Tlakové membránové procesy* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013 [cit. 2020-12-09]. ISBN 978-80-7080-862-7. Dostupné z: https://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-862-7
- [6] Česká membránová platforma, Separace plynů a par. *Czemp* [online]. 2020 [cit. 2020-12-09]. Dostupné z: <http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/separace-plynu-a-par>
- [7] JIRÁTKOVÁ, Hana. *Membránové procesy v potravinářství a mlékárenství: Česká membránová platforma* [online]. Pardubice: Fakulta chemicko-technologická [cit. 2020-12-09]. Dostupné z: <http://www.czemp.cz/sites/default/files/clanek/1071/prilohy/1.mempro-mlk.pdf>
- [8] CHOI, Seung-Hak, Jeong-Hoon KIM a Yongteak LEE. Pilot-scale multistage membrane process for the separation of CO₂ from LNG-fired flue gas. *Separation*

- and Purification Technology*. 2013, vol. 110, p. 170-180. [cit. 2021-4-12] Dostupné z: doi: 10.1016/j.seppur.2013.03.016
- [9] LIANG, Can Zeng, Wai Fen YONG a Tai-Shung CHUNG. High-performance composite hollow fiber membrane for flue gas and air separations. *Journal of Membrane Science*. 2017, vol. 541, p. 367-377. [cit. 2021-04-08] Dostupné z: doi: 10.1016/j.memsci.2017.07.014
- [10] TORSTENSEN, Johnatan Ø., Ragne M.L. HELBERG, Liyuan DENG, Øyvind W. GREGERSEN a Kristin SYVERUD. PVA/nanocellulose nanocomposite membranes for CO₂ separation from flue gas. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2019, vol. 81, p. 93-102. [cit. 2021-04-08] Dostupné z: doi: 10.1016/j.ijggc.2018.10.007
- [11] FRIESS, Karel. *Separace plynů a par: Membránové separace*. Praha, 2012. Dostupné také z: <https://docplayer.cz/5590638-Separace-plynu-a-par-karel-friess-ustav-fyzikalni-chemie-vscht-praha-seminar-10-5-2012-praha.html>
- [12] YAN, Shui-Ping, Meng-Xiang FANG, Wei-Feng ZHANG, Shu-Yuan WANG, Zhi-Kang XU, Zhong-Yang LUO a Ke-Fa CEN. Experimental study on the separation of CO₂ from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting. *Fuel Processing Technology*. 2007, vol. 88, p. 501-511. [cit. 2021-04-08] Dostupné z: doi: 10.1016/j.fuproc.2006.12.007
- [13] BRUNETTI, Adele., Francesco BARBIERI a Erioli DRIOLI. Membrane technologies for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*. 2010, vol. 359, p. 115-125. [cit. 2021-7-10] Dostupné z: doi: 10.1016/j.memsci.2009.11.040
- [14] BAKER R.W. *Membrane separation systems: recent developments and future directions*. Park Ridge, N.J.,USA: Noyes Data Corp., 1991. ISBN 9780815512707
- [15] YAVE, Wilfredo, Anja, CAR, Sergio S., FUNARI, Suzana P., NUNES, Klaus-Viktor, PEINEMANN.. CO₂-Philic Polymer Membrane with Extremely High Separation Performance. *Macromolecules*. 2009, vol. 43, p. 326-333. [cit. 2021- 3-10] Dostupné z: doi:10.1021/ma901950u

- [16] SCHOLES, Colin A., Qader, ABDUL, Geoff W., STEVENS, Sandra E., KENTISH. Membrane Gas-Solvent Contactor Pilot Plant Trials of CO₂ Absorption from Flue Gas. *Separation Science and Technology*, 2014, vol. 49, p. 2449-2458. [cit. 2021-4-10] Dostupné z: doi:10.1080/01496395.2014.937499
- [17] HE, Xuezhong, Arne LINDBRÅTHEN, Taek-Joong KIM a May-Britt HÄGG. Pilot testing on fixed-site-carrier membranes for CO₂ capture from flue gas. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2017, vol. 64, p. 323-332. [cit. 2021-4-10] Dostupné z: doi: 10.1016/j.ijggc.2017.08.007
- [18] POHLMANN, Jan, Martin BRAM, Kai WILKNER a Torsten BRINKMANN. Pilot scale separation of CO₂ from power plant flue gases by membrane technology. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2016, vol. 53, p. 56-64. [cit. 2021-5-10] Dostupné z: doi: 10.1016/j.ijggc.2016.07.033
- [19] BRINKMANN, Torsten., Céline, NADERIPOUR, Jan, POLHMANN, Jan, WIND, Thorsten, WOLFF, Erik, ESCHE, David, MÜLLER, Günter, WOZNY, Björn, HOTING. Pilot scale investigations of the removal of carbon dioxide from hydrocarbon gas streams using poly (ethylene oxide) -poly (butylene terephthalate) (PolyActive™) thin film composite membranes. *Journal of Membrane Science*. 2015, vol. 489, p. 237–247. [cit. 2021-5-10] Dostupné z: doi: 10.1016/j.memsci.2015.03.082
- [20] DAI, Zhongde, Santinelli FABIO, Nardelli Giuseppe MARIO, Costi RICCARDO a Liuyuan DENG. Field test of a pre-pilot scale hollow fiber facilitated transport membrane for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2019, vol. 86, p. 191-200. [cit. 2021-6-12] Dostupné z: doi: 10.1016/j.ijggc.2019.04.027
- [21] MEMBRAIN S.R.O. Operační manuál: Laboratorní jednotka membránové separace směsi plynů ralex GSU-LAB-200. Stráž pod Ralskem, 2019.
- [22] MEMBRAIN S.R.O. Technický list: Pilotní modul pro separaci plynů P2. Stráž pod Ralskem, 2019.
- [23] ŠÍPEK, Milan, ed. Membránové dělení plynů a par. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-864-1.

7 Seznam zkratek a symbolů

c	koncentrace složky směsi	%
c_1	Molární koncentrace rozpuštěné látky ve směsi	mol/m ³
c_2	molární koncentrace rozpuštěné látky v permeátu	mol/m ³
c_A^V	objemová koncentrace složky A	%
J	hustota hmotnostního toku	mol/m ² s
M	molární hmotnost	g/mol
m_A	hmotnostní tok složky A	g/h
n	látkové množství	mol
N	látkový tok	mol/h
P	permeabilita	barrer
p	Tlak	Pa
p'_i	parciální tlak složky i	Pa
$\frac{P_{CO_2}}{l}$	Permeance	mol/(m ² · s · Pa)
R	retenční koeficient	-
T	teplota	K
t	tloušťka stěny	m
α	ideální selektivita	-
Δp	tlakový rozdíl	Pa
$\Delta p'_i$	rozdíl parciálních tlaků složky i	Pa
bar	jednotka tlaku, 1bar= 10 ⁵ Pa	
Barrer	jednotka permeability (propustnosti), 1 barrer= 3,345 · 10 ⁻¹⁶ (mol · m) / (m ² · s · Pa)	
BASF	badische Anilin- & Soda-Fabrik-název německé agrochemické firmy	
CH ₄	methan	
CNC	cellulose nanocrystals-nanokrystaly celulózy	
CNF	cellulose nanofibril-celulózová nanovlákná	
CNT	carbon nanotubes-uhlíkové nanotrubičky	
CO	oxid uhelnatý	
CO ₂	oxid uhličitý	
DBE	dibutylether	
FEED	nástřík	
FSC	fixed-site-carrier membranes-fixované nosné membrány	
GPU	gas permeance unit, 1GPU = 3,35·10 ⁻¹⁰ mol/(m ² s Pa)	
H ₂ O	voda	
H-CNF	high charge oxidized cellulose nanofibril-oxidovaná celulózná nanovlákná s nízkým nábojem	

Hg	rtuť
L-CNF	low charge oxidized cellulose nanofibril-oxidovaná celulósová nanovlákná s vysokým nábojem
MDEA	methyldiehnolamid
MEA	monoethanolamin
NO _x	oxid udsíku
PAN	polyakrylonitril
PBT	polybutylentereftalát
P-CNF	phosphorylated cellulose nanofibril- fosforylovaná celulósová nanovlákná
PDMS	polydimethylsiloxan
PEG	polyethylenglykol
PEI	polyetherimid
PEO	polyethylenoxid
PER	permeát
Pes	polyethersulfon
PG	glycin draselný
PI	polyimid
PLC	programmable logic controllel-programovatelný logický ovladač
PP	polypropylen
PS	polysulfon
PTFE	polytetrafluorethylen
PVA	polyvinylalkohol
PVAm	polyvinylamid
RET	retentát
SO ₂	oxid siřičitý
SO _x	oxidy síry
STP	Standard Temperature and Pressure (teplota 0 °C, tlak 101,325 kPa)
TZL	tuhé znečišťující látky-popílký

8 Seznam obrázků

obr. 1: Schéma produkce CO ₂ spalín.....	7
obr. 2: Emise CO ₂ podle sektoru	8
obr. 3: Složení spalín elektrárny Počerady	9
obr. 4: Typy membrán	11
obr. 5: Pozice membrány vzhledem k nástřiku.....	11
obr. 6: Základní membránové moduly	12
obr. 7: Příčný řez dutým vláknem membrány.....	13
obr. 8: Schématické znázornění pilotního separačního zařízení.....	14
obr. 9: Fotografie příčného průřezu membránou PDMS/PAN.....	15
obr. 10: Schématické znázornění permeace smíšeného plynu.....	16
obr. 11: Schématické znázornění pilotního zařízení pro separaci CO ₂	17
obr. 12: Třístupňové řešení membránového zapojení s 88% čistotou CO ₂ v permeátu .	18
obr. 13: Grafické znázornění hodnot permeance CO ₂ v závislosti na výtěžnosti pro různé selektivity.....	19
obr. 14: Mikroskopické vyobrazení PEO-PBT+PEG-DBE membrány.....	20
obr. 15: Membránové pilotní zařízení na separaci CO ₂	22
obr. 16: Diagram membránového pilotního zařízení pro jednu větev	23
obr. 17: Grafické znázornění závislosti hmotnostního průtoku CO ₂ a čistoty CO ₂ v permeátu na.....	24
obr. 18: Schéma membránového modulu použitého v dané studii	25
obr. 19: Schéma příčného řezu membránou použitou v této studii	25
obr. 20: Membránové moduly použité v laboratorním měření a v pilotním zařízení	26
obr. 21: Porovnání dutých vláken membránového modulu A) před měřením, B) po měření	27
obr. 22: Čelní pohled na membránovou jednotku RALEX GSU-LAB-200.....	30
obr. 23: Horní pohled na termostatický box a umístění membránového modulu.....	30
obr. 24: Boční pohled na membránovou jednotku RALEX GSU-LAB-200.....	30
obr. 25: Ovládací PLC panel membránové jednotky.....	31
obr. 26: Membránový modul P2-1.2.....	32
obr. 27: Závislost hmotnostního průtoku čistých plynů na rozdílu tlaků	38
obr. 28: Grafické znázornění závislosti permeance čistých plynů na rozdílu parciálních tlaků	39

obr. 29: Závislost poměru hmotnostního průtoku na velikosti hnací síly.....	40
obr. 30: Závislost koncentrace CO ₂ v permeátu na poměru hmotnostních průtoků.....	41
obr. 31: Grafické zobrazení koncentrací jednotlivých složek v permeátu v závislosti na tlakovém rozdílu	41
obr. 32: Grafická závislost separačního faktoru na permeabilitě.....	42
obr. 33: Závislost koncentrace CO ₂ v permeátu na účinnosti separace	43
obr. 34: Grafické znázornění permeance jednotlivých složek spalin na rozdílu parciálních tlaků	43

9 Seznam tabulek

tab. 1: Srovnání membránových modulů.....	12
tab. 2: Složení spalin.....	13
tab. 3: Porovnání permeace, separačního faktoru a ideální selektivity pro zkoumané membrány	16
tab. 4: Průměrné složení spalin použitých při měření na pilotním zařízení.....	21
tab. 5: Specifikace použitých membránových modulů.....	21
tab. 6: Podmínky při pilotním testování.....	23
tab. 7: Složení spalin na nástřiku	24
tab. 8: Parametry membránových modulů.....	26
tab. 9: Koncentrace látek ve spalinách.....	26
tab. 10: Provozní limity membránové jednotky RALEX GSU-LAB-200.....	29
tab. 11: Hodnoty hmotnostního toku na nástřiku.....	33
tab. 12: Hodnoty koncentrací složek směsi na nástřiku.....	33
tab. 13: Naměřené hodnoty pro čistý N ₂	33
tab. 14: Naměřené hodnoty pro čistý CO ₂	34
tab. 15: Naměřené hodnoty pro směs modelových spalin	34