

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK,
MAREK TAŃCZYK

BADANIE PROCESÓW ROZDZIAŁU MIESZANIN AZOT - DITLENEK WĘGLA - PARA WODNA W MODULE MEMBRANOWYM

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Zasadniczym celem pracy było doświadczalne określenie wpływu obecności pary wodnej na proces wydzielania ditlenku węgla ze spalin. Przeprowadzone badania pozwoliły na wyznaczenie danych niezbędnych do obliczeń procesu permeacji oraz jednoznacznie potwierdziły, że nie można pomijać wpływu obecności pary wodnej na proces wydzielania CO₂ ze spalin.

The main aim of the study was to experimentally determine the impact of water vapor in the process of carbon dioxide separation from flue gases. The conducted research allowed us to determine the data required for the calculation of the process of permeation and unambiguously confirmed that the impact of the water vapor in the process of separation of CO₂ from flue gases cannot be ignored.

1. WPROWADZENIE

Wydzielanie CO₂ z gazów spalinowych i ograniczenie jego emisji do atmosfery odegra ważną rolę w minimalizacji globalnej zmiany klimatu. Wykorzystanie metod membranowych w tym kontekście możemy zaliczyć do technik przyszłościowych [1]. Usuwanie ditlenku węgla z gazów odlotowych jest kosztowne i energochłonne, dlatego wciąż trwają prace nad zastąpieniem konwencjonalnych, aminowych technologii usuwania CO₂ np. metodami membranowymi [2]. Badania ukierunkowane są zarówno na opracowanie wysokoselektywnych (z punktu widzenia rozdziału CO₂-N₂) i tanich membran [3,4], jak i procesów hybrydowych, w których łączy się procesy membranowe z innymi metodami separacji gazów [5,6].

Gazy odlotowe emitowane przez przemysł energetyczny zawierają między innymi około 11% pary wodnej. Osuszanie ich przed wprowadzeniem do membranowego

węzła separacyjnego podwyższałoby koszty takich procesów. Przeprowadzenie analizy zmiany współczynnika permeacji CO_2 i N_2 w membranach w obecności pary wodnej posłużyć może do pełniejszego opisu pracy modułów membranowych w ich przemysłowym zastosowaniu. Przeprowadzono zatem analizę literaturową wpływu pary wodnej na procesy rozdziału mieszanin gazowych w modułach membranowych. Z analizy tej wynika, że wpływ obecności pary wodnej na przenikalność gazów zależy między innymi od rodzaju materiału, z którego wykonana jest membrana. W przypadku membrany PDMS zarówno współczynnik permeacji CO_2 jak i N_2 spada, gdy w mieszaninie zasilającej znajdują się takie gazy jak CO , H_2S i H_2O [7]. W membranach kopolimerowych PEO-ran-PPO współczynnik permeacji CO_2 w układzie CO_2 - H_2O oraz N_2 w układzie N_2 - H_2O jest niższy niż dla czystych gazów, natomiast wzrasta współczynnik rozdziału mieszaniny CO_2 - N_2 [8].

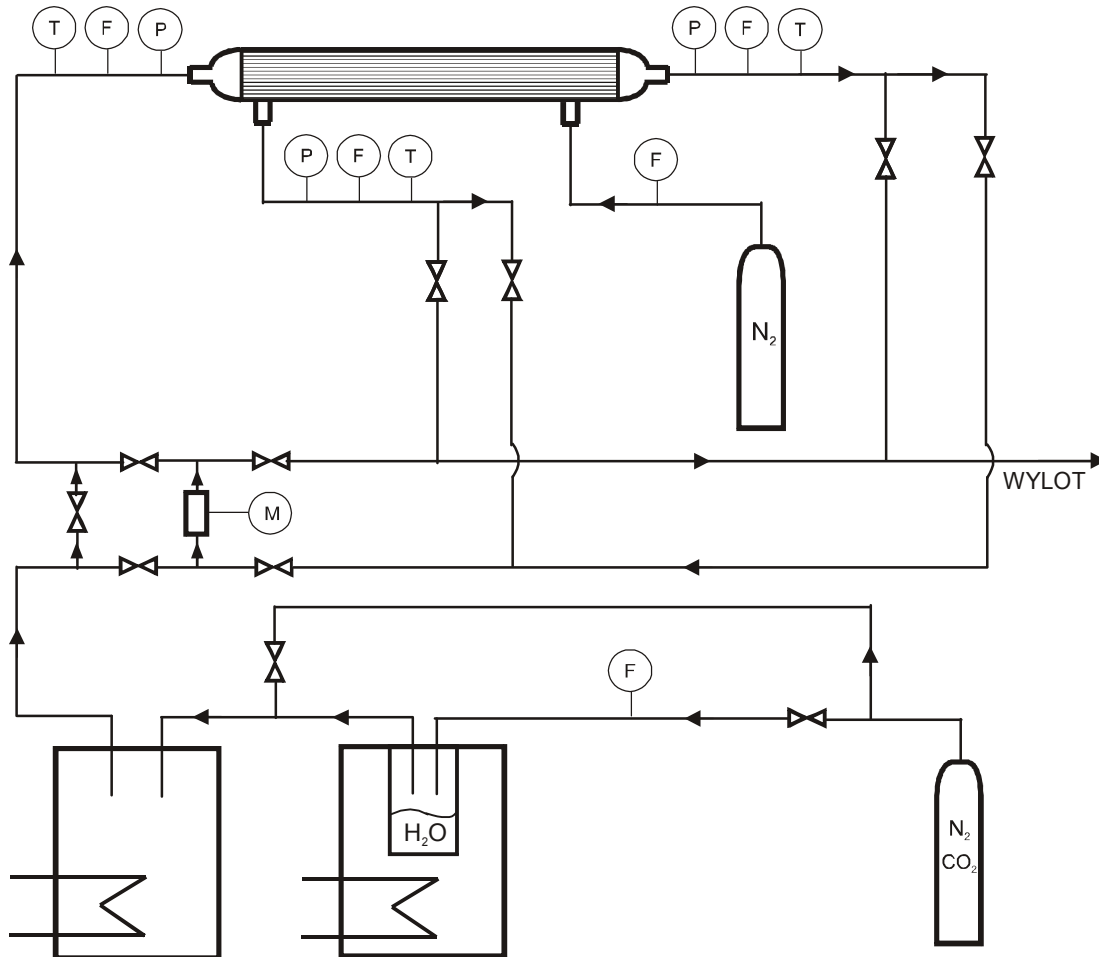
Zasadniczym celem pracy było określenie wpływu obecności pary wodnej w mieszaninie gaz - para wodna na efekt permeacji ditlenku węgla w module membranowym UMS-A5 firmy UBE. Eksperymenty przeprowadzono dla mieszanin CO_2 oraz N_2 z parą wodną.

2. APARATURA BADAWCZA

Badania permeacji mieszanin azot - para wodna i ditlenek węgla - para wodna przeprowadzono w instalacji doświadczalnej, przedstawionej schematycznie na rysunku 1.

Głównym elementem instalacji był moduł membranowy oraz układ przygotowania gazów wilgotnych. W badaniach wykorzystano polimerowy moduł membranowy UMS-A5 firmy UBE z włóknami kanalikowymi wykonanymi z modyfikowanego poliimidu. W celu przygotowania gazów zawierających parę wodną wyposażono istniejącą instalację membranową w wytwornicę pary oraz w układ umożliwiający pomiar wilgotności badanych gazów w strumieniu zasilającym, retentacie i permeacie. Gaz z butli (czysty CO_2 lub N_2) pobierano poprzez zawór regulacyjny i dzielono na dwa strumienie. Część gazu przepuszczano przez wytwornicę pary w celu uzyskania mieszaniny gaz - para wodna. Następnie obydwa strumienie gazu zasilającego łączono i poprzez termostat do modułu membranowego wprowadzano gaz o określonej wilgotności. 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. Układ do pomiaru wilgotności składał się z miernika wilgotności oraz zestawu zaworów odcinających. Odpowiednie położenie każdego zaworu decydowało o tym, czy strumień gazu omywa sondę do pomiaru wilgotności, czy też kierowany jest na zewnątrz instalacji. W układzie N_2 - H_2O w celu zabezpieczenia modułu membranowego przed wykropleniem pary wodnej zastosowano azot jako gaz nośny, doprowadzany do wnętrza modułu w przeciwnym kierunku do strumienia zasilającego. Następnie gaz ten łączył się w module z permeującą parą wodną. Natężenie przepływu permeatu było

w takim procesie funkcją rozpuszczalności i szybkości dyfuzji poszczególnych składników mieszanki w materiale membrany oraz różnicy ciśnień cząstkowych między stroną zasilania i permeatu. Rozpuszczalność i szybkość dyfuzji są ujmowane zwykle jednym współczynnikiem permeacji, który może zmieniać się z temperaturą. W związku z tym zarówno moduł membranowy, jak i droga doprowadzająca oraz drogi odprowadzające gaz z modułu zostały zaizolowane, a gaz zasilający był termostatowany.



Rys. 1. Schemat doświadczalnej instalacji membranowej. F - przepływomierz, M - miernik wilgotności względnej, P - ciśnieniomierz, T - termopara

Fig. 1. Experimental set-up. F - flowmeter, M - relative humidity meter, P - pressure gauge, T - thermocouple

3. METODYKA BADAŃ

W badaniach wyznaczano natężenia przepływu permeatu oraz jego wilgotność dla różnych wartości wilgotności gazu zasilającego, przy zadanym i stałym natężeniu przepływu oraz stałej wartości ciśnienia gazu zasilającego. W trakcie badań w sposób ciągły mierzono natężenie przepływu, ciśnienie oraz temperaturę gazu zasilającego, permeatu i retentatu. Natomiast w sposób okresowy mierzono wilgotność gazów w każdym strumieniu. Dla mieszaniny N₂-H₂O badania przeprowadzono zmieniając ciśnienie gazu zasilającego w granicach 1,3 - 3,7 bar(a) i wilgotność względną tego gazu w zakresie 0,7 - 7,9% dla natężenia przepływu gazu zasilającego wynoszącego 0,012 kmol h⁻¹. Dalsze zwiększenie ciśnienia gazu okazało się niemożliwe ze względu na ograniczenia wynikające z zastosowanej wytwornicy pary. Natomiast dla mieszaniny CO₂-H₂O przeprowadzono badania doświadczalne dla ciśnienia gazu zasilającego równego 1,3 bar(a), wilgotności względnej 1,9 - 10,4% i dla wartości natężeń przepływu równych 0,012 i 0,025 kmol h⁻¹.

Związek między natężeniem przepływu składników permeatu a transmembranową różnicą ciśnień cząstkowych opisano równaniem (1)

$$F_{per(i)} = Q_i A \Delta p_{(i)} \quad (1)$$

Należy tu zwrócić uwagę na fakt, że dostawcy modułów membranowych nie ujawniają zwykle ani powierzchni membrany, ani współczynników permeacji. Jednak z równania (1) można wyznaczyć iloczyn tych wielkości, który z kolei wystarcza do określenia idealnego współczynnika separacji, α_{ij} , zdefiniowanego równaniem (2)

$$\alpha_{ij} = \frac{(AQ_i)}{(AQ_j)} \quad (2)$$

i będącego podstawowym wskaźnikiem służącym do oceny właściwości rozdzielczych modułów membranowych.

Wilgotność względną gazu mierzono za pomocą wilgotnościomierza firmy Vaisala HMP 233, który posiada przewodnościowy sensor wilgotności typu HUMICAP oraz termoparę Pt100. Zaletą tego miernika jest możliwość pomiaru wilgotności względnej w zakresie 0 - 100% z dokładnością $\pm 1\%$ zakresu pomiarowego, oraz temperatury (-40) - (+80)°C z dokładnością 0,1°C.

4. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

W tabelach 1-2 przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych procesów rozdziału mieszanin azot - para wodna i ditlenek węgla - para wodna.

Pewnym mankamentem przedstawionych tu wyników badań jest niedomykanie się bilansów masowych w poszczególnych punktach pomiarowych. Stwierdzone błędy pomiarowe wiązały się z klasą dokładności zastosowanych mierników przepływu

(maksymalne możliwe do osiągnięcia natężenie przepływu permeatu było tego samego rzędu, co dokładność zastosowanego miernika). Niemniej jednak z szeregu przeprowadzonych serii pomiarowych dla mieszaniny N₂-H₂O wybrano 3 punkty obciążone najmniejszymi błędami, na podstawie których określono iloczyn współczynnika permeacji i powierzchni membrany dla pary wodnej. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1.

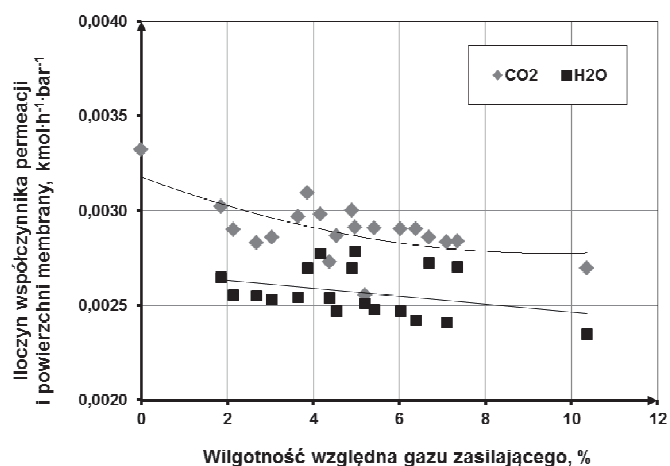
Tabela 1. Wyniki pomiarów procesu rozdziału mieszaniny N₂-H₂O
Table 1. The experimental data for the separation of N₂-H₂O

F _{zas} [kmol·h ⁻¹]	P _{zas} [bar(a)]	φ _{zas} [%]	F _{ret} [kmol·h ⁻¹]	P _{ret} [bar(a)]	φ _{ret} [%]	F _{per} [kmol·h ⁻¹]	P _{per} [bar(a)]	φ _{per} [%]
0,012	2,36	0	0,013	2,34	0	0,001	0,998	0
0,012	1,67	5,2	0,013	1,65	4,2	0,001	0,986	4,5
0,012	1,66	7,1	0,013	1,64	6,0	0,001	0,986	6,1
0,012	1,67	7,9	0,013	1,65	6,6	0,001	0,986	6,7

Tabela 2. Wyniki pomiarów procesu rozdziału mieszaniny CO₂-H₂O
Table 2. The experimental data for the separation of CO₂-H₂O

F _{zas} [kmol·h ⁻¹]	P _{zas} [bar(a)]	φ _{zas} [%]	F _{ret} [kmol·h ⁻¹]	P _{ret} [bar(a)]	φ _{ret} [%]	F _{per} [kmol·h ⁻¹]	P _{per} [bar(a)]	φ _{per} [%]
0,025	1,33	0	0,024	1,29	0	0,004	0,987	0
0,024	1,33	1,9	0,022	1,29	1,7	0,004	0,994	1,4
0,025	1,33	3,0	0,022	1,29	2,8	0,004	0,984	2,3
0,012	1,33	3,6	0,010	1,30	2,9	0,004	0,985	2,8
0,012	1,33	4,5	0,010	1,31	3,7	0,004	0,985	3,4
0,012	1,33	4,9	0,010	1,31	3,5	0,004	0,987	3,6
0,012	1,32	5,0	0,010	1,30	3,7	0,004	0,983	3,6
0,012	1,32	5,2	0,010	1,31	3,8	0,004	0,988	3,5
0,012	1,33	5,4	0,010	1,31	4,4	0,004	0,985	4,1
0,025	1,33	6,0	0,022	1,29	5,6	0,004	0,994	4,6
0,012	1,33	6,4	0,010	1,30	5,2	0,004	0,985	4,9
0,012	1,32	6,7	0,010	1,30	5,0	0,004	0,983	4,8
0,012	1,33	7,1	0,010	1,31	5,7	0,004	0,985	5,4
0,012	1,32	7,4	0,010	1,30	5,5	0,004	0,983	5,2
0,025	1,33	10,4	0,022	1,29	9,0	0,004	0,994	7,7

Na rysunku 2 przedstawiono zależność iloczynu współczynnika permeacji gazu i powierzchni membrany (AQ) od wilgotności względnej gazu zasilającego dla mieszaniny CO₂-H₂O.



Rys. 2. Zależność iloczynu współczynników permeacji i powierzchni membrany od wilgotności względnej gazu zasilającego dla mieszaniny CO₂-H₂O

Fig. 2. Dependence of the product of permeation coefficients and membrane surface area vs. relative humidity of the feed gas (CO₂-H₂O)

Stwierdzono, że para wodna obecna w mieszaninie CO₂-H₂O zmienia właściwości transportowe membrany. Iloczyn współczynników permeacji CO₂ i powierzchni membrany dla gazu nie zawierającego pary wodnej wynosi 0,0033 kmol·h⁻¹·bar⁻¹. Nawet niewielka ilość pary wodnej w gazie (0 ÷ 2%) powoduje znaczny spadek (AQ). Dalszy przyrost wilgotności badanego gazu z 2 do 10% nie powoduje już tak dużych zmian. Dla gazu zasilającego o wilgotności względnej 10%, iloczyn współczynników permeacji i powierzchni membrany wynosi 0,0027 kmol·h⁻¹·bar⁻¹. W zakresie wilgotności względnych 2 - 10% średnia wartość (AQ) dla CO₂ wynosi 0,0028 kmol·h⁻¹·bar⁻¹ i jest o około 15% niższa niż w przypadku permeacji czystego ditlenku węgla. Dla pary wodnej wyznaczono średnią wartość (AQ) w całym przebadanym zakresie; wynosi ona 0,0026 kmol·h⁻¹·bar⁻¹. W przypadku mieszaniny N₂-H₂O stwierdzono, że azot praktycznie nie permeuje, a określona jako średnia arytmetyczna wartość (AQ) dla H₂O wynosi 0,0030 kmol·h⁻¹·bar⁻¹. Jak można zauważyć, wyznaczone w obydwu układach wartości iloczynu współczynników permeacji i powierzchni membrany dla pary wodnej są zbliżone. Do obliczeń procesowych proponuje się przyjąć średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (AQ) dla H₂O, tj. (AQ)_{H₂O} = 0,0028 kmol·h⁻¹·bar⁻¹.

W literaturze dotyczącej rozdziału mieszanin N₂-CO₂-H₂O nie znaleziono ani współczynników permeacji, ani iloczynu (AQ) dla H₂O. Uzyskana w badaniach wartość iloczynu współczynników permeacji i powierzchni membrany dla pary wodnej umożliwia zatem przeprowadzenie obliczeń symulacyjnych wydzielania ditlenku węgla w układach rzeczywistych, zawierających oprócz azotu i tlenu także parę wodną.

WNIOSKI

- Określono wpływ obecności pary wodnej w mieszaninie gaz - para wodna na efekt permeacji w module membranowym UMS-A5 firmy UBE. W mieszaninie ditlenek węgla - para wodna otrzymano średnią wartość (AQ) dla CO₂ w zakresie wilgotności względnej 2 - 10% równą 0,0028 kmol·h⁻¹·bar⁻¹. Natomiast średnia wartość (AQ) dla H₂O wyniosła 0,0028 kmol·h⁻¹·bar⁻¹.
- Stwierdzono, że para wodna obecna w mieszaninie CO₂-H₂O zmienia właściwości transportowe membrany. Przechodzi ona przez membranę poliimidową w takim samym stopniu jak CO₂, a zatem w przypadku wydzielania CO₂ ze spaliny konieczne będzie jej wcześniejsze usunięcie kosztem dodatkowego zużycia energii.
- Uzyskane iloczyny współczynników permeacji gazów i powierzchni membrany będą służyły jako wstępne dane do modelu matematycznego i symulatora numerycznego procesu separacji ditlenku węgla w membranach polimerowych.

OZNACZENIA - SYMBOLS

<i>A</i>	–powierzchnia membrany, m ² membrane surface area
<i>F</i>	–natężenie przepływu gazu, kmol·h ⁻¹ gas flow rate
<i>Q</i>	–współczynnik permeacji, kmol·h ⁻¹ ·m ² ·bar ⁻¹ permeation coefficient
<i>p</i>	–ciśnienie bezwzględne, bar(a) pressure
<i>T</i>	–temperatura, K temperature
<i>α</i>	–idealny współczynnik separacji ideal separation factor
<i>φ</i>	–wilgotność względna, % relative humidity

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSRIPTS

<i>i</i>	–składnik <i>i</i> component <i>i</i>
<i>j</i>	–składnik <i>j</i> component <i>j</i>
H ₂ O	–para wodna water vapor
per	–permeat permeate
ret	–retentat retentate
zas	–zasilanie feed

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] METZ B., DAVIDSON O., DE CONINCK H., LOOS M., MEYER L. (EDS), *IPCC Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge, Cambridge University Press, 2005.
- [2] MERKEL T.C., HAIQING L., XIAOTONG W., BAKER R., *Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes*. Journal of Membrane Science, 2010, 359, 126.
- [3] POWELL C.E., QIAO G.G., *Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases*. Journal of Membrane Science, 2006, 279, 1.
- [4] SCHOLES C.A., KENTISH S.E., STEVENS G.W., *Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications*. Rec. Pat. Chemical Engineering, 2008, 1, 52.
- [5] WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., JASCHIK M., JANUSZ-CYGAN A., *Koncepcja wydzielenia ditlenku węgla ze spalin w procesie hybrydowym*. Polityka Energetyczna, 2011, 14, 2, 427.
- [6] SCHOLES C.A., STEVENS G.W., KENTISH S.E., *The effect of hydrogen sulfide, carbon monoxide and water on the performance of a PDMS membrane in carbon dioxide/nitrogen separation*. Journal of Membrane Science, 2010, 350, 189.
- [7] KHALILPOUR R., ABBAS A., ZHIPING L., PINNAU I., *Modeling and parametric analysis of hollow fiber membrane system for carbon capture from multicomponent flue gas*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 2012, 58, 1550.
- [8] REIJERKERK S.R., JORDANA R., NIJMEIJER K., WESSLING M., *Highly hydrophilic, rubbery membranes for CO₂ capture and dehydration of flue gas*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5, 26.

ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK, MAREK TAŃCZYK

INVESTIGATION ON SEPARATION OF MIXTURES OF NITROGEN - CARBON DIOXIDE - WATER VAPOR IN THE MEMBRANE MODULE

The main aim of the study was to experimentally determine the impact of water vapor in the process of carbon dioxide separation from flue gases. The research on permeation of mixtures nitrogen - water vapor and carbon dioxide - water vapor was performed using the experimental installation, shown schematically in Figure 1.

The main element of the installation was a membrane module and wet gases preparation system. The study used a polymeric membrane module UMS-A5 produced by UBE with hollow fibers made of modified polyimide. In order to prepare gases containing water vapor the existing membrane installation was equipped with the steam generator, and a system allowing the measurement of the humidity of the test gases in each stream - in the feed, retentate and permeate stream.

For the measurement of the water vapor concentration in gases the relative humidity meter was used. The tests were performed in the range of gas relative humidity of 0 to 10%, the feed gas flow rates from 0.0121 to 0.0246 kmol·h⁻¹ and the supply pressure of 3.7 bar(a) in the case of a mixture of N₂-H₂O and 1.3 bar(a) in the case of a mixture of CO₂-H₂O.

Based on performed experimental studies the product of the permeation coefficients and the surface of the module (AQ) was determined. It has been found that, in a mixture N₂-H₂O the nitrogen practically does not permeate. In this case the averaged value (AQ) for the permeation of water vapor was 0.0030 kmol·h⁻¹·bar⁻¹. In the case of a mixture of CO₂-H₂O, the influence of water vapor in the feed stream on the carbon dioxide permeation was determined. It was found that the presence of water vapor in the feed mixture has an influence on the transport properties of the membrane. In the humidity ranges from 2 to 10%, relative standard value (AQ) for CO₂ is 0.0028 kmol·h⁻¹·bar⁻¹ and is about 15% lower than in the case of permeation of pure carbon dioxide.

The conducted research allowed us to determine the data required for the calculation of the process of permeation and unambiguously confirmed that the impact of the water vapor in the process of separation of CO₂ from flue gases cannot be ignored.