

# Badania parametrów separacji CO<sub>2</sub> z zastosowaniem separatora membranowego – wybrane zagadnienia

Grzegorz Wiciak

## 1. Wprowadzenie

Stężenie CO<sub>2</sub> ma znaczący udział [2, 3, 4] w tak zwanym „efekcie cieplarnianym”. Gaz ten jest w dużej mierze odpowiedzialny za kumulowanie się ciepła w atmosferze ziemskiej. Wynika to z jego silnego pochłaniania promieniowania podczerwonego, jak również z dużej ilości w atmosferze, która wywołana jest emisją CO<sub>2</sub> powstałą w procesach wytwarzania energii elektrycznej i ciepła. Procesy wytwarzania energii elektrycznej, ze względu na swoje kluczowe znaczenie gospodarcze, są od szeregu lat przedmiotem szerokich wieloaspektowych badań [1, 7, 8, 9, 11] zarówno teoretycznych, jak i eksperymentalnych [1, 4, 5, 10, 12, 13]. Szczęólnego znaczenia w kontekście zmian klimatycznych nabierają badania procesu separacji i wychwytu CO<sub>2</sub>.

Sukces przedsięwzięcia „od laboratorium do instalacji przemysłowej” jest tym bardziej prawdopodobny, im krótszy jest czas realizacji fazy badawczo-rozwojowej. Liczba poszczęólnych etapów tego procesu zależy wprost od współczynnika powiększania skali oraz rodzaju procesów i operacji jednostkowych. Etapy takie, jak: projektowanie, budowa instalacji, badania i ostatecznie produkt końcowy, zaczynają się od badań literaturowych i eksperymentów rozpoznawczych, a kończą na opracowaniu technologii procesu w skali laboratoryjnej.

W związku z prowadzonymi w tym obszarze badaniami naukowymi [5, 8] w Instytucie Maszyn i Urzędzeń Energetycznych Politechniki Śląskiej przeprowadzono pomiary membrany polimerowej kapilarnej na stanowisku badawczym w celu określenia parametrów separacji CO<sub>2</sub>, wykorzystywanych następnie do numerycznych badań symulacyjnych prowadzonych w ramach projektu badawczego: „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii dla wysokosprawnych „zeroemisyjnych” bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem CO<sub>2</sub> ze spalin”.

## 2. Ogólna zasada działania membrany

Membrana to fazowa przegroda, która rozdziela dwie różne fazy. W transporcie masy wykorzystana może być jako przegroda, pozwalająca na selektywne przenikanie wybranych składników gazowych. Nadawą nazywany jest strumień zasilający membranę, który jest rozdzielany na dwa strumienie: strumień permeatu i retentatu. Permeat jest to ta część strumienia zasilającego, która przeniknęła przez membranę, natomiast to, co pozostało przed membraną, nazywane jest retentatem. Schemat działania membrany pokazano na rys. 1.

**Streszczenie:** W pracy omówiono rezultaty wybranych badań eksperymentalnych membran polimerowych. Przedstawiono charakterystyki separacji CO<sub>2</sub> separatora membranowego z użyciem mieszanek gazowych i spalin syntetycznych. Celem prowadzonych badań było sprawdzenie zdolności modułu membranowego i określenie możliwości zastosowania go do separacji dwutlenku węgla ze spalin syntetycznych oraz wyznaczenie niezbędnych charakterystyk pracy, które można wykorzystać w obszarze numerycznych badań symulacyjnych układów energetycznych. W czasie badań sprawdzono, jaki wpływ na pracę membrany wywrze zmienny strumień zasilania, przy zachowaniu stałego ciśnienia zasilania modułu. Następnie badano, jaki wpływ na parametry separacji CO<sub>2</sub> ma zmiana stężeń składników mieszanek gazowych. W badaniach wykorzystano mieszanki gazowe o składach: (15% O<sub>2</sub>, 15% CO<sub>2</sub>, 70% N<sub>2</sub>), (15% CO<sub>2</sub>/4% O<sub>2</sub>/81% N<sub>2</sub>). Testy prowadzono utrzymując stałą temperaturę gazów.

Słowa kluczowe: CCS, separacja membranowa.

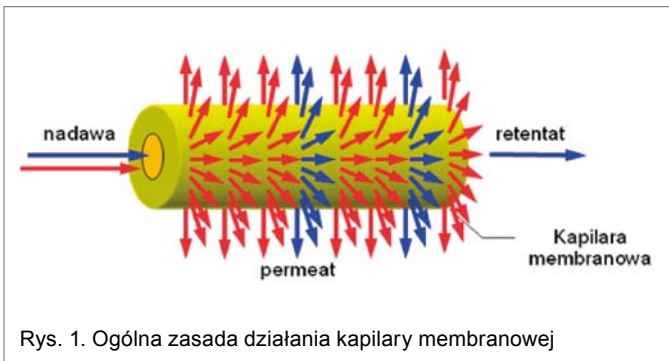
Oznaczenia:

- $A$  – powierzchnia, m<sup>2</sup>;
- $P$  – współczynnik przenikalności, Barrer, m<sup>3</sup><sub>u</sub>/(m · h · bar);
- $R$  – stopień odzysku;
- $p$  – ciśnienie, Pa, bar;
- $X$  – udział molowy lub objętościowy;
- $Y$  – udział molowy lub objętościowy;
- $n$  – strumień gazu, kmol/s, l/h.

## RESEARCH OF PARAMETERS OF THE SEPARATION CO<sub>2</sub> WITH THE APPLICATION OF THE MEMBRANOUS SEPARATOR – CHOSEN PROBLEMS

**Abstract:** In work one discussed results chosen research of experimental polymer membranes. One described characteristics of the separation CO<sub>2</sub> of the membranous separator with the use of gaseous mixtures and combustion gas synthetic. The aim conducted research was the test of abilities the membranous modulus and the description possibility of the application him to the separation of the carbon dioxide from combustion gas synthetic and the delimitation of requisite performance characteristics which can be used in the area of numeric research simulators energy- system. During research one checked, which one influence on the work of the membrane will cause the variable flow of the feed, at the conduct constant pressure of the feed of the module. Then one investigated, which one influence on parameters of the separation CO<sub>2</sub> has the change of concentrations of components of gas- mixtures. In research one used gas- mixtures about depots: (15% O<sub>2</sub>, 15% CO<sub>2</sub>, 70% N<sub>2</sub>), (15% CO<sub>2</sub>/4% O<sub>2</sub>/81% N<sub>2</sub>). Tests were guided to hold the constant the temperature of gases.

Keywords: CCS, the membranous separation.



Rys. 1. Ogólna zasada działania kapilary membranowej

Najważniejszymi parametrami opisującymi efektywność procesu separacji CO<sub>2</sub> przez układ membranowy jest przepuszczalność i selektywność zastosowanej membrany. Przepuszczalność (przenikalność) określa strumień składnika mieszaniny, który przetrwał przez membranę, natomiast selektywność jest definiowana jako stosunek przepuszczalności poszczególnych składników mieszaniny przez membranę [1].

Selektywność membrany do separacji gazów zależy przede wszystkim od właściwości materiału membrany. W zależności od rodzaju materiału membrany różny jest mechanizm separacji poszczególnych składników mieszaniny. W technologii tej wykorzystywane są różnice pomiędzy właściwościami fizycznymi i chemicznymi poszczególnych składników mieszaniny a membraną separacyjną, co powoduje przenikanie składników gazu przez materiał membrany z różnymi prędkościami. Przepływ przez membranę separacyjną zdeterminowany jest różnicą w szybkości przenikania różnych składników gazu przez membranę. Siłą napędową procesu jest różnica ciśnień cząstkowych danego składnika po obu stronach membrany [1, 5]. Wzrost tej różnicy ciśnień można uzyskać, wytwarzając:

- wzrost ciśnienia zasilania (przed modułem membranowym);
- obniżenie ciśnienia po stronie permeatu;
- oraz poprzez wzrost na wlocie do membrany stężenia składnika przenikającego.

Na podstawie formuły Ficka dla dwóch składników gazowych, np. CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>, można otrzymać zależność określającą stosunek elementarnych strumieni przenikających przez membranę. Idealny współczynnik selektywności określa wzór:

$$\alpha^* = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} \quad (1)$$

jest proporcjonalny do stosunku wartości współczynników przenikalności gazów  $P_{CO_2}/P_{N_2}$ . Jest to jeden z parametrów opisujących własności membrany. W przypadku, kiedy nie znamy wartości  $\alpha^*$ , należy wyznaczyć rzeczywisty współczynnik selektywności  $\alpha$ , który opisany jest jako stosunek udziałów poszczególnych składników w strumieniu permeatu ( $Y_{CO_2}$ ) do udziałów w strumieniu nadawy ( $X_{CO_2}$ ):

$$\alpha = \frac{(Y_{CO_2})_P / (Y_{N_2})_P}{(X_{CO_2})_F / (X_{N_2})_F} \quad (2)$$

Do opisu własności procesu separacji CO<sub>2</sub> ze spalin ważne są następujące wielkości:

- udział CO<sub>2</sub> w permeacie ( $Y_{CO_2})_P$  – traktowany jako czystość permeatu;
- $\alpha$  – rzeczywisty współczynnik selektywności;
- Wskaźnik odzysku CO<sub>2</sub>,  $R$  określający, jaka część CO<sub>2</sub> ze spalin znajduje się w odseparowanym strumieniu. Określony jest zależnością:

$$R = \frac{n_P (Y_{CO_2})_P}{n_F (X_{CO_2})_F} \quad (3)$$

### 3. Moduł membranowy

Do wstępnych badań wybrano membranę polimerową kapilarną UMS-A2 UBE Industries, odporną na zawilgocenie, ponieważ w czasie eksperymentów membranę zasilano mieszkankami spalin syntetycznych mogących zawierać parę wodną.

Moduł ten charakteryzuje się przede wszystkim:

- brakiem ruchomych elementów;
- brakiem zasilania;
- niewywoływaniem hałasu;
- lekką i kompaktową konstrukcją;
- możliwością doboru dla szerokiego zakresu wilgotności (punkt rosy poniżej  $-60^\circ\text{C}$ );
- ciśnieniem wlotowym max.: 0,99 MPa;
- temperaturą wlotową: 1–40°C;
- temperaturą otoczenia: 1–40°C;
- max. temperaturą pracy: 60°C.

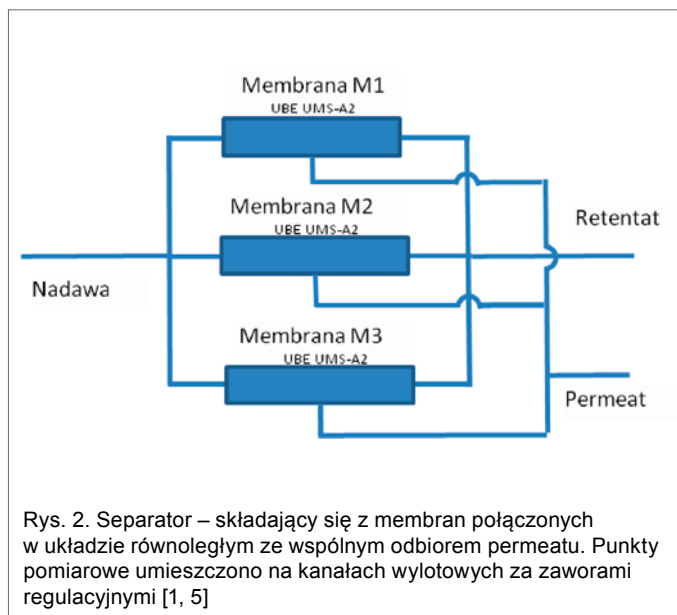
Wybrana membrana jest stosunkowo niewielkich rozmiarów i pracuje w zakresie niskich wydajności, dzięki czemu taki moduł w pełni realizuje wymagania zarówno w zakresie badań laboratoryjnych, jak i w skali półtechnicznej. Przetestowanie tego typu modułów membranowych pozwoli na przygotowanie optymalnych parametrów pracy modułów do testów w instalacji badawczej w skali półtechnicznej.

### 4. Identyfikacja wybranych charakterystyk

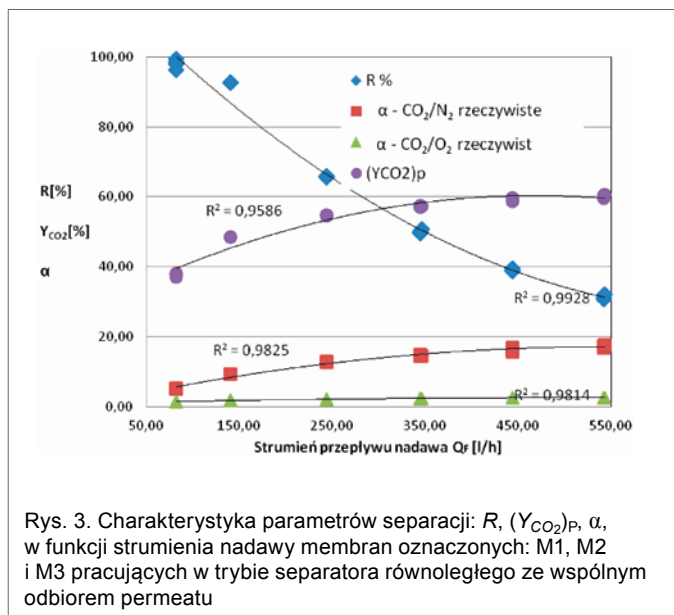
Celem badań była identyfikacja i określenie charakterystyk pracy separatora oraz badania wpływu zmian parametrów nadawy na uzyskiwane wartości strumienia permeatu. Badania prowadzono, sprawdzając interakcję zmian ciśnienia i strumienia gazu zasilającego separator (nadawa) na różne parametry separacji dla zastosowanych gazów.

Identyfikowano w szczególności następujące parametry separacji:  $(Y_{CO_2})_P$  – czystość produktu,  $R$  – współczynnik odzysku CO<sub>2</sub> oraz  $\alpha$  – rzeczywisty współczynnik selektywności z zastosowaniem mieszanek trójskładnikowych i spalin syntetycznych.

Zakres prac obejmował przygotowanie i cykliczne sprawdzenie szczelności układu pomiarowego i układu przepływowego instalacji do testów membran. Wykonywano pomiary stężeń gazów, strumieni, temperatury gazów oraz sprawdzenie poprawności wskazań aparatury. Po wykonaniu prac przygotowawczych przeprowadzono pomiar dla wszystkich membran połączonych w układzie równoległym, tak jak pokazano na rys. 2. Wstępne badania wykonano, używając mieszanki gazo-



Rys. 2. Separator – składający się z membran połączonych w układzie równoległym ze wspólnym odbiorem permeatu. Punkty pomiarowe umieszczone na kanałach wylotowych za zaworami regulacyjnymi [1, 5]



Rys. 3. Charakterystyka parametrów separacji:  $R$ ,  $(Y_{CO_2})_p$ ,  $\alpha$ , w funkcji strumienia nadawy membran oznaczonych: M1, M2 i M3 pracujących w trybie separatora równoległego ze wspólnym odbiorem permeatu

wej o składzie: 15%  $O_2$ , 15%  $CO_2$ , 70%  $N_2$ . W czasie testu mierzono wartości strumieni, ciśnienia i temperatury dla: nadawy, retentatu i permeatu. Po zakończeniu testów z mieszką wzorcową rozpoczęto testy z zastosowaniem spalin syntetycznych o składzie: 4%  $O_2$ , 15%  $CO_2$  i 81%  $N_2$ .

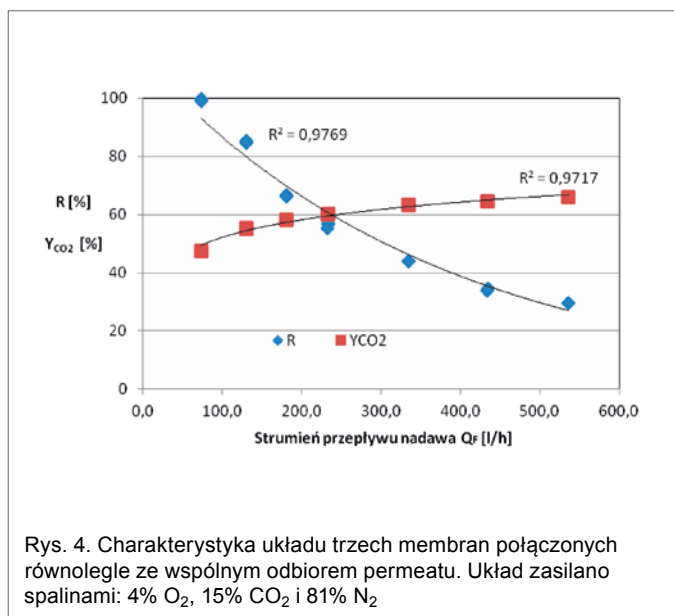
#### 4.1. Separator membranowy w układzie równoległym zasilany gazową mieszką wzorcową

Na charakterystyce rys. 3 przedstawiono badania separatora membranowego w konfiguracji równoległej z użyciem mieszką wzorcowej o składzie: 15%  $O_2$ , 15%  $CO_2$ , 70%  $N_2$ . W zakresie 50–150 l/h strumienia nadawy uzyskujemy stopień odzysku  $R = 80$ –99%, a w większym zakresie strumienia nadawy – do 450 l/h stopień odzysku wynosi  $R = 50$ –80. Jest to wynik bardzo korzystny. Współczynnik selektywności zawiera się w przedziale  $\alpha_{CO_2/N_2} = 10$ –20. Jak widać na załączonej charakterystyce z użyciem mieszką trójskładnikowej wzorcowej, współczynnik selektywności odniesiony do tlenu osiąga skrajnie niskie wartości i mieści się  $\alpha_{CO_2/O_2} = 1,3$ –2,58, co świadczy o tym, że tlen przechodzi przez membranę podobnie jak  $CO_2$ .

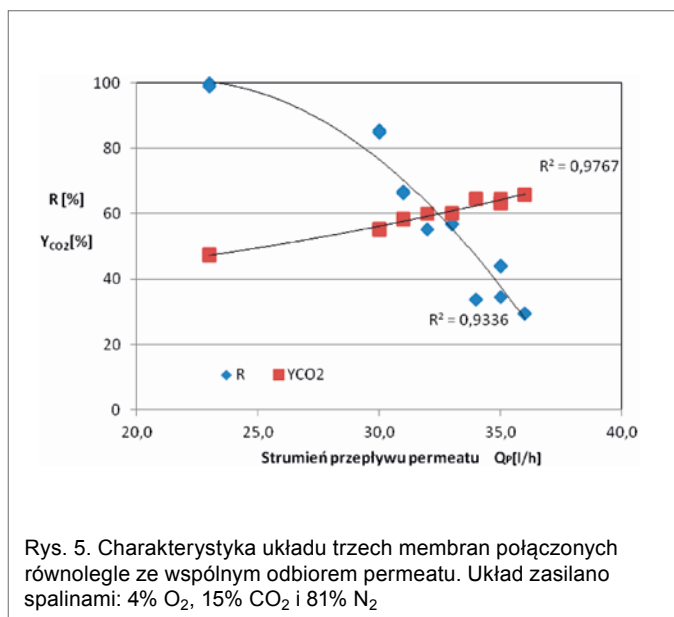
Stosunkowo wysokie wartości  $R$  uzyskane w czasie badań sugerują konieczność wykonania dalszych testów membran połączonych w różnych konfiguracjach – separatorów mających na celu sprawdzenie czy zmiana ciśnienia nadawy będzie miała (i jaki?) wpływ na osiągnięte parametry separacji  $CO_2$ .

#### 4.2. Separator membranowy w układzie równoległym zasilany spalinami

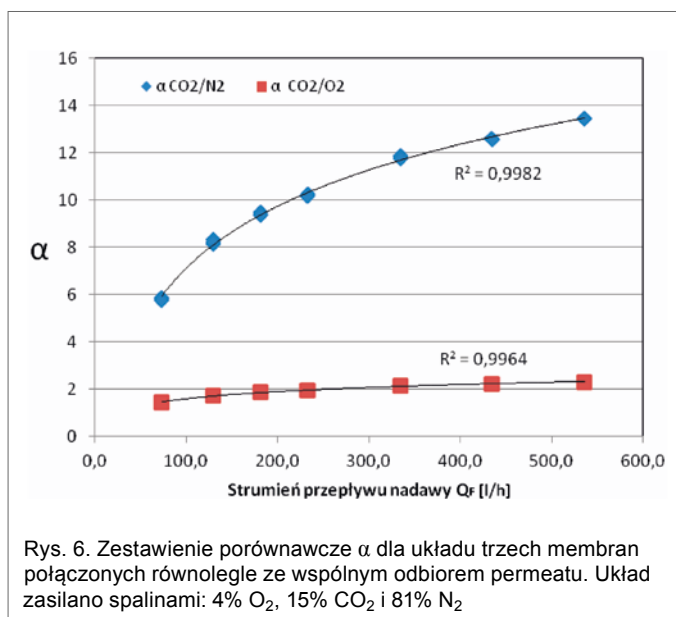
Po zakończeniu testów z mieszką wzorcową rozpoczęto testy z zastosowaniem spalin syntetycznych o składzie 4%  $O_2$ , 15%  $CO_2$  i 81%  $N_2$ . Kontynuując testy z użyciem spalin, badania rozpoczęto od połączenia równoległego trzech membran M1, M2, M3 ze wspólnym odbiorem permeatu. Separator, którego charakterystykę pokazano na rys. 4 i 5 (połączenie równoległe trzech membran) osiąga następujące wyniki: wartość stopnia odzysku  $R = 66$ –99% – dla strumienia nadawy z przedziału 50–150 l/h, a z przedziału 50–100 l/h stopień odzysku mieści się w granicach  $R = 85$ –99%. Następnie obniża się on do poziomu  $R = 30$ –56% dla strumienia nadawy w zakresie 200–500 l/h.



Rys. 4. Charakterystyka układu trzech membran połączonych równoległe ze wspólnym odbiorem permeatu. Układ zasilano spalinami: 4%  $O_2$ , 15%  $CO_2$  i 81%  $N_2$



Rys. 5. Charakterystyka układu trzech membran połączonych równoległe ze wspólnym odbiorem permeatu. Układ zasilano spalinami: 4%  $O_2$ , 15%  $CO_2$  i 81%  $N_2$



Rys. 6. Zestawienie porównawcze  $\alpha$  dla układu trzech membran połączonych równolegle ze wspólnym odbiorem permeatu. Układ zasilano spalinami: 4%  $O_2$ , 15%  $CO_2$  i 81%  $N_2$

Otrzymane wyniki  $R$ , powyżej 95%, podobnie jak dla mieszanki wzorcowej – sugerują potrzebę zbadania, czy zmiana ciśnienia strumienia nadawy będzie miała wpływ jakościowy i ilościowy na osiągnięte parametry separacji  $CO_2$ .

W tej konfiguracji połączenia membran współczynnik selektywności odniesiony do tlenu wynosi  $\alpha_{CO_2/O_2} = 1,4\text{--}2,3$  dla składu spalin 4%  $O_2$ , 15%  $CO_2$  i 81%  $N_2$ , a wartość współczynnika odniesionego do azotu  $\alpha_{CO_2/N_2}$  mieści się w zakresie  $\alpha_{CO_2/N_2} = 5,9\text{--}13,6$  (charakterystykę tę pokazano na rys. 6). Oznacza to, że tlen jest przepuszczany przez membranę podobnie jak  $CO_2$ .

## 5. Podsumowanie

Wyniki badań eksperymentalnych z mieszankami wzorcowymi uzyskane na instalacji badawczej wykorzystano do prac wstępnych stworzenia modelu membrany polimerowej kapilarnej. Model membrany stworzono dla układu separacji dwutlenku węgla z jego mieszaniny z azotem i tlenem.

Dla badanych konfiguracji połączenia membran (separatorów) w celu uzyskania optymalnych parametrów separacji, takich jak  $R$ , czystość permeatu  $Y_{CO_2}$  i rzeczywistych współczynników selektywności  $\alpha$ , nie należy przekraczać wartości strumienia zasilania 150 l/h przy ciśnieniu 5,5 bara. Dlatego zasilanie modułu takiej konstrukcji w aplikacjach do separacji  $CO_2$  większym strumieniem przepływu wydaje się nieracjonalne.

Poprzez nieustanny rozwój technologii materiałowych otrzymujemy materiały, które wykorzystuje się do budowy membran, dzięki którym polepsza się właściwości separacyjne przy jednoczesnym zmniejszaniu efektywnej powierzchni membrany. Dlatego też dla technologii separacji membranowej gazów należy upatrywać wielu możliwości, ponieważ dotychczasowe osiągnięcia w tej dziedzinie już na chwilę obecną pozwalają zastąpić urządzenia o podobnych parametrach, działających w oparciu o procesy absorpcji.

Przedstawione w artykule wyniki zostały uzyskane w badaniach współfinansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach umowy SP/E/1/67484/10 – Strategiczny

Program Badawczy – Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii dla wysokosprawnych „zero-emisyjnych” bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem  $CO_2$  ze spalin.

## Literatura

- [1] WICIAK G., KOTOWICZ J.: *Experimental stand for  $CO_2$  membrane separation*. „Journal of Power Technologies” 91(4)/2011, pp. 171–178., Paper presented at the 10th International Conference on Research & Development in Power Engineering 2011, Warsaw, Poland.
- [2] KALDIS S.P., SKODRAS G., SAKELLARPOULOS G.P.: *Energy and capital cost analysis of  $CO_2$  capture in coal IGCC processes via gas separation membranes*. „Fuel Processing Technology” 85/2004, pp. 337–346.
- [3] JANUSZ-SZYMAŃSKA K., KOTOWICZ J.: *Analiza procesu membranowej separacji  $CO_2$  w supernadkrytycznym bloku węglowym*. „Rynek Energii” 3(94)/2011, s. 53–56.
- [4] HARASIMOWICZ M., ORLUK P., ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G., CHMIELEWSKI A.G.: *Applications of polyimide membranes for biogas purification and enrichment*. „Journal of Hazardous Materials” 144/2007, pp. 698–702.
- [5] WICIAK G.: *Identyfikacja wybranych charakterystyk separacji  $CO_2$  membrany kapilarnej polimerowej*. „Rynek Energii” 3(100)/2012, s. 94–100.
- [6] DAVIDSON J., THAMBIMUTHU K.: *Technologies for capture of carbon dioxide*. Proceedings of the Seventh Greenhouse Gas Technology Conference, Vancouver, Canada, International Energy Association (IEA), Greenhouse Gas R&D Programme, 2004.
- [7] REMIORZ L., KOTOWICZ J.: *Ograniczenia w modelowaniu układów gazowo-parowych*. „Rynek Energii” 74(1)/2008, pp. 42–47.
- [8] REMIORZ L.: *Koncepcja wykorzystania fali termoakustycznej w procesie separacji  $CO_2$* . „Rynek Energii” 101(4)/2012, pp. 121–125.
- [9] ŁYCZKO J., REMIORZ L.: *Układy dwupaliwowe sprzężone równolegle*. „Rynek Energii” 4/2005.
- [10] REMIORZ L., DYKAS S., RULIK S.: *Numerical Modelling of Thermoacoustic Phenomenon as Contribution to Thermoacoustic Engine Model*. Task Quarterly 14 No 3, pp. 261–273.
- [11] GELLER D., SWIFT G.: *Thermodynamic efficiency of thermoacoustic mixture separation*. J. Acoust. Soc. Am. Volume 112, Issue 2, pp. 504–510 (2002).
- [12] SWIFT G., SPOOR P.: *Thermal diffusion and mixture separation in the acoustic boundary layer*. J. Acoust. Soc. Am. 106, pp. 1794–1800, 1999.
- [13] SWIFT G., GELLER D.: *Continuous thermoacoustic mixture separation*. J. Acoust. Soc. Am. Volume 120, Issue 5, pp. 2648–2657 (2006).

Grzegorz Wiciak – dr inż. Jest pracownikiem Zakładu Miernictwa i Automatyki Procesów Energetycznych w Instytucie Maszyn i Urządzeń Energetycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: grzegorz.wiciak@polsl.pl