VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2017 Bc. Jan Ostrezi

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

SEPARACE PLYNNÝCH POLUTANTŮ NA MEMBRÁNOVÝCH KONTAKTORECH
SEPARATION OF GASEOUS POLLUTANTS ON MEMBRANE CONTACTORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. Jan Ostrezi
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.
SUPERVISOR

BRNO 2017

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání diplomové práce

Číslo práce:	FCH-DIP1096/2016
Ústav:	Ústav chemie materiálů
Student:	**Bc. Jan Ostrezi**
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce:	**doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.**
Akademický rok:	2016/17

Název diplomové práce:

Separace plynných polutantů na membránových kontaktorech

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše membránových kontaktorů,
realizace laboratorního kontaktoru,
eperimentální práce prověřující úroveň přestupu hmoty zvoleného polutantu pro daný systém kapalina-plyn na laboratorním kontaktoru;
vyhodnocení experimentů.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Jan Ostrezi student(ka)	doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc. vedoucí práce	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá odstraňováním vybraného plynného polutantu (CO_2) ze směsi plynů za pomoci experimentálního technologického zařízení – membránového kontaktoru. Teoretická část je zaměřena zejména na rešerši momentální situace týkající se membránových kontaktorů. Teoretická část práce také obsahuje teorii potřebnou k pochopení fyzikálně chemické podstaty absorpce resp. chemisorpce. Experimentální část se zabývá realizací samotného technologického zařízení a dále popisuje jeho účinnost při absorpci oxidu uhličitého do roztoku hydroxidu sodného. Naměřené výsledky byly diskutovány.

Abstract

The diploma thesis is devoted to the separation of a gasseous pollutant (CO_2) from a gas mixture using an experimental technology device – membrane contactor. The theoretical part is mostly focused on the recent progress in the field of membrane contactors. The theoretical part also contains theory of absorption, which is needed to understand the subject properly. The experimental part focuses on the construction of the experimental device. The efficiency of the device in absorption of carbon dioxide to an aqua solution of sodium hydroxide was tested. At the end, experimental data are discussed.

Klíčová slova

Absorpce plynů, membránový kontaktor, dutá vlákna.

Keywords

Gas absorption, membrane contactor, hollow fibers.

Citace

OSTREZI, J. *Separace plynných polutantů na membránových kontaktorech*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 58 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Tomáš Svěrák CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování

Touto diplomovou prací jsem si konečně zakusil, jaké to je opravdu začít něco inženýrsky řešit a to jak po stránce teoretické, tak po stránce materiální. Nebýt osobitého přístupu mého vedoucího – pana. doc. Ing. Tomáše Svěráka CSc., pravděpodobně bych se k pravé inženýrské práci nikdy nedostal, za což mu patří můj velký dík.

Chtěl bych poděkovat za cenné rady, uklidňování a celkově dobrou atmosféru při práci na této diplomové práci pánům doktorandům Ing. Ondřeji Krištofovi, Ing. Josefu Kalivodovi, Ing. Pavlu Kejíkovi a Ing. Pavlu Bulejkovi.

Za materiální zabezpečení diplomové práce bych chtěl poděkovat firmě MVB Opava - zejména Marku Machelovi a také firmě ZENA MEMBRANES.

Nakonec, ale o to více, bych chtěl poděkovat svojí rodině, která mi svým dokonalým zázemím cestu k inženýrskému titulu velkým dílem zjednodušila.

Díky za podporu, díky všem!

Obsah

1 ÚVOD 7
2 TEORETICKÁ ČÁST 8
2.1 Teorie absorpce 8
2.1.1 Rovnováha při absorpci 8
2.1.2 Rychlost absorpce 11
2.1.3 Látková bilance absorpčního procesu 12
2.1.4 Absorpce doprovázená chemickou reakcí 15
2.2 Rovnovážný systém oxid uhličitý a voda 16
2.3 Technologická zařízení využívající absorpci zavedená v praxi 18
2.3.1 Absorpční zařízení se souvislým kontaktem fází 18
2.4 Membránové kontaktory 21
2.4.1 Popis membránových kontaktorů a princip jejich funkce 21
2.4.2 Používané kapalné absorbenty v systému kapalina/plyn 23
2.4.3 Charakteristika membrány 24
2.4.4 Membránové materiály 25
2.4.5 Vlastnosti membrán 26
2.4.6 Výhody membránových kontaktorů plyn-kapalina ve srovnání s ostatními separačními metodami 27
2.4.7 Nevýhody membránových kontaktorů plyn-kapalina 28
2.4.8 Momentální status a výhledy do budoucna kontaktorové technologie 28
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 30
3.1 Popis experimentálního zařízení 30
3.1.1 Čerpadlo 34
3.1.2 Zdroj stejnosměrného proudu – napájení čerpadla 34
3.1.3 Modul dutých vláken 34
3.1.4 Tlakové sondy – Signet 2450 35
3.1.5 Infračervený analyzátor oxidu uhličitého - Testo 535 36
3.1.6 Rotametry 36
3.2 Použité chemikálie 37
3.2.1 Voda 37
3.2.2 Hydroxid sodný 37
3.2.3 Oxid uhličitý 37
3.3 Experiment 38
3.3.1 Základní myšlenka experimentu 38
3.3.2 Postup měření 38

4 VÝSLEDKY A DISKUSE 39
4.1 Použití vody z jednotky reverzní osmózy jako absorbentu 39
4.1.1 Látková bilance absorpčního procesu 41
4.1.2 Výpočet účinnosti absorpčního procesu 42
4.1.3 Výpočet rychlosti absorpčního děje – koeficient prostupu hmoty 43
4.2 Použití 1% vodného roztoku NaOH jako absorbentu 44
4.2.1 Látková bilance absorpčního procesu 45
4.2.2 Výpočet účinnosti absorpčního procesu 46
4.2.3 Výpočet rychlosti chemisorpčního děje 47
4.3 Srovnání výsledků při použití vody a 1% vodného roztoku NaOH 48
5 ZÁVĚR 51
6 POUŽITÁ LITERATURA 53
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ 56

1 ÚVOD

Lidé jsou pravděpodobně to nejhorší, co mohlo planetu Zemi potkat. Neustálým rozvojem lidské rasy dochází k čím dál většímu znečištění a je potřeba po sobě začít lépe uklízet. Ať se již díváme na lidskou konzumní rozežranost typu balení oloupaných pomerančů usazených do polystyrenové vaničky obalené polyethylenovou fólií nebo znečištění vypouštěním plynných polutantů ze spaloven odpadů či jiných továren, všechny mají stejný konečný důsledek – skleníkové a znečišťující plyny.

Většina materiálů není schopných primární recyklace, proto jsou buďto skládkovány, nebo spáleny, čili přeměněny na oxid uhličitý a další polutanty. Oxid uhličitý je asi pravděpodobně nejznámější skleníkový plyn vedoucí ke globálnímu oteplování a nejen proto je třeba jeho emise redukovat.

Výkonné státní orgány se ke globálnímu oteplování staví zavedením emisních limitů. Tyto limity ve své podstatě říkají, kolik která továrna či jiný objekt může vyprodukovat emisí. Emise, které tento objekt vyprodukuje nad rámec povolených mezí, jsou zatíženy pokutou a naopak nevyčerpané limity je tento objekt schopen výhodně prodat objektu jinému, který své emise přečerpal. Tím vznikl zcela nový trh. A peníze jsou vždycky až na prvním místě.

V praxi se v dnešních dnech používají zařízení využívající procesy adsorpce, membránové permeace, kondenzace a především absorpce. Zařízení, které je podnětem pro vznik této diplomové práce, je dalším z nich a má potenciál býti technologicky a finančně méně náročné než jeho bratříčci.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Teorie absorpce

Informace uvedené v této kapitole jsou čerpány zejména z literatury [1,2].

Absorpce je fyzikální děj spočívající v pohlcování či rozpouštění plynné látky do kapalného rozpouštědla (absorbentu). Patří mezi difúzní pochody charakteristické kontaktem kapalné a plynné fáze.

Proces absorpce je ovlivněn mnoha parametry. Kromě pracovních parametrů záleží také na vlastnostech absorbentu a rozpouštěného plynu. Pokud je to možné, volí se absorbenty s vysokou rozpustností plynné složky, protože s vyšší rozpustností klesá potřebné množství absorbentu.

Čištěný plyn bývá v praxi mnohasložkovou směsí, pro teoretické výpočty se používá pouze směs dvousložková. První složkou je plyn účastnící se procesu absorpce, druhá složka je považována za zbytek směsi a chová se inertně (neúčastní se absorpce).

Nasycením plynné složky vzniká homogenní roztok nazvaný také bohatý absorbent. Obsah absorbované složky v kapalině je možné zvyšovat jen do určité meze, tj. do nasycení roztoku absorbovanou složkou při daných provozních podmínkách. Při posuzování procesu absorpce je důležitá znalost rovnovážné soustavy, která je dána nasyceným roztokem při provozních podmínkách.

2.1.1 Rovnováha při absorpci

Rovnovážné děje se posuzují za použití Gibbsova fázového zákona (1).

$$f + v_S = c + 2\,, \tag{1}$$

kde: f je počet fází [-],

v_s je počet stupňů volnosti [-],

c je počet složek [-].

Pro zjištění počtu stupňů volnosti děje je třeba Gibbsův fázový zákon upravit na jiný tvar, viz rovnice (2).

$$v_S = c - f + 2 \tag{2}$$

Za předpokladu přítomnosti dvou fází (kapalná a plynná) a tří složek (absorbovaná, inertní a rozpouštědlo) se jedná o soustavu čítající tři stupně volnosti.

Při praktických procesech nejčastěji známe provozní teplotu a tlak, z toho plyne, že za izotermicko-izobarických podmínek je složením jedné fáze přesně dáno složení fáze druhé. Tento fakt je zapsán rovnicí (3).

$$y_A = f(x_A)_{T,P}\,, \tag{3}$$

kde y_A je látkový zlomek absorbované složky A v plynné fázi [-],

x_A je látkový zlomek absorbované složky A v kapalné fázi [-].

Tato rovnice se spíše vyjadřuje pomocí Y_A, X_A relativních látkových zlomků složky A v plynné resp. kapalné fázi nebo pomocí P_A parciálního tlaku [Pa] absorbované složky v plynné fázi, viz rovnice (4),(5).

$$Y_A = f(X_A)_{T,P} \tag{4}$$

$$P_A = f(x_A)_{T,P} \text{ resp. } P_A = f(C_A)_{T,P}, \tag{5}$$

kde C_A je látková koncentrace absorbované složky A v kapalné fázi [mol·m^{-3}].

Na základě uvedeného vztahu lze sestrojit rovnovážnou čáru, která vyjadřuje závislost parciálního tlaku absorbované složky v plynné fázi na látkové koncentraci absorbované látky ve fázi kapalné.

Rovnovážný stav mezi plynnou složkou a nasyceným roztokem má za izotermicko-izobarických podmínek charakter dynamický, tj. za stejný časový interval se do roztoku absorbuje i desorbuje stejný počet molekul. Proto můžeme usuzovat, že zvýšení parciálního tlaku absorbované složky nad roztokem P_A vede k (za izotermicko-izobarických podmínek) zvýšení pohlcené složky v nasyceném roztoku, tento děj vyjadřuje Henryho zákon:

$$P_A = \mathrm{H} \cdot x_A, \tag{6}$$

kde H je Henryho konstanta, charakteristická pro danou složku a dané rozpouštědlo [Pa].

Rozpustnost plynné složky v rozpouštědle je podle Henryho zákona přímo úměrná parciálnímu tlaku této složky nad roztokem, což se také vyjadřuje rovnicí ve tvaru:

$$C_A = \mathrm{H}_C \cdot P_A, \tag{7}$$

kde H_c je také často označována za Henryho konstantu, avšak od Henryho konstanty se liší svým rozměrem [mol·m^{-3}·Pa^{-1}]. Mezi jednotlivými konstantami H a H_c je nepřímo úměrná vazba, je však třeba dbát na jejich rozlišení.

Látkové množství rozpuštěné plynné složky A v objemové jednotce nasycené kapaliny C_A je (při izotermicko-izobarických podmínkách) přímo úměrné parciálnímu tlaku složky nad roztokem. Protože podle Boyleova zákona je objem nepřímo úměrný tlaku, bude za izotermických podmínek při různých parciálních tlacích plynné složky nad roztokem rovnovážný objem pohlcené složky stejný. Na základě Henryho zákona lze vyjádřit rozpustnost složky také prostřednictvím Oswaldova absorpčního součinitele α:

$$\alpha = \frac{V_A}{V}, \tag{8}$$

kde V_a je objem rozpuštěné plynné složky A za stavu úplného nasycení při dané teplotě [m^3],

V je objem kapaliny, ve které je rozpuštěný objem V_A plynné složky při stejné teplotě [m^3].

Tabulka 1: Rozpustnost α a Henryho konstanta H vybraných plynů ve vodě při 0°C [1].

Plyn	H_2	N_2	O_2	CO_2	SO_2	NH_3
α [-]	0,0215	0,0239	0,0489	1,713	79,8	1305,0
H [MPa]	5870	5360	2570	73,7	1,67	0,208

Oswaldův součinitel α je nezávislý na tlaku a jeho hodnota zpravidla roste s klesající teplotou. Na základě hodnoty rozpustnosti můžeme porovnat absorpční schopnost různých

plynů a je patrné, že vodík, dusík a kyslík má několikanásobně nižší rozpustnost než oxid uhličitý, proto je v ději lze považovat za inertní.

Platnost Henryho zákona je vázána na absorbovanou složku s vlastností ideálního plynu a na existenci nekonečně zředěného kapalného roztoku. Proto Henryho konstanta nezávisí na koncentraci absorbované složky v roztoku, ale pouze na teplotě a tlaku. Při běžných provozních tlacích se v praxi závislost na tlaku neuvažuje. Závislost Henryho konstanty na teplotě vyjadřuje termodynamický vztah:

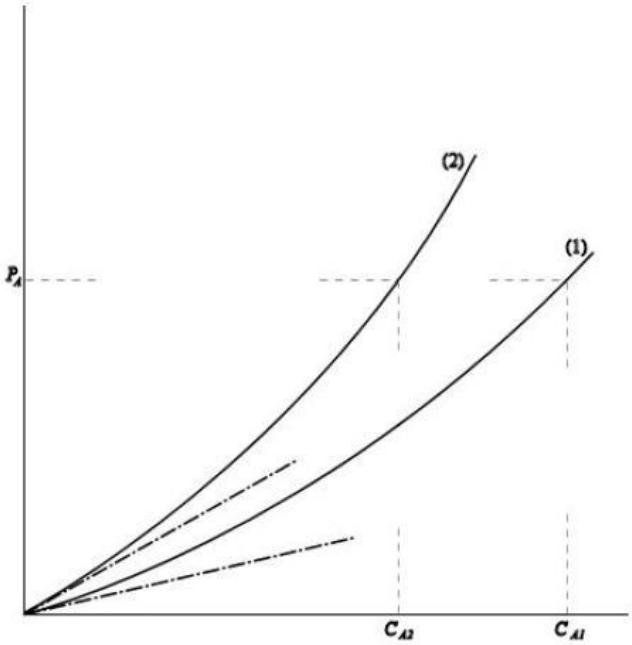
$$\left(\frac{\partial \ln H}{\partial T}\right) = -\frac{\Delta_{rozp} H}{R \cdot T^2}, \tag{9}$$

kde $\Delta_{rozp}H$ je změna entalpie jednotkového množství složky při přechodu této složky ze stavu ideálního plynu do nekonečně zředěného kapalného roztoku [$J \cdot mol^{-1}$].

Jestliže budeme považovat v určitém intervalu teplot rozpouštěcí teplo plynné složky v nekonečně zředěném kapalném roztoku za přibližně konstantní veličinu, tak po integraci vznikne vztah:

$$\ln H = \frac{\Delta_{rozp} H}{R \cdot T} + \mathrm{I_H}, \text{ resp. } H = \mathrm{k} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{rozp} H}{R \cdot T}\right), \tag{10}$$

kde I_H je integrační konstanta [-]



Obrázek 1: Zobrazení vlivu teploty ($t_2 > t_1$) na absorpční rovnováhu systému [1].

Obrázek 1 ukazuje vliv teploty na Henryho konstantu. Graf je závislostí parciálního tlaku páry složky A v plynné fázi na koncentraci látky A ve fázi kapalné. Rovnovážná křivka (1) odpovídá teplotě t_1 a rovnovážná křivka (2) teplotě t_2, kde $t_2 > t_1$. Přerušované čáry znázorňují rovnováhy dle Henryho zákona.

Henryho konstantu H lze považovat za konstantní veličinu pouze při konstantní teplotě. Henryho zákon je v technické praxi použitelný pouze v případě málo rozpustných plynů, a to vzhledem k předpokladu nekonečně malého obsahu absorbované látky v kapalném roztoku.

2.1.2 Rychlost absorpce

Abychom mohli vysvětlit rychlost absorpce, musíme si celý problém zjednodušit. Uvažujme systém podobný náplňové koloně, kde dochází k absorpci složky A, která je ve směsi s inertní složkou I. Budeme předpokládat, že jde o nepřetržitý jednosměrný proces prostupu složky A z proudící fáze plynné přes mezifázové rozhraní do proudícího kapalného absorbentu, který budeme označovat L. Rychlost absorpce se dá nejvýhodněji vyjádřit za pomoci rychlostních rovnic prostupu látky mezi fázemi. Při známých hodnotách parciálních koeficientů prostupu látky v plynné a kapalné fázi k_{gP}, k_{lC} je rychlost absorpce dána vztahem:

$$\frac{\dot{n}}{A} = \mathrm{k}_{\mathrm{gP}} \cdot \left(P_g - P_f\right) = \mathrm{k}_{\mathrm{lC}} \cdot \left(C_f - C_l\right), \tag{11}$$

kde $\frac{\dot{n}}{A}$ je hustota toku látkového množství absorbované složky z plynné do kapalné fáze [mol·m^{-2}·s^{-1}],

$\dot{n}$ je ustálený tok látkového množství absorbované složky plynné do kapalné fáze [mol·s^{-1}],

A je plocha povrchu mezifázového rozhraní [m^2],

P_g je parciální tlak absorbované složky v jádře proudící plynné fáze [Pa],

P_f je parciální tlak absorbované složky na mezifázovém rozhraní [Pa],

C_f je látková koncentrace absorbované složky na mezifázovém rozhraní [mol·m^{-3}],

C_l je látková koncentrace absorbované složky v jádře proudící kapaliny [mol·m^{-3}],

k_{gP} je parciální koeficient prostupu látky v plynné fázi patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného jednosměrného proudění prostupu látky v plynné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem parciálních tlaků složky absorbované v jádře plynné fáze a na fázovém rozhraní ($P_g - P_f$) [mol·m^{-2}·s^{-1}·Pa^{-1}].

Parciální koeficient prostupu látky v plynné fázi je dán vztahem:

$$\mathrm{k}_{\mathrm{gP}} = \frac{D_g}{R \cdot T \cdot z_{gd}} \cdot \left(\frac{P}{P_{\Pi s}}\right), \tag{12}$$

kde P je tlak [Pa],

T je absolutní teplota [K],

R je univerzální plynová konstanta [J·mol·K^{-1}],

$P_{\Pi s}$ je střední logaritmická hodnota parciálního tlaku inertní složky I v plynné fázi, určená z hodnot P_{Ig} a P_{If} [Pa],

D_g je difúzní koeficient prostupu látky v kapalné fázi patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného jednosměrného proudění prostupu látky v kapalné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem látkových koncentrací absorbované složky

$(C_f - C_l)$ [$m^2 \cdot s^{-1}$].

Parciální koeficient prostupu látky v kapalné fázi je při jednosměrném transportu látky v proudící kapalné fázi dán vztahem:

$$k_{lC} = \frac{D_l}{z_{ld}} \cdot \left(\frac{\sum_{(i)} C_i}{C_{Lls}} \right), \tag{13}$$

kde $\sum_{(i)} C_i$ je součet látkových koncentrací složek v kapalině [$m^2 \cdot s^{-1}$],

C_{Lls} je střední logaritmická hodnota molové koncentrace rozpouštědla L v kapalné fázi, určená z hodnot C_{Lf} a C_{Ll} [$m^2 \cdot s^{-1}$],

D_l je difúzní koeficient absorbované složky v kapalné fázi [$m^2 \cdot s^{-1}$],

z_{ld} je tloušťka difúzního filmu v proudící plynné fázi [m].

Při snaze o využití součinitelů přestupu hmoty narážíme na překážku, že totiž by bylo nutno znát koncentraci na rozhraní fází, což obvykle neznáme. (Je to podobná situace, jako u prostupu tepla, kde obvykle předem neznáme teplotu stěny.) Zavedením součinitelů prostupu hmoty se tomuto problému vyhneme. [1]

Analogicky jako u převodu tepla definujeme také prostup hmoty, charakterizovaný součinitelem K, který v sobě zahrnuje přestupy hmoty v obou fázích. [1]

$$\frac{\dot{n}_A}{A} = \mathrm{K_C} \cdot \left(C_{Ag} - C_{Al} \right) \tag{14}$$

kde $\mathrm{K_C}$ je koeficient prostupu hmoty látky z jádra plynné, přes fázové rozhraní do jádra kapalné látky s úhrnnou hnací silou vyjádřenou rozdílem molárních koncentrací difundující složky. Jeho fyzikální podstata KC udává objem transportované složky A difuzí mezi fázemi (měřeno při dané teplotě a tlaku) jednotkovou plochou A mezifázového rozhraní, za jednotku času, při jednotkové hodnotě hnací síly přechodu látky (C_{Ag} - C_{Al}),

$\dot{n}_A$ je průtok molárního množství látky A přes fázové rozhraní,

A plocha mezifázového rozhraní,

C_{Ag} molární koncentrace látky A v jádře plynné fáze,

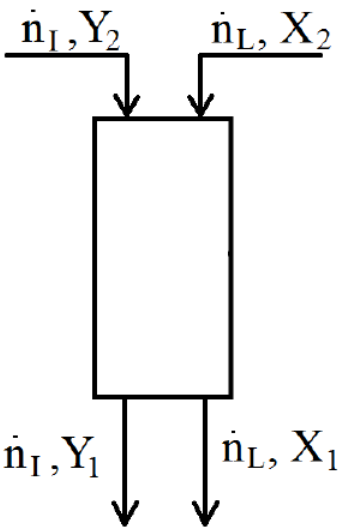
C_{Al} molární koncentrace látky A v jádře kapalné fáze.

2.1.3 Látková bilance absorpčního procesu

Při sestavování rovnic látkové bilance je nutno vycházet ze skutečnosti, že při absorpci se během přechodu plynné i kapalné fáze absorpčním zařízením mění nejen složení obou fází, ale i jejich průtoky. Avšak průtok inertní složky I v plynné fázi a průtok čistého málo

prchavého rozpouštědla L v kapalné fázi se v ustáleném stavu v absorpčním zařízení prakticky nemění. Při relativně konstantním průtoku nosné plynné fáze se obsah absorbované složky v ní postupně zmenšuje v důsledku difúzního úbytku absorbované složky, a tudíž i obsah absorbované složky v kapalné fázi se postupně zvyšuje. V bilančních rovnicích je proto vhodné při vyjadřování složení fází dát přednost použití relativních látkových zlomků. To přispěje k zjednodušení tvaru bilančních rovnic. U kapalného rozpouštědla, absorbentu, budeme předpokládat, že má při pracovních podmínkách zanedbatelný rovnovážný tlak par, tedy že v průběhu absorpce nekontaminuje plynnou směs. Dále budeme předpokládat fyzikální absorpci (bez chemické reakce) jediné složky za ustáleného stavu.

Absorbéry se souvislým i se stupňovitým kontaktem fází jsou převážně v technické praxi konstruovány s protiproudým uspořádáním toku plynné a kapalné fáze, avšak kontaktor, jež bude probírán v experimentální části, má uspořádání souproudé. Rovnici látkové bilance absorbované složky za ustáleného stavu v souproudém absorbéru je možné sestavit dle schématu, jež zobrazuje Obrázek 2:



Obrázek 2: Schéma souproudého absorbéru [1].

$$\dot{n} = \dot{n}_I \cdot (Y_2 - Y_1) = \dot{n}_L \cdot (X_1 - X_2), \tag{15}$$

kde $\dot{n}$ je ustálený tok látkového množství absorbované složky (složky A) absorbérem z plynné do kapalné fáze [mol·s^{-1}],

$\dot{n}_I$ je ustálený tok látkového množství inertní složky I absorbérem v plynné fázi [mol·s^{-1}],

$\dot{n}_L$ je ustálený tok látkového množství čistého rozpouštědla L absorbérem v kapalné fázi [mol·s^{-1}],

Y_1, Y_2 jsou relativní látkové zlomky absorbované složky v plynné fázi na spodku, resp. na hlavě absorbéru [-],

X_1, X_2 jsou relativní látkové zlomky absorbované složky v kapalné fázi na spodku, resp. na hlavě absorbéru [-].

Součin $\dot{n}_I \cdot (Y_2 - Y_1)$ na levé straně rovnice (1) ve fyzikálním smyslu vyjadřuje ustálený „odtok“ látkového množství absorbované složky v absorbéru z plynné do kapalné fáze. Obdobně součin na pravé straně rovnice (1) $\dot{n}_L \cdot (X_1 - X_2)$ ve fyzikálním smyslu vyjadřuje ustálený „přítok“ látkového množství absorbované složky do fáze kapalné z fáze plynné.

Z bilanční rovnice lze jednoduše dostat rovnici pracovní přímky v tvaru:

$$Y_1 - Y_2 = -\frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_I} \cdot (X_1 - X_2), \tag{16}$$

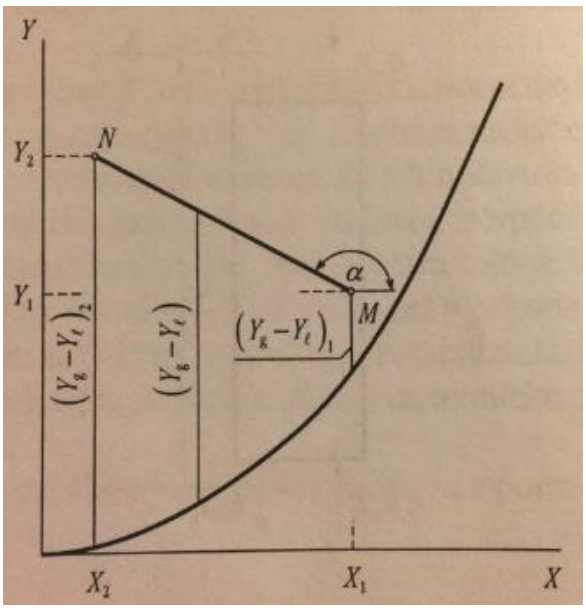
kde podíl $\frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_I}$ představuje veličinu, která je označována jako specifická spotřeba absorbentu.

$$L = \left(\frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_I}\right) = \frac{Y_2 - Y_1}{X_1 - X_2}, \tag{17}$$

Veličina L se nazývá specifická spotřeba absorbentu a je bezrozměrná. Tato veličina ve svém fyzikálním smyslu vyjadřuje látkové množství čistého absorpčního činidla, které je potřebné na zpracování takového látkového množství surové směsi, ve kterém se nachází jednotkové látkové množství inertní složky. V rovnovážném izotermicko-izobarickém diagramu Y-X se bilanční rovnice ustáleného toku látkového množství absorbované složky zobrazí v podobě přímky určené dvěma body: $M(Y_1;X_1)$, $N(Y_2;X_2)$. Je zřejmé, že bod M graficky zobrazuje poměry ve složení fází na dně absorbéru, zatímco N na jeho hlavě (vchodu). Směrnice pracovní čáry je dána zápornou hodnotou specifické spotřeby absorbentu:

$$tg\alpha = -L = -\frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_I} = -\frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2}, \tag{18}$$

Průběh pracovní přímky v rovnovážném izotermicko-izobarickém diagramu Y-X se zobrazí v druhém kvadrantu, jak ukazuje Obrázek 3.



Obrázek 3: Rovnovážný izotermicko-izobarický diagram Y-X při souproudé absorpci [1].

Místní hnací síla přechodu látky je v místě vstupu obou proudů na hlavě souproudového absorbéru $(Y_g\text{-}Y_l)_2$ mnohem větší než v místě jejich výstupu na dně $(Y_g\text{-}Y_l)_1$. Proto se místní hnací síla přechodu látky mění podél výšky souproudého absorbéru o mnoho rychleji než v absorbéru protiproudém (při jinak zachovaných okrajových hodnotách relativních látkových zlomků Y_1, X_1 a Y_2, X_2). To je hlavní důvod, proč se většinou protiproudým absorbérům v praxi dává přednost před souproudým uspořádáním.

2.1.4 Absorpce doprovázená chemickou reakcí

Při absorpci je výhodný takový absorbent, který velmi dobře pohlcuje žádanou složku, tedy když je její rovnovážný parciální tlak v absorpčním roztoku při pracovních podmínkách co možno nejnižší. Kdyby se jeho hodnota blížila k nule, získala by se nejvyšší možná hnací síla absorpčního procesu. Této podmínce nejlépe vyhovuje soustava, ve které absorbovaná složka vstupuje do chemické reakce s kapalným absorbentem nebo alespoň s jednou jeho složkou v případě, že používáme vícesložkový absorbent. Absorbovaná složka se chemickou reakcí v absorpčním roztoku podstatně mění a tím se vlastně z roztoku odstraňuje. Všeobecně se dá říci, že doprovodná chemické reakce má příznivý účinek na rychlost reakce. Jestliže se absorpcí nevytváří výsledný produkt, tak se jako absorbent zpravidla volí takový roztok, který lze po absorpci lehce regenerovat.

Mezi vlastní fyzikální absorpcí a absorpcí doprovázenou chemickou reakcí není ostrá hranice. Například při absorpci čpavku nebo oxidu siřičitého ve vodě se část pohlcených molekul mění na ionty v důsledku chemické reakce s rozpouštědlem. Chemická stránka tohoto děje má vliv na rychlost absorpce. Protože tento efekt způsobený chemickou reakcí není velmi výrazný, obvykle se takovýto proces zařazuje do fyzikální absorpce. Ale v jiných případech může mít chemická reakce na rychlost absorpčního procesu značný vliv, až rozhodující.

Rychlost absorpce s chemickou reakcí je ovlivňována současně rychlostí fyzikální difuze a rychlostí reakce. Poměr hodnot rychlosti reakce a rychlosti difuze může být také charakterizována pomocí Hattova kritéria:

$$Ha = \frac{\sqrt{\left(r \cdot \frac{\mathrm{D}_A}{c_A}\right)}}{\mathrm{K}_{\mathrm{gC}}}, \tag{19}$$

kde r je rychlost probíhající reakce vztažena k jednotkovému objemu reakční směsi [mol·m^{-3}·s^{-1}],

K_{gC} je koeficient prostupu hmoty bez chemické reakce [m·s^{-1}],

D_A je difúzní koeficient složky A v kapalné fázi [m^2·s^{-1}],

c_A je látková koncentrace absorbované složky v plynné fázi [mol·m^{-3}].

Pro výpočet difuzního koeficientu DA v kapalné fázi se využívá vztahu:

$$\mathrm{D}_A = \frac{7{,}4 \cdot 10^{-15} \cdot (2{,}6 \cdot \mathrm{M}_\mathrm{B})^{0{,}5} \cdot T}{v_A^{\,0{,}6} \cdot \mu_L} \tag{20}$$

kde M_B je molární hmotnost látky absorbované/reagující [g/mol],

T je termodynamická teplota [K],

v_A je molární objem inertní složky plynné fáze při teplotě varu [l/mol],

μ_L je dynamická viskozita kapalné fáze.

V situaci, kdy je rychlost reakce značně nižší než rychlost difuze (hodnoty Hattova kritéria řádu 10^{-2} a menší), pronikne absorbovaná složka během průchodu absorbérem do celého objemu kapaliny, ale její doba prodlení v absorbéru nestačí k tomu, aby významný podíl složky zreagoval.

Při středně velké hodnotě rychlosti reakce a dostatečné rychlosti fyzikální difuze (hodnoty Hattova kritéria řádu 10^{-1} až 10^{0}) opět složka pronikne do celého objemu kapaliny, ale přitom z převážné části zreaguje. Rychlost absorpce je pak úměrná velikosti zádrže kapaliny v absorbéru.

Je-li hodnota rychlosti reakce vysoká (řád hodnot Hattova kritéria 10^{-0} a větší), přemění se veškerá absorbovaná složka již v blízkosti fázového rozhraní na produkt chemické reakce. Rychlost absorpce je pak úměrná velikosti plochy fázového rozhraní.

Při aplikaci technologie mokrého čištění spalin na spalovnách komunálního i nebezpečného odpadu se nejčastěji používá vodný roztok s alkalickým činidlem. V těchto případech probíhá absorpce doprovázena chemickou reakcí.

2.2 Rovnovážný systém oxid uhličitý a voda

Informace, uvedené v této kapitole jsou čerpány zejména z literatury [3,6].

Abychom byli schopni porozumět celkovému procesu dějícímu se v absorbéru, je nutno napřed porozumět chování samotného plynu v kapalné fázi. Odstraňování vody nebo oxidu uhličitého z proudu plynů je terčem velkého zájmu chemicko-průmyslových technologií, neboť je možno tento proces využít k očistě zemního plynu či snižování emisí při spalovacích procesech.

Oxid uhličitý se ve vodě může vyskytovat ve třech různých iontových formách. Jako CO_2, HCO_3^- nebo CO_3^{2-}.

Rozpuštěný oxid uhličitý se ve vodě vyskytuje převážně ve formě volně hydratované molekuly. Méně než 1 % rozpuštěného CO_2 je ve formě nedisociovaného H_2CO_3. Celkový obsah volného CO_2 ve vodě lze tudíž zapsat jako:

$$c_{H_2CO_3^*} = c_{CO_2}(\text{aq.}) + c_{H_2CO_3}\,, \tag{21}$$

kde $c_{H_2CO_3^*}$ je koncentrace rozpuštěného volného CO2 ve vodě [mol·dm^{-3}],

$c_{CO_2}(aq.)$ je koncentrace volně hydratovaných molekul CO2 ve vodě [mol·dm^{-3}],

$c_{H_2CO_3}$ je koncentrace nedisociované formy CO2 ve vodě [mol·dm^{-3}].

Proces rozpouštění CO2 do vody a následnou disociaci rozpuštěného CO2 lze popsat těmito chemickými rovnicemi:

$$\begin{aligned} &CO_2(g) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3^* && \log K_0 = -1{,}41\,, \\ &H_2CO_3^* \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- && \log K_1 = -6{,}38\,, \\ &HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{-2} && \log K_2 = -10{,}38\,, \end{aligned} \tag{22}$$

kde K_0, K_1, K_2 jsou rovnovážné konstanty (pro 20 °C) [-].

K_1 je pouze zdánlivou disociační konstantou, protože se vztahuje na směs CO_2 (aq.) a H_2CO_3. Samotná kyselina uhličitá je středně silnou kyselinou a její disociační konstanta do prvního stupně K_1 je při 25 °C rovna $10^{-3,5}$.

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad \log K_1 = -3{,}5 \qquad (23)$$

Hydratační rovnováha mezi volně hydratovaným CO_2 (aq.) a nedisociovanou H_2CO_3 bude probíhat dle následující rovnice:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \qquad \log K_h = -2{,}8\,, \qquad (24)$$

kde K_h je rovnovážná konstanta reakce pro 25 °C [-].

Rychlostní konstanta rovnice (24) je $k = 0{,}03\ s^{-1}$. Z rychlostní konstanty lze tedy usoudit, že hydratace oxidu uhličitého probíhá poměrně zvolna. Protože jde o reakci prvního řádu, bude její rychlost závislá na počáteční koncentraci CO_2 ve vzorku a tudíž i na hodnotě pH.

Vázaný CO_2 se ve vodě nachází ve formě hydrogenuhličitanů nebo uhličitanů. Součtem všech tří forem oxidu uhličitého (volného, hydrogenuhličitanového a uhličitanového) získáme celkový obsah oxidu uhličitého. Matematicky lze tuto definici shrnout do následující rovnice:

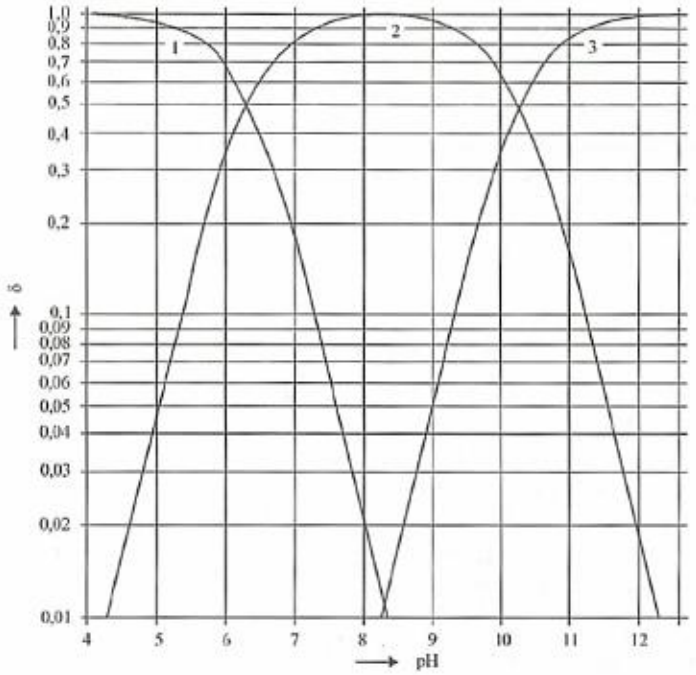
$$c_{CO_2}(celk.) = c_{H_2CO_3^\bullet} + c_{HCO_3^-} + c_{CO_3^{-2}}\,, \qquad (25)$$

kde $c_{H_2CO_3^\bullet}$ je koncentrace volného CO_2 [mol·dm^{-3}],

$c_{HCO_3^-}$ je koncentrace CO_2 ve formě hydrogenuhličitanu [mol·dm^{-3}],

$c_{CO_3^{-2}}$ je koncentrace CO_2 ve formě uhličitanu [mol·dm^{-3}].

Výskyt jednotlivých forem CO2 ve vodě je závislý na pH. Tuto závislost při teplotě 25 °C vystihuje Obrázek 4.



Obrázek 4: Distribuční diagram uhličitanového systému 1 - $H_2CO_3^\bullet$, *2 -* HCO_3^- *3 -* CO_3^{2-}, $T = 25\,°C,\ I = 0$ *[3].*

Distribuční koeficient δ vyjadřuje poměrné zastoupení jednotlivých forem oxidu uhličitého. Z hlediska analytické koncentrace je definován jako poměr koncentrace dané složky k celkové analytické koncentraci. Už z logiky věci plyne, že distribuční koeficienty mohou nabývat hodnot v rozmezí intervalu od 0 do 1. Distribuční koeficienty jsou pro uhličitanový systém matematicky definovány následovně:

$$
\begin{aligned}
c_{H_2CO_3^*} &= \delta_0 \cdot c_{CO_2}(celk.) \\
c_{HCO_3^-} &= \delta_1 \cdot c_{CO_2}(celk.) \\
c_{CO_3^{-2}} &= \delta_2 \cdot c_{CO_2}(celk.),
\end{aligned}
\tag{26}
$$

kde $\delta_0, \delta_1, \delta_2$ jsou distribuční koeficienty jednotlivých forem oxidu uhličitého [-],

význam ostatních symbolů je v rovnici zachován.

2.3 Technologická zařízení využívající absorpci zavedená v praxi

Technologických zařízení využívajících absorpce je celá řada, pro naše účely budou diskutovány pouze technologie používané pro odstraňování plynných polutantů. Tato zařízení se nazývají pračky plynů, absorbéry nebo Scrubbery. [1,4]

Všechny absorbéry jsou navrženy tak, aby poskytovaly co největší mezifázové rozhraní pro styk mezi kapalnou a plynnou fází. Principy dosáhnutí této co největší plochy se již různí s každou technologií. Nejběžnější zařízení vytváří svůj specifický povrch následovně: [1,4]

- probublávání drobných bublinek plynné fáze kapalnou fází,
- skrápění plynné fáze pomocí dispergované kapalné fáze ve formě drobných kapiček,
- kapalná fáze procházející náplňovou kolonou skrze porézní materiál, kde dochází ke kontaktu s plynnou fází.

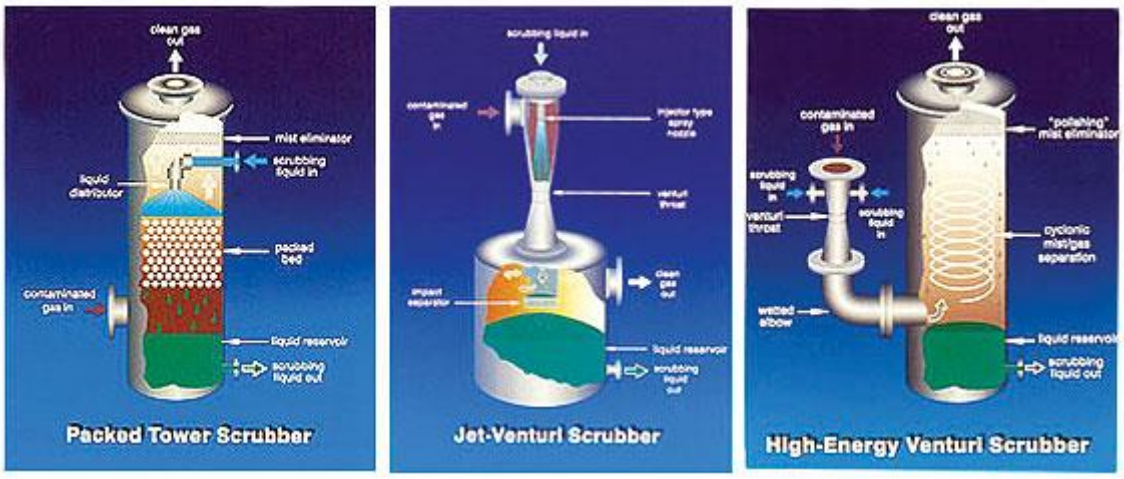
Absorpční zařízení se liší svým konstrukčním řešením a dále se dělí na dva typy z hlediska styku plynné a kapalné fáze: [1,4]

- absorbéry se souvislým (nepřerušovaným) kontaktem fází,
- absorbéry se stupňovitým (přerušovaným) kontaktem fází.

2.3.1 Absorpční zařízení se souvislým kontaktem fází

Sprchový absorbér (Scrubber)

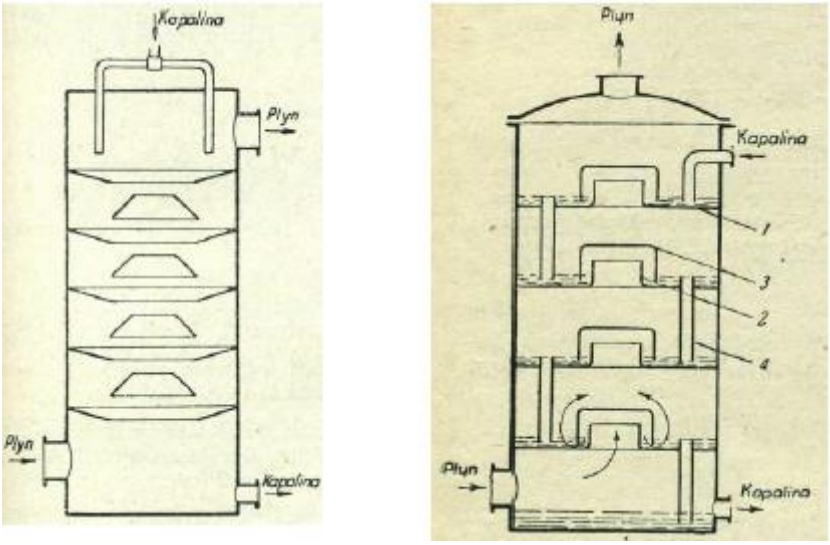
V tomto zařízení je mezifázová plocha realizována rozprašováním kapaliny na kapky pomocí sít, trysek nebo jiných prvků schopných kvalitního rozprášení kapaliny. Rozprášená kapalina vytváří uvnitř kolony dvoufázový tok, kde kapky padají účinkem gravitační síly v protisměru proudícího plynu. Největší účinnosti lze dosáhnout co nejlepším rozprášením (vzniku co největšího specifického povrchu), ale také rovnoměrným rozložením těchto kapiček po koloně. Velmi jemného rozprášení kapaliny lze dosáhnout pouze s určitými těžkostmi, navíc hrozí únos jemných kapiček proudem plynu, nebo vznik aerosolu. V této technologii dochází ke kontaktu fází na velmi krátkou dobu, proto je nutné volit rozpouštědlo, ve kterém je čištěný polutant dobře rozpustný. Scrubber patří ke konstrukčně nejjednodušším a nejlevnějším absorbérům. Používá se v místech, kde je nutno čistit velké objemy plynu, k čemuž ho předurčuje jeho malá provozní tlaková ztráta a jeho malá tendence ke znečištění či zanešení. [1]



Obrázek 5: Některé typy používaných scrubberů [6].

Kaskádový absorbér

U absorbéru kaskádového typu dochází ke skrápění vnitřní části přístroje, ve které jsou umístěny vodorovně nebo šikmě vestavěné přepážky různého tvaru. Mezifázový stykový povrch fází je pak dán součtem smáčeného povrchu stékající kapaliny a povrchu vytvořeným prameny a kapkami. Předností kaskádového typu absorbéru je, podobně jako sprchového, malá tlaková ztráta plynu a malá citlivost na znečištění. [1,4]



Obrázek 6: Kaskádový absorbér (vlevo). Probublávací věž s kloboučkovými talíři (vpravo), 1 – talíř, 2- hrdlo pro přívod plynu, 3- klobouček, 4- přetoková trubka [4].

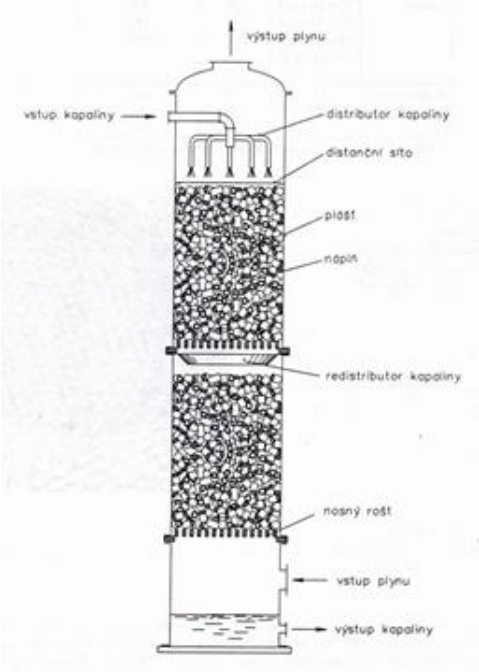
Probublávací absorbér

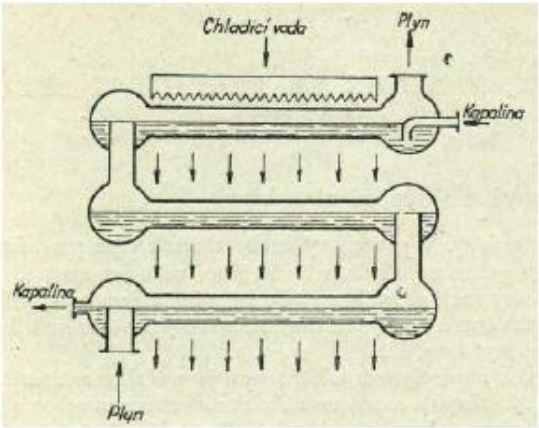
V této technologii je styk plynu s kapalinou uskutečňován probubláváním souvislé vrstvy kapaliny bublinkami plynu. Plyn se zde tříští na velký počet jemných bublinek, čímž je dosaženo velkého styčného povrchu. Absorpce probíhá na povrchu bublin do okolní kapalné fáze, která je probubláváním značně promíchávána. Probublávací přístroje se konstruují nejčastěji v podobě věží s kloboučkovými nebo síťovými talíři (patry). K jejich přednostem patří dobrý kontakt mezi fázemi, možnost práce prakticky s libovolnými hustotami skrápění,

menší rozměry a váha oproti náplňovým absorbérům. K nedostatkům patří konstrukční složitost přístrojů, obtížnost výroby dílčích zařízení z nekovových a chemicky odolných materiálů a velký hydraulický odpor v systému. [1,4]

Náplňový absorbér

Náplňové absorbéry jsou konstruovány v podobě válcových věží, v nichž jsou uloženy na roštových nosnících náplně. V horní části zařízení dochází k stejnoměrnému rozdělování kapaliny, jejímu stékání v podobě tenkého filmu po povrchu náplní a následnému odtékání ve spodní části. Současně, v normálním protiproudém uspořádání, vstupuje plyn u dna kolony a vystupuje ve vrchní části zařízení. Běžně jsou jako náplně používána keramická, kovová tělíska (kroužky, sedla) nebo křemenná drť. Výplně musí mít velký specifický povrch, velký účinný průřez a volný objem, ale zároveň malou objemovou hmotnost, aby tlak působící na stěny a nosnou konstrukci věže byl co nejmenší. Dle způsobu uložení náplně je rozdělujeme na náplně volně sypané a pravidelně uspořádané. Díky jejich jednoduché konstrukci, uspokojivé účinnosti a možnosti využití agresivních podmínek jsou v průmyslové praxi nejrozšířenějším typem absorbéru. [1,4]





Obrázek 7: Schéma náplňového absorbéru (vlevo) a sprchového povrchového absorbéru s vodním chlazením (vpravo) [7, 4].

Povrchový absorbér

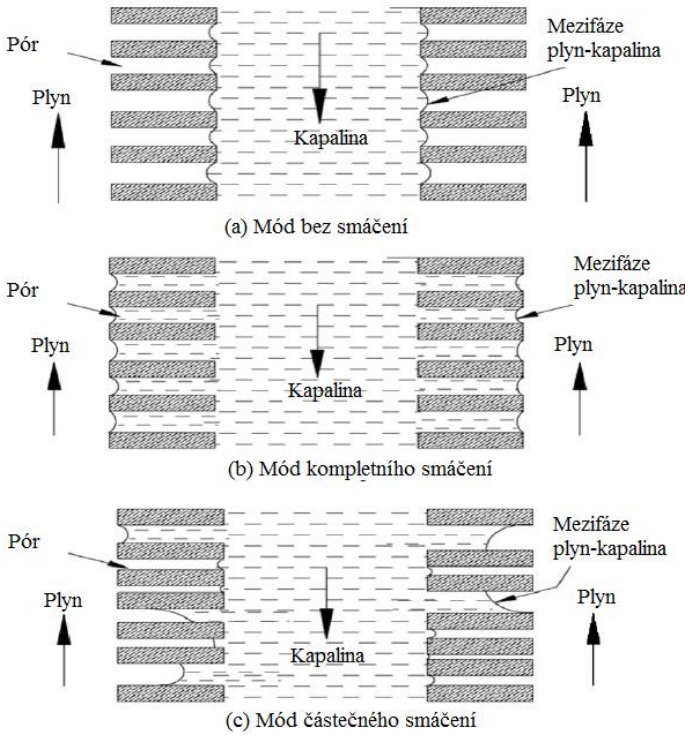
U povrchových absorbérů dochází ke kontaktu fází pouze na povrchu kapaliny, což je velmi malá plocha. Proto pro uspokojivou očistu je většinou nutné použít více absorbérů v sériovém zapojení. V tomto typu absorbérů plyn prochází nad povrchem kapaliny, která se nepohybuje buď vůbec, nebo velmi pozvolna. Tyto absorbéry mají podobu ležatých, válcovitých přístrojů nebo nádob zvláštních tvarů (turily, celárie) zhotovených většinou z keramických hmot. Absorbéry jsou umístěny tak, že každý následující přístroj ve směru toku kapaliny leží níž než předcházející. Kapalina zaujímá značnou část objemu zařízení, proto se hojně využívají tam, kde při absorpci plynu dochází k vývoji rozpouštěcího tepla. Chlazení celé soustavy je možno realizovat buď vzduchem, nebo vodou. [1,4]

2.4 Membránové kontaktory

2.4.1 Popis membránových kontaktorů a princip jejich funkce

Membránové kontaktory svým vzhledem připomínají jiná membránová zařízení, avšak princip jejich funkce se trochu liší. Většinou jsou neselektivní a mikroporézní. Membránové kontaktory mohou být plošné, avšak jejich nejčastější forma je svazek porézních dutých vláken o malém průměru (kapilár). Póry vedou z vnitřku, skrz stěnu až po vnější povrch dutého vlákna. Tato vlákna bývají většinou vyrobena z hydrofobních materiálů, jako je například polypropylen (PP), polyethylen (PE), polytetrafluoroethylen (PTFE), poly(tetrafluoroethylen-co-perfluorovinylether) (PFA) nebo polyvinyliden fluorid (PVDF).

Membrána v kontaktoru plní funkci pasivní bariéry mezi dvěma nemísitelnými tekutými fázemi jako například plyn a kapalina, nebo vodná a organická kapalina, čímž se nemísitelné fáze dostávají do kontaktu, aniž by došlo ke vzniku disperze. Fázové rozhraní je imobilizováno na povrchu póru membránového kontaktoru, jež je zaplněn jednou z tekutin. Jelikož je fázím umožněno dojít do přímého kontaktu, membránový kontaktor funguje jako přístroj kontinuálního přenosu hmoty, stejně jako např. náplňový absorbér. [10]



Obrázek 8: Operační módy hydrofobní mikroporózní membrány z dutých polymerních vláken, (a) Mód bez smáčení (b) Mód kompletního smáčení (c) Mód částečného smáčení [22].

Princip funkce membránového kontaktoru tkví v kapilární síle. Když je jedna strana hydrofobní, mikroporézní membrána přivedena do kontaktu s vodou nebo vodným roztokem, membrána není smočena, protože to její hydrofobita nedovolí. Tím nedojde k vchodu kapaliny do póru díky efektu povrchového napětí. Mezifáze mezi kapalinou (voda, vodný roztok) a pevnou látkou (stěnou membrány) je možno charakterizovat kontaktním úhlem. Smáčivost pevného povrchu kapalinou se snižuje se zvyšujícím se kontaktním úhlem. Kontaktní úhel menší než 90° znamená, že se kapalina bude snažit smočit povrch (hydrofilní),

zatímco při kontaktním úhlu větším než 90° kapalina povrch smáčet nebude (hydrofobní). Tyto módy smáčení zobrazuje Obrázek 8. Tabulka 2 shrnuje kontaktní úhly pár různých materiálů při pokojové teplotě. [14]

Tabulka 2: Kontaktní úhel různých materiálů ve vodě při okolní teplotě [14].

Materiál	**Kontaktní úhel [°]**
Běžné sklo	20
Platina	40
Anodizovaný hliník	60
PMMA	74
Nylon	79
PE	96
PP	108
PTFE	112

Pokud je vnitřkem porézního vlákna vedena plynná složka a vlákno je ponořeno do kapaliny, kapalina nepřejde do vnitřku vlákna dřív, než tlak vody dosáhne určité kritické průlomové hodnoty. Rozsah této kritické průlomové hodnoty diferenciálu tlaků ΔP_C ($P_K - P_P$) byl matematicky vyjádřen rovnicí (27), která je často nazývána jako Young-Laplacova rovnice [1,14]:

$$\Delta P_C = -\frac{4\lambda \cos\theta}{d} = P_K - P_P\,, \tag{27}$$

kde λ je povrchové napětí kapaliny [N/m],

θ je kontaktní úhel ve stupních pro systém membrány plyn-kapalina[°],

d je efektivní průměr póru membrány za předpokladu, že póry jsou kruhovitého tvaru [m],

P_K je tlak kapaliny z vnějšku membrány [Pa],

P_P je tlak plynu z vnitřku membrány [Pa].

Pro hydrofobní pórovitý materiál s kontaktním úhlem vyšším než 90° je hodnota $\Delta P_C > 0$ a záleží na povrchovém napětí kapaliny a velikosti póru. Například uvažujme systém membrány z PP voda – vzduch. Za předpokladu velikosti póru 0,03 µm (30 nm) je kritická průlomová hodnota vody více než 300 psi (>20 bar). Dokud kapalná fáze nenateče (nesmočí) póry vlákna, může být vytvořeno a udrženo stabilní fázové rozhraní kapalina – plyn. Toto fázové rozhraní vydrží, dokud je tlak kapaliny vyšší než tlak plynu v pórech, ale zároveň jejich diferenciál ΔP (tlak vzduchu mínus tlak plynu) leží v intervalu 0 až ΔP_C [14]. Pokud by byla překročena hodnota ΔP_C, došlo by k průniku kapaliny do vlákna, pokud by byla hodnota $\Delta P < 0$, došlo by k průchodu plynu do kapalné fáze. Kapalná a plynná fáze můžou mít různé průtoky, ale fázové rozhraní zůstává stabilní po celé délce membrány. Správnou kontrolou tlaků lze dosáhnout stabilního fázového rozhraní dvou nemísitelných fází, aniž by došlo

k vzniku disperze. Toto dovoluje transport hmoty či její výměnu mezi fázemi jako absorpce plynů nebo stripping plynů (desorpce) [17]. Stejným principem lze dosáhnout operací jako je extrakce z kapaliny do kapaliny, kde dochází k selektivní extrakci rozpuštěné látky z vodného roztoku do organického a naopak. Pro systém kapalina-kapalina lze též využít Young-Laplacovy rovnice, avšak λ zde představuje mezifázové povrchové napětí mezi kapalinami [18,19,20].

V separačních technologiích je velká poptávka po nových zlepšených procesech, kterými by se mohly stát membránové kontaktory. Jejich předpokládané využití nekončí na stripovacích procesech. Jejich velký aktivní povrch je předurčuje k širokému využití, například v oblasti chemického, petrochemického a farmaceutického průmyslu. [10,11]

Membránové kontaktory jsou již v praxi zavedeny, avšak pod jinými názvy. Nejdříve našly využití například při oxidaci krve při chirurgickém zákroku, kdy je nutno pacientovi udělat bypass plic či srdce. V dnešní době se mluví o využití k recyklaci odpadní vody na vesmírných misích nebo sestrojení umělé plíce. [12,13,14]

2.4.2 Používané kapalné absorbenty v systému kapalina/plyn

Separační absorpční proces znamená převod jedné nebo více látek z plynné fáze do fáze kapalné. Obecně lze absorpční procesy rozdělit na fyzikální (absorpce) a chemickou absorpci (chemisorpce). Při ději fyzikální absorpce dochází k pronikání molekul plynu mezi molekuly kapaliny, zatímco při absorpci chemické dochází mezi molekulami kapaliny a plynu k chemické reakci. Při navrhování absorpčního systému, ať už fyzikálně nebo chemicky pracujícího, je nutné znát detailní informace o difuzivitě a rozpustnosti jednotlivých plynných komponent v kapalné fázi systému. Stejně tak je nutno znát reakční kinetiku případných chemických reakcí při chemisorpci. [21]

Ideálně, při absorpci plynného média do kapalného absorbentu, by měly být póry kontaktorové membrány kompletně zaplněny plynem, aby se minimalizoval jakýkoliv odpor, který by mohl představovat přítomnost membrány. Z toho plyne, že samotná membrána většinou neposkytuje žádnou selektivitu k různým složkám plynu. Roli selektivity zde plní kapané médium v systému. Kapaliny poskytující chemickou reakci jsou preferovány, protože jejich kapacita a celková rychlost absorpce je mnohem rychlejší. Tento fakt nevyúsťuje pouze ve větší rozměry systému s fyzikální absorpcí, ale také v potřebném průtoku kapalného média. Jako kapalné absorbenty pro odstraňování kyselých plynných polutantů byly uvažovány rozličné látky a roztoky, například jsou to čistá voda, vodní roztoky NaOH, KOH, K_2CO_3, Na_2CO_3, Na_2SO_3, $NaHCO_3$, NH_3, aminy (MEA, DEA, MDEA, TEA, AMP, DGA, DIPA) a roztoky amonných solí. [21]

Výběr kapalného média by měl být dle určitého kritéria. Použitím vysoce reaktivního roztoku pro separovaný plyn lze docílit vyšší absorpční rychlosti a snížení odporu vůči přenosu hmoty. Dalším důležitým faktorem pro výběr kapalného média je jeho smáčivost povrchu membrány, jak je více rozebráno v kapitole 2.4.1. Celkově z výzkumu vychází lépe vodné roztoky, než organické látky.

Dalším faktorem při výběru kapalného média je jeho vliv na samotnou membránu. Většina vysoce kapacitních absorbentů pro kyselé plyny jsou velmi korozivní roztoky/látky a kontaktor je jim přímo vystaven. Na polypropylenových membránách byla pozorována změna morfologie po vystavení vodě již po pouhých 72 hodinách. [21]

Dalším faktorem výběru kapalných absorbentů je snadnost jejich regenerace. Tento faktor je důležitý zejména při procesech, kde je nutnost tento absorbent recyklovat. Pro tento faktor se jeví nejlepší vodné roztoky aminů z důvodu své slabé bazicity. Po proběhnutí chemické

reakce dochází ke vzniku komplexní sloučeniny se slabými chemickými vazbami. Tyto vazby mohou být snadno rozbity prostým zahřátím roztoku a sníženým tlakem nad roztokem. [21]

2.4.3 Charakteristika membrány

V posledních deseti letech byly mikroporézní hydrofobní kontaktory široce testovány v oblasti separačních procesů. Zejména na poli absorpce plynů by měly nahradit stávající technologie. Jak lze vidět na Tabulka 3, kontaktor z dutých vláken může nabídnout mnohem větší aktivní povrch než ostatní konvenčně využívané absorpční technologie. Z této skutečnosti se usuzuje, že membránové kontaktory mají velký potenciál k tomu, aby se staly více účinné než konvenčně používané systémy. Zavedením technologie kontaktorů by mohlo dojít ke zmenšení strojů používaných k absorpci nebo stripování plynů o 63 – 65 %. Nevýhodou membránových kontaktorů je, že je nutno zajistit bezpečnost jejich použití. Velmi rizikový je průnik kapaliny do membrány kontaktoru, zejména při určitých procesech. [21]

Tabulka 3: Specifický povrch některých absorpčních technologii [21].

Technologie	**Specifický povrch [m^2/m^3]**
Volně disperzní kolona	1–10
Náplňová kolona	100–800
Mechanicky míchaná kolona	50–150
Membránový kontaktor	1500–3000

Pro použití v systému kapalina-plyn lze použít různé typy membrán, ať už symetrické pórovité z hydrofobního materiálu či asymetrické ultra tenké membrány. Oba případy musí být schopny separovat od sebe jednotlivé fáze. Typické membrány jsou vyrobeny z hydrofobního polymerního materiálu poskytujícího vysokou porozitu. Membránová tloušťka se pohybuje kolem 10-300 µm a velikost pórů se pohybuje v rozmezí 0,1-1 µm. Tabulka 4 ukazuje některé vlastnosti membrán využívaných v absorpčních systémech kapalina-plyn. [21]

Tabulka 4: Popis používaných membrán pro absorpci plynu [21].

Membrána	Vnitřní průměr [µm]	Vnější průměr [µm]	Velikost póru [µm]	Porozita [%]	Funkce
PS	200	400	0,05	-	Absorpce SO_2 v aq. roztoku NaOH, Na_2CO_3, Na_2SO_3 a $NaHCO_3$
PS	560	880	0,102	-	Absorpce H_2S v aq. roztoku NaOH
PES	460	850	-	-	Absorpce H_2S v aq. roztoku NaOH
PE	482	706	-	0,82	Absorpce CO_2 v roztoku MEA
PTFE	1000	1706	-	0,40	Absorpce CO_2 v roztoku MEA
PP	600	1000	0,265	0,79	Absorpce CO_2 v roztoku CORAL 20
PP	270	300	0,015	0,30	Absorpce CO_2 v aq. roztoku DEA a NaOH

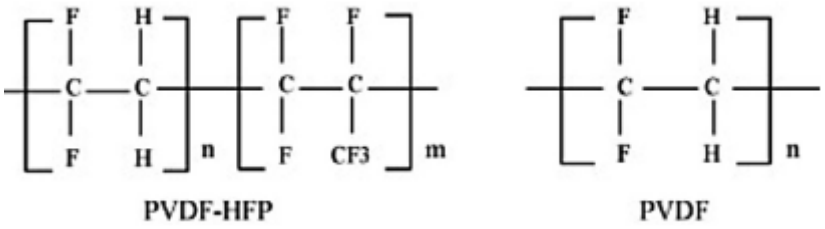
PP	344	442	0,02-0,2	>0,45	Absorpce CO_2 v roztoku PG, MEA a MDEA
PVDF	300	514	-	0,698	Absorpce CO_2 v čisté vodě
PVDF	607	907	0,04	-	Absorpce CO_2 a H_2S v aq. roztoku Na_2CO_3
PP	244	300	-	0,35	Absorpce CO_2 v roztoku MEA a AMP
PTFE	1000	2000	-	0,50	Absorpce CO_2 v roztoku MEA a AMP

2.4.4 Membránové materiály

Výběr membránového materiálu ovlivňuje jevy jako absorpce nebo chemická stabilita kontaktoru. Výběr materiálu není řízen jen jeho hydrofobitou a permeabilitou, ale také jeho tepelnou a chemickou odolností vzhledem k jeho budoucím okolním podmínkám. [21]

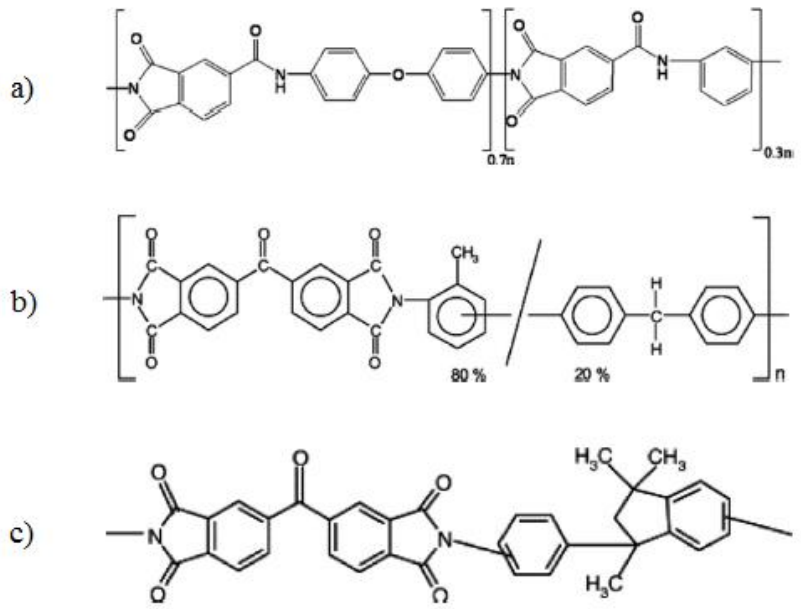
Mezi různými hydrofobními polymerními materiály jsou nejvíce populární při výrobě membrán PE, PP a PTFE. Jelikož PE, PP a PTFE nejsou rozpustné, nelze membrány připravovat klasickými způsoby, nýbrž jsou připravovány metodami termickými či metodou tažení. Tyto metody přípravy nedosahují takových porozit jako ostatní, proto nemůže být využit naplno potenciál velkého aktivního povrchu, jež je pro kontaktory typický a jejich výkonnost tím značně omezuje. Velkou odolností vůči smočení organickými roztoky oplývá membrána vytvořená z PTFE. Membrány z PTFE se zatím ukazují jako jediné schopné provozu za využití alkanolaminových roztoků jako absorbentů. [21]

Membrány vyrobené z fluorovaných polymerů mají excelentní chemickou a termickou odolnost, což je činí vhodnými k použití s většinou korozivních chemikálií a organických látek jako kyseliny, báze, oxidační činidla a halogeny. Mezi tyto patří například PTFE, PVDF či PVDF-HFP, jejichž strukturní zobrazuje Obrázek 9. [21]



Obrázek 9: Strukturní vzorec PVDF-HFP a PVDF.

Mezi nejnovější materiály pro přípravu membrán z dutých vláken patří například polymerni materiály na trhu nesoucí jména TORLON 4000T, Matrimid či BTDA-TDI/MDI co-polyimid P84. Jejich strukturní vzorce vyobrazuje Obrázek 10.



Obrázek 10: Strukturní vzorce nejnovějších materiálů používaných pro výrobu dutovláknových polymerních membrán: a) TORLON 4000T b) BTDA-TDI/MDI co-polyimid c) Matrimid.

Jako alternativu lze využívat i membrány z anorganických materiálů. Tyto materiály mají výhodu zejména ve své jak chemické, tak termické odolnosti. Za zmínku stojí také jejich výborné mechanické vlastnosti. Pro absorpci plynů je možno používat keramických materiálů. Problém je, že většina keramických materiálů je hydrofilních, což plyne z přítomnosti hydroxylových (–OH) skupin v materiálové struktuře. Jelikož je vyšší smáčivost vodou v této technologii považována za problém, takové membrány je nutno podrobit povrchové úpravě, která tuto vlastnost upraví. Ve vývoji se zatím z anorganických materiálů daří připravovat membrány na bázi Al_2O_3 a polymerního lepidla. [21]

2.4.5 Vlastnosti membrán

V tuto dobu je většina výzkumů na téma kontaktorů kapalina-plyn ve fázi laboratorního testování a testování dlouhodobé stability. Zatím největším problémem se jeví zanášení pórů. Proto bude při použití v praxi nutno provést filtraci fází před samotným absorpčním procesem. [21]

Chemická stabilita materiálu, ze kterého je membrána vyrobena, má významný dopad na dlouhodobou funkci kontaktoru. Jakákoliv reakce mezi absorbentem a plynem může mít dopad na membránu, konkrétně na její povrchovou strukturu. Výzkumy dokonce ukazují morfologické změny pórů na hydrofobní PP membráně již po 72 hodinovém vystavení vodě. [21]

Termická stabilita membrány je další důležitý parametr v případě absorpce plynů. Při vysokých teplotách materiál membrány bude degradovat a rozkládat se. Změna vlastností membrány bude záležet na teplotě skelného přechodu amorfního materiál a na teplotě tání u materiálů semikrystalických. Po překročení těchto teplot se budou dramaticky měnit vlastnosti membrány. Z tohoto hlediska se nejlépe jeví PTFE membrány, ty jsou svou teplotou skelného přechodu (cca 125 °C) schopny vydržet teploty, jež se budou pravděpodobně vyskytovat v praxi při čištění výfukových a odpadních plynů. V jejich prospěch také mluví jejich vysoká chemická stabilita. [21]

2.4.6 Výhody membránových kontaktorů plyn-kapalina ve srovnání s ostatními separačními metodami

V membránových kontaktorech plyn-kapalina separace je nejen kombinována s absorpčním procesem, ale zároveň oba procesy probíhají v jednom kompaktním zařízení. Membrána nabízí flexibilní, modulární, energeticky účinné zařízení s velkým specifickým povrchem. Absorpční proces může nabídnout vysokou selektivitu a velkou hnací sílu přenosu hmoty i za velmi nízkých koncentrací absorbované složky [24]. Proto je membránový kontaktor z dutých vláken schopný oddělovat kyselé plyny z proudu plynů s extrémními variacemi v jejich průtocích a koncentracích. Výsledkem je lehký a kompaktní přístroj. [21]

Do výzkumu přišly také tzv. husté membrány, kde dochází k difuzi složek přímo přes stěnu neporézní membrány. Husté membrány byly použity pro separaci kyselých plynů při relativně vysokém tlaku. Avšak jejich zavedení do praxe v oblasti separace plynů je stále daleko kvůli nízké permeabilitě a nízké separační selektivitě. S nízkou koncentrací se hnací síla separace snižuje a značná část hlavního plynu se ztrácí přímo v permeační stěně. Problém se navíc ještě zhorší při nutnosti separace kyselého plynu ze směsi. Membránové kontaktory plyn-kapalina dosahují vyšší selektivity a vyšší účinnosti vypírání i při velmi nízkých koncentracích bez žádné ztráty hlavního plynu. [21]

V membránovém kontaktoru plyn-kapalina jsou průtoky kapaliny a plynu nezávislé na rozdíl od konvenčních absorbérů. Proto je lehčí dosáhnout flexibilní operace bez strhávání plynu proudem, zanášení či pěnění. Díky velké specifické ploše lze dosáhnout vysoké účinnosti již při nižších průtocích ve srovnání s konvenčními zařízeními. Specifická plocha je velmi vysoká, známá a konstantní, což vede k lehčí predikci účinnosti děje. Tato predikce bude mnohem jednodušší než například u náplňových kolon, kde je sice poměr povrchu na objem náplně znám, ale určit specifický povrch již není tak jednoduché. Také zvyšování kapacity je jednodušší. Kapacitu pohlceného/separovaného plynu lze jednoduše zvětšit přidáním dalšího membránového modulu. Operace zvyšování kapacity je většinou lineárního charakteru. Obecně, úspěšné použití dutovláknových membránových kontaktorů záleží na zvoleném systému plyn-kapalina, vlastnostech membrány a operačních podmínkách. [21]

Přímé srovnání membránového kontaktoru a náplňové kolony bylo popsáno v práci deMontignyho a spol. [25]. Práce dokázala, že změny podmínek (průtoky fází, koncentrace medií) ovlivnily absorpční proces u obou přístrojů stejným způsobem. Přestup hmoty byl však u membránového kontaktoru asi 4x vyšší než u náplňové kolony s náplní Sulzer DX. Bylo hodnoceno, že kontaktory tvořené svazkem dutých polymerních vláken mají potenciál v budoucnu nahradit náplňové kolony. [21]

Obrázek 11: Laboratorní náplň Sulzer DX [23].

Použití dutovláknových membránových kontaktorů pro absorpci kyselých plynů nabízí několik ekonomických výhod oproti konvenčně využívaným technikám, absorpční náplňové kolony nevyjímaje. Mezi tyto výhody patří nízké pořizovací náklady, použití slabších čerpadel bez nutnosti stavebně uzpůsobovat místo použití díky kompaktnosti technologie. Bohužel detailní ekonomické srovnání kontaktorů a náplňových kolon zatím nikdo pravděpodobně neprovedl. [21]

2.4.7 Nevýhody membránových kontaktorů plyn-kapalina

Ačkoliv membránové kontaktory plyn-kapalina mohou nabídnout mnoho výhod nad konvenčními systémy plynové absorpce, shledáváme se s několika nevýhodami a technickými překážkami. Aby bylo možno tuto technologii absorpce kyselých plynů řádně ohodnotit, bude třeba tyto problémy vyřešit. Přítomnost membrány samotné přidává další odpor vůči prostupu hmoty, k čemuž například v absorpčních kolonách nedochází. Odpor může negativně ovlivnit celkový proces prostupu hmoty a také selektivitu procesu. Odpor membrány lze snížit zužováním membránové stěny nebo zvyšováním její povrchové porozity.

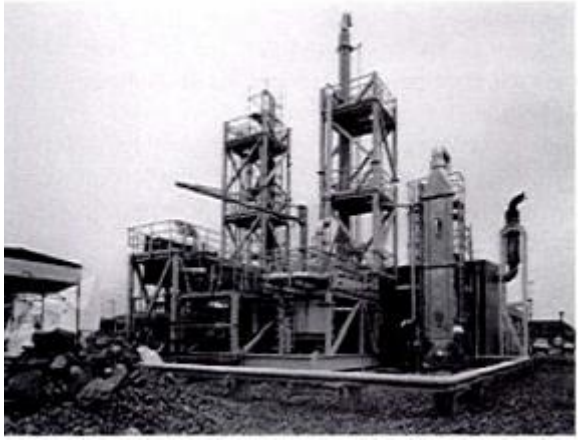
Hodně výzkumných skupin se zabývalo vlivem smočení pórů absorbentem na celkový proces přenosu hmoty. Výzkum soustředící se přímo na absorpci CO_2 ukázal, že snížení účinnosti přenosu hmoty může klesnout až o 20 %, a to již při 5% smočení pórů [26]. Smáčení pórů se stalo velmi obávaným jevem, který může vyústit až v důsledek ekonomické nevýhodnosti technologie.

Obecně jsou kontaktory plyn-kapalina realizovány jako paralelně zařazené moduly z dutých vláknových membrán v prostoru zaplněném absorpčním roztokem. Zařízení vypadá podobně jako výměníky tepla. Nestejnoměrné rozdělení vláken v prostoru může vést k rozdělování toků absorpčního roztoku a vzniku bublin což se projeví snížením účinnosti. Kvůli těmto skutečnostem nejenže se u kontaktorové technologie musí řešit chemie a struktura membrány a roztoku, nýbrž také celé uspořádání zařízení a vyladění toků uvnitř.

Také vyladění ostatních podmínek není jednoduchá záležitost. Zejména teplota a tlak fází velmi ovlivňují absorpční děj. Tendencí je, aby tlak kapaliny byl vyšší než tlak plynu ve vlákně. Pokud by byl tlak ve vlákně vyšší než tlak kapaliny, došlo by ke vzniku bublin a tím ke ztrátě plynu do obvodu kapaliny a snížení účinnosti zařízení. Při nadměrně vysokém tlaku kapaliny zase dojde k velkému smočení pórů a tím opět ke snížení účinnosti zařízení. Vyšší teplota kapalné fáze může při použití chemisorpce způsobit zrychlení reakce, může však zase způsobit snížení povrchového napětí kapaliny a tím přispět ke smáčivosti pórů membrány. Zvýšením průtoku plynu ve vlákně dojde ke snížení času jeho pobytu na fázovém rozhraní a tím menší šanci k jeho absorpci. Naopak zvýšením průtoku kapalné fáze okolo vláken dojde ke snížení rizika nízkého gradientu koncentrací látky v obou fázích či úplného nasycení absorbentu. Také při vyšších průtocích dochází k narušování laminární struktury toku a tím k zvyšování prostupu hmoty. Optimalizace procesu tohoto zařízení zkrátka není jednoduchá.

2.4.8 Momentální status a výhledy do budoucna kontaktorové technologie

Ačkoliv dutovláknové membránové kontaktory byly v poslední době dosti omílaným tématem a dokonce některé výzkumy dosáhly pozoruhodných výsledků, většina výzkumů je ve stádiu laboratorního testování. Jak bylo uvedeno výše, většina výzkumů se zaměřuje na smáčení membrán v závislosti na materiálech a použitém absorbentu. Vhodná volba systému absorbentu a materiálu membrány by mohla vyřešit problém s udržitelností funkce kontaktoru dlouhodobě. Až bude zvládnuta dlouhodobá funkčnost, bude možno kontaktory použít v průmyslu. Nyní jsou v praxi testovány první piloty a zatím fungují, ale jejich dlouhodobá spolehlivost v průmyslu se teprve ukáže.



Obrázek 12: Testovací jednotka Kvaemer v Norsku [27].

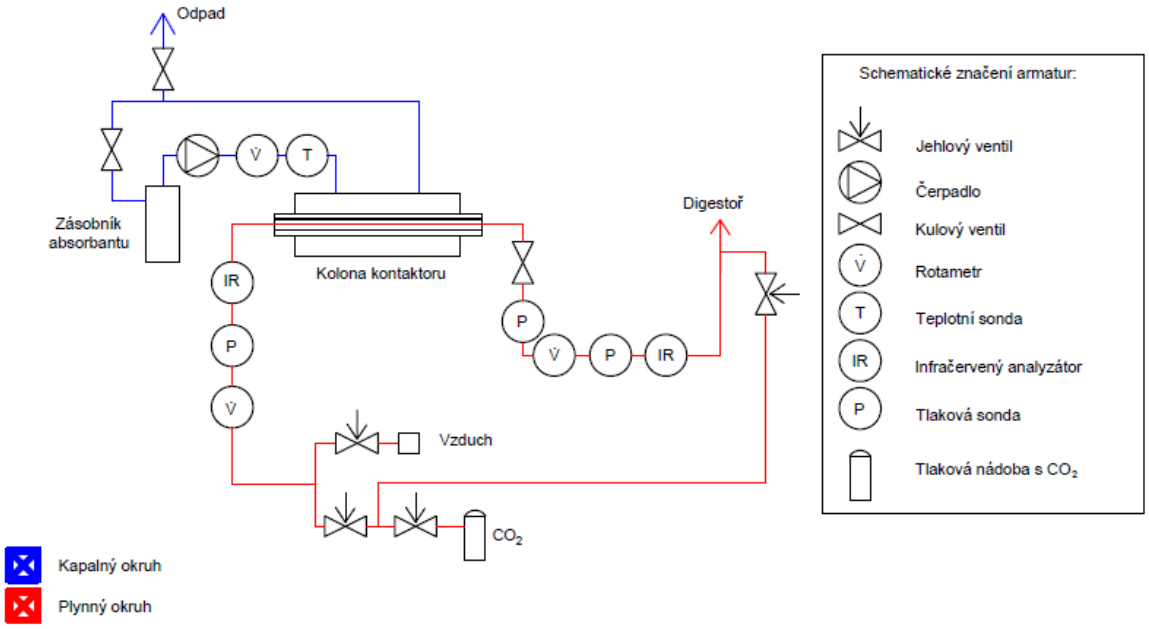
Norská společnost Kvaerner Oil & Gas, Sandefjord ve spolupráci s Americkou MIT vyvinula testovací zařízení pro odstraňování plynných pollutantů na bázi membránového kontaktoru. První velké testovací zařízení je situováno ve Skotsku. Membránový kontaktor je zde plněn zemním plynem, ze kterého je kapalným aminem (MDEA) odstaňován H_2S a CO_2. Tento kontaktor běží pod tlakem 88 bar, při průtoku plynu 5000 Nm^3/h a průtoku kapaliny 5 m^3/h. Systém je nastaven tak, aby udržoval na obou stranách membrány stejný tlak. Koncentrace CO_2 se zde snižuje průměrně o 6 – 3,5 %. Toto zařízení bylo o 65 % menší a o 70 – 75 % lehčí než konvenčně využívané linky pro čistění zemního plynu. Další testovací zařízení, ukazující Obrázek 12, je používáno k separování CO_2 z výfukového plynu ze spalovacího motoru (520 kW) v Norsku. Zde průtok plynné složky dosahuje hodnot 2610 kg/h, účinnost procesu odstranění CO_2 z plynu je až 85 %. Tyto stroje jsou v literatuře nazývány Kvaernery, podle jejich mateřské společnosti, a jsou nyní ve fázi komercializace. [27, 28]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Popis experimentálního zařízení

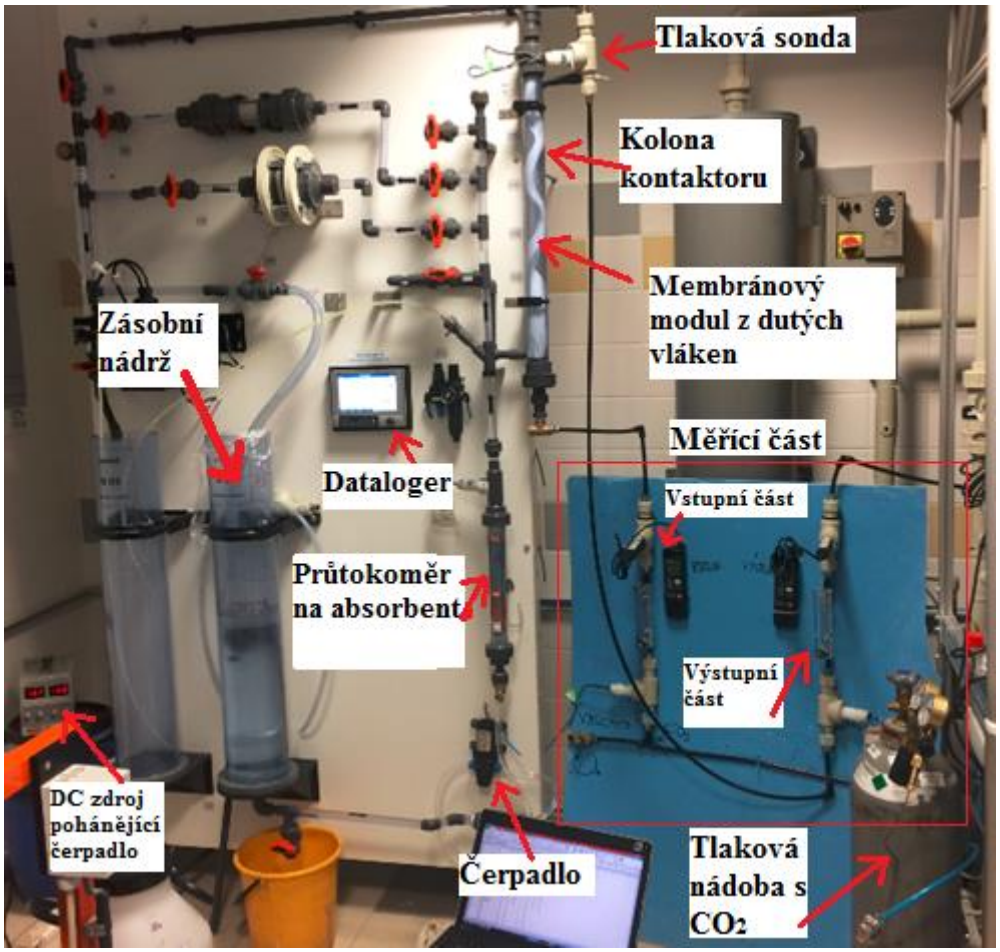
Jedním z cílů této diplomové práce byla konstrukce experimentálního zařízení. Při stavbě tohoto zařízení bylo využito některých stávajících zařízení, která jsou již v laboratoři delší dobu využívána. Prakticky byla pouze přidána do trubkového systému nová větev obsahující kontaktor.

Experimentální zařízení sestává ze dvou vzájemně nezávislých okruhů – kapalného a plynného. Schéma zařízení (Obrázek 13) a reálná fotografie (Obrázek 14) zařízení jsou uvedeny níže:



Obrázek 13: Schéma experimentálního zařízení.

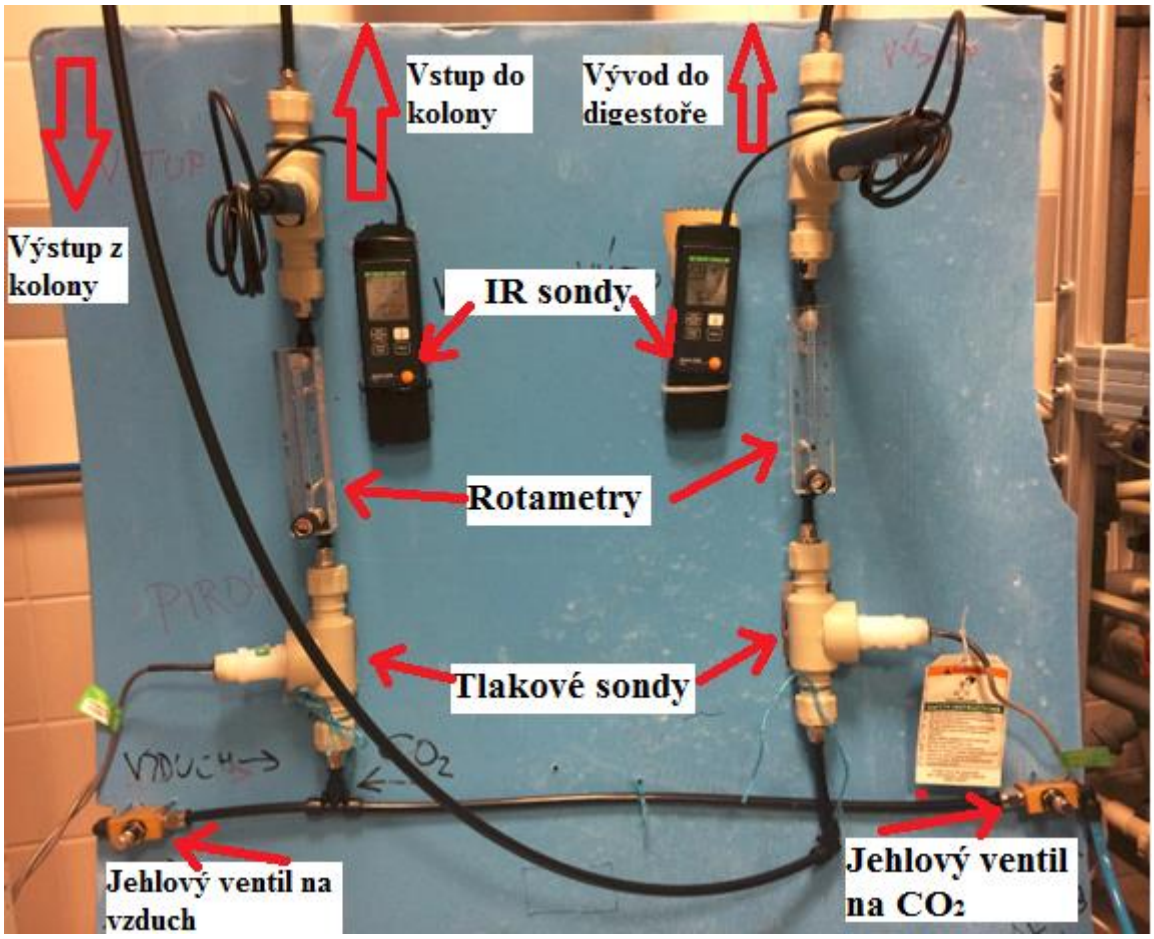
Kapalný okruh zařízení je poměrně jednoduchý. Celý okruh je realizován pomocí klasického PVC lepeného potrubí. Absorpční roztok je uložen v zásobníku o objemu 15 litrů. Roztok je možno vést přímo do odpadu, ale i recirkulovat do zásobní nádoby. Za zásobníkem je zařazeno membránové, vzduchem poháněné čerpadlo. Toto čerpadlo je svým mechanismem vhodné pro čerpání hrubých částicových směsí, avšak má nevýhodu ve své pulzaci. Tato pulzace toku má velký vliv na udržení tlakové rovnováhy na mezifázovém rozhraní v kontaktoru. Za čerpadlem je zasazen elektromagnetický rotametr a teploměr s výstupem do datalogeru. Kolona kontaktoru je srcem celého zařízení, její nákres a reálnou fotografii vyobrazuje Obrázek 16. Inspirací pro kontaktorovou kolonu se stal klasický design tepelného výměníku typu trubka v trubce se souproudým uspořádáním. Po průchodu vertikálně umístěnou kolonou pokračuje kapalná fáze zpátky do zásobníku.



Obrázek 14: Fotografie celého experimentálního zařízení

Plynný okruh zařízení je již o poznání členitější. Okruh je realizován pomocí rychlospojek a hadic značky Parker Legris. Firma Legris se zaměřuje zejména na spojování pneumatických a hydraulických průmyslových systémů. Dále bude plynný okruh rozebrán a popsán dle schématu postupně ve směru průchodu plynu systémem.

Zdrojem směsi plynů je tlaková nádoba oxidu uhličitého (více popsán v kapitole 3.2.3) a přívod vzduchu, přímo z okruhu stlačeného vzduchu z laboratoře. Oxid uhličitý se se vzdušnou směsí mísí v první trojcestné Legris rychlospojce. Průtok (tlak) oxidu uhličitého i vzduchu lze regulovat jehlovými ventily a zapojením bypassové větve oxidu uhličitého (z důvodu možnosti jemnějšího ladění koncentrace směsi). Po smísení finální směsi oxidu uhličitého a ostatních plynů je směs vedena do vstupní měřící části systému. Tato vstupní měřící část se skládá z plováčkového rotametru, tlakoměru a IR analyzátoru koncentrace oxidu uhličitého. Poté plyn putuje do samotného membránového modulu, vedoucím středem kontaktorové kolony.



Obrázek 15: Fotografie vstupní a výstupní měřící části experimentálního zařízení.

Kontaktorová kolona je srdcem celého zařízení (viz Obrázek 16 a Obrázek 17). Jde o vertikální trubku osazenou celkem čtyřmi otvory. Dva uhlopříčně orientované na bocích trubky slouží jako vtok a výtok kapalného absorbentu. Další dva otvory situované na opačných stranách kolony slouží jako úchyt membránového modulu. Těsnost celé aparatury je zajištěna množstvím gumových O-kroužků a použitím teflonové těsnící pásky. Zde dochází k absorpci oxidu uhličitého do kapalné fáze, čili ochuzení toku plynu. Po průchodu plynu kolonou se plyn dostává do další, nyní výstupové měřící části systému, která je shodná s již výše popsanou vstupní měřící částí. Po průchodu měřící částí plyn putuje do digestoře umístěné v laboratoři. Dva nákresy a jednu reálnou fotku kontaktorové kolony lze vidět na následujících obrázcích:

Obrázek 16: Nákres kontaktorové kolony, pohled z perspektivy.

Obrázek 17: Nákres a reálná fotografie kontaktorové kolony, boční pohled.

3.1.1 Čerpadlo

Jako čerpadlo bylo použito mikro-diafragmové vysokotlaké čerpadlo čínské výroby ZHIYANG. Toto čerpadlo poháněno 60W elektromotorem dosahuje maximálních průtoků 5 l/min a tlaku 0,8 MPa (maximální výtlačná výška 80 m) [34]

3.1.2 Zdroj stejnosměrného proudu – napájení čerpadla

Pro napájení čerpadla byl použit laboratorní zdroj MASTECH HY3005D. Jeho výstupní napěti bylo navoleno na hodnotu 12,0 V a výstupní proud na 1,84 A.

Obrázek 18: Použité mikro-diafragmové vysokotlaké čerpadlo (vlevo) [34] a laboratorní zdroj stejnosměrného proudu (vpravo).

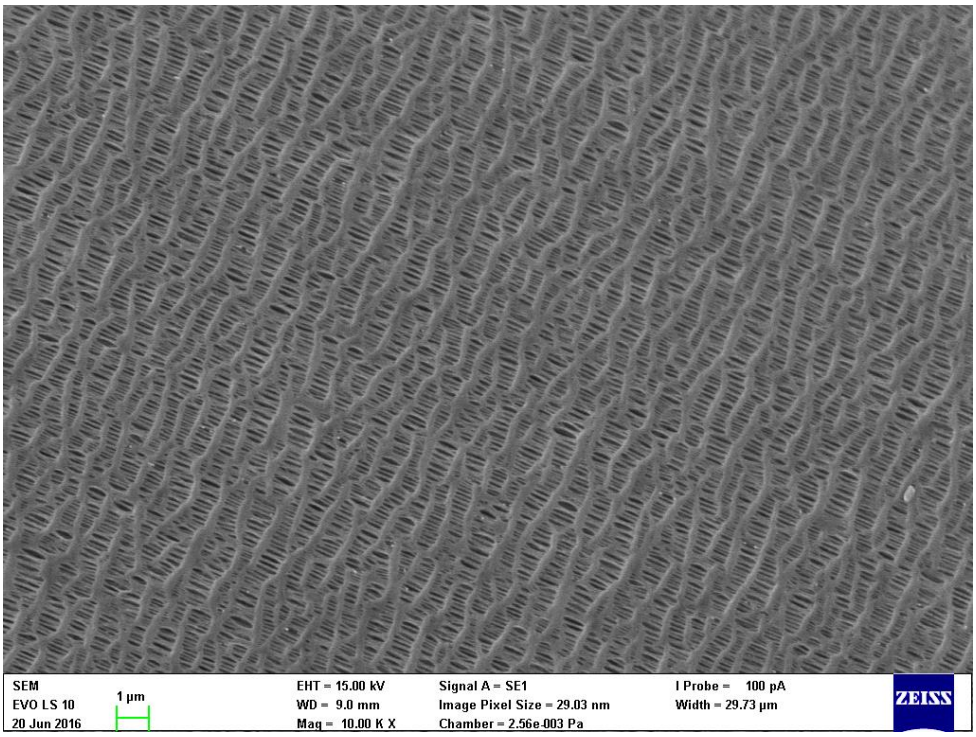
3.1.3 Modul dutých vláken

Použitý modul dutých vláken nebyl primárně určen k použití na kontaktoru, nýbrž na filtraci odpadních vod. Jedná se o svazek dutých, porézních polypropylenových vláken s hydrofobní povrchovou úpravou od firmy Zena Membranes [35]. Obrázek 20 zobrazuje strukturu vnější stěny používaného dutého porézního polypropylenového vlákna. Parametry použitého modulu dutých polypropylenových porézních vláken (dodané výrobcem) jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka 5: Parametry použitého membránového modulu.

Průměr vlákna	0,6 µm
Povrchová úprava	hydrofobní
Specifický povrch	0,4 m^2
Počet vláken	300

Obrázek 19: Modul dutých polypropylenových vláken použitý k měření.



Obrázek 20: Snímek vnější stěny dutého PP vlákna pořízená pomocí elektronové rastrovací mikroskopie.

3.1.4 Tlakové sondy – Signet 2450

K měření tlaků v plynném okruhu byly použity tři tlakové sondy Signet 2450 od americké firmy GF Piping Systems. Tělo tlakového senzoru Signet 2450 je z materiálu PVDF a keramické diafragmy. Použitím těchto materiálů bylo docíleno nejlepší kompatibility s korozivními látkami. Zabudovaná kompenzace teploty zaručuje vysokou přesnost měření při širokých výkyvech teplot. Technické specifikace jsou shrnuty v následující tabulce [32]:

Tabulka 6: Technické parametry tlakové sondy Signet 2450 [32].

Měřitelné rozmezí	0–17 bar
Přesnost měření při T = 25°C	±1 % z 3,4 bar
Rozlišení měření	0,01 bar
Okolní teplota při měření	-15–85 °C
Jednotky měření	bar
Okolní vlhkost při měření	0–95 %

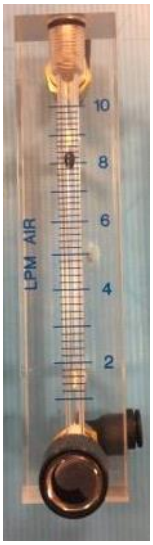
Obrázek 21: Tlaková sonda Signet 2450 [55].

3.1.5 Infračervený analyzátor oxidu uhličitého - Testo 535

Pro měření obsahu oxidu uhličitého ve směsi plynů byly použity dvě shodné sondy, s označením Testo 535. Tyto sondy fungují na principu absorpce infračerveného záření s kalibrací dle normy DIN EN ISO 9001:2008. Technická specifikace sond je v následující tabulce [30]:

Tabulka 7: Technické parametry infračervené sondy Testo 535[30].

Měřitelné rozmezí	0–9,999 ppm / 0–0,999 obj.%
Přesnost měření při T = 23°C	(0–5000) ± (75 ppm + 3 % of m.v.) (5000–9999) ± (150 ppm + 5 % of m.v.)
Rozlišení měření	1 ppm / 1 obj.%
Okolní teplota při měření	0–50 °C
Jednotky měření	ppm / obj.%
Okolní vlhkost při měření	0–99 %



Obrázek 22: Infračervený analyzátor CO_2 – Testo 535 (vlevo) [30] a rotametr OMEGA FL-2040 (vpravo) [36].

3.1.6 Rotametry

Byly použity dva shodné plovákové rotametry značky OMEGA, série FL-2040. Tato série je vybavena stupnicí o rozmezí 0 – 10 Nl/min vzduchu. Garantovaná přesnost měření ± 3 %. Obrázek 22 zobrazuje reálnou fotografii rotametru. [36]

3.2 Použité chemikálie

3.2.1 Voda

Voda používaná k experimentům byla zpracovávána metodou reverzní osmózy. Jednotka je od firmy Aqua Osmotic a je vybavena měřákem vodivosti produkované vody. Hodnota měření se pohybuje okolo hodnoty 0,06 $\mu S/cm^2$.

Obrázek 23: Jednotka reverzní osmózy Aqua Osmotic.

3.2.2 Hydroxid sodný

Hydroxid sodný je silně alkalická anorganická sloučenina. Dodává se ve formě malých bezbarvých granulí a je silně hygroskopický. S oxidem uhličitým reaguje za vzniku uhličitanu sodného a vody viz následující rovnice [31]:

$$CO_2 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O\,. \tag{28}$$

Jeho ředění vodou z reverzní osmotické jednotky na vodný roztok je silně exotermní, proto byl pro použití při měření napřed připraven 50% (hm. %) roztok do zásobní nádoby, odkud byla odebírána vždy potřebná část na další rozředění, jež byla použita jako absorbent v kapalném okruhu zařízení. Koncentrace roztoku byla zvolena s ohledem na jeho velký nadbytek vzhledem k oxidu uhličitému. Tím bylo docíleno toho jejich reakce (reakce druhého řádu) bylo možno převézt na reakci pseudoprvního řádu.

Hydroxid sodný používaný v této diplomové práci pochází z firmy PENTA s.r.o. s deklarovanou čistotou min. 98 % [31].

3.2.3 Oxid uhličitý

Oxid uhličitý je bezbarvý, nejedovatý a nehořlavý plyn. V dnešní době je považován za nejzásadnější skleníkový plyn.

Oxid uhličitý použitý v této diplomové práci byl potravinářské čistoty (> 99%) od firmy SIAD dodávaný v tlakové nádobě [33].

3.3 Experiment

3.3.1 Základní myšlenka experimentu

Jeden z cílů této diplomové práce je zaměřen na prověření efektivity prostupu hmoty z plynné do kapalné fáze na již výše popsaném laboratorním membránovém kontaktoru. Celá myšlenka tkví v látkové bilanci procesu. Zjednodušeně řečeno, při experimentu bylo odečítáno molární množství oxidu uhličitého na výstupu od molárního množství oxidu uhličitého na vstupu. Aby se dalo s tímto výpočtem pracovat, bylo nutné oba toky plynů přepočítat dle jejich aktuálních podmínek – tlaku, průtoku a koncentrace. K zjištění těchto podmínek byly do systému zapojeny měřící sondy, které byly již popsány výše. Také bylo pracováno s několika předpoklady:

- Veškerý úbytek oxidu uhličitého v proudu plynu byl způsoben absorpcí do kapalné fáze a to na fázovém rozhraní membránového kontaktoru.
- Aparatura je dokonale utěsněná.
- Teplota plynu v okruhu je konstantní a shodná s teplotou kapalné fáze.
- Veškerý oxid uhličitý, ať už ve formě absorbované nebo zreagované, pochází z plynné větve experimentálního zařízení.
- Veškerý úbytek plynné fáze je způsoben pouze absorpcí CO_2, ostatní plyny ve směsi se považují za inertní.

3.3.2 Postup měření

1. Zásobní nádoba byla naplněna absorbentem - vodným roztokem hydroxidu sodného nebo čistou vodou z jednotky reverzní osmózy.
2. Bylo spuštěno čerpadlo, nastaven zvolený průtok kapalné fáze a zaplněna kolona. Čerpadlo bylo poté vypnuto.
3. Na jehlovém ventilu, zasazeném ve větvi se stlačeným vzduchem, byl nastaven potřebný průtok (tlak) plynné fáze, aby nedocházelo ke vzniku bublin v koloně.
4. Jehlovým ventilem, zasazeným ve větvi s tlakovou nádobou s CO_2, byla nastavena požadovaná koncentrace oxidu uhličitého ve směsi plynů vcházející do membránového kontaktoru.
5. Byl vyměněn absorbent za čerstvý, protože během ladění koncentrace CO_2 v proudu plynu již mohlo z části dojít k jeho nasycení (zejména u čisté vody).
6. Bylo znovu zapnuto čerpadlo.
7. Přístroj byl ponechán v chodu, dokud se neustálily měřené hodnoty – asi minuta)
8. Poté byly v určitých časových intervalech zapisovány hodnoty tlaků, koncentrace CO_2 a průtoky v plynné větvi. Dále byla zapisována teplota a průtok kapalné fáze.
9. V experimentu se pokračovalo po dobu 60 minut při použití vody, po 90 minut při použití roztoku hydroxidu.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Použití vody z jednotky reverzní osmózy jako absorbentu

První řada experimentů spočívala v sorpci oxidu uhličitého do vody pocházející z reverzní osmotické jednotky bez použití jakýchkoliv chemikálií.

Na každý pokus bylo použito 10 l čerstvé vody o teplotě 20 °C (teplota nepatrně během experimentu rostla, ne však více jak o 2 °C) a experiment byl prováděn po dobu 60 minut. Průtok kapalné fáze byl nastaven na hodnotu (300 ± 20) l/h. Průtok plynné směsi byl nastaven na 1,9 l/min s objemovou koncentrací oxidu uhličitého (7000 ± 200) ppm (koncentrace během testu kolísala z důvodu ředěním tlakovým vzduchem z oběhu laboratoře, ve kterém kolísal tlak). Parametry shodné po celou dobu měření jsou uvedeny v následující tabulce:

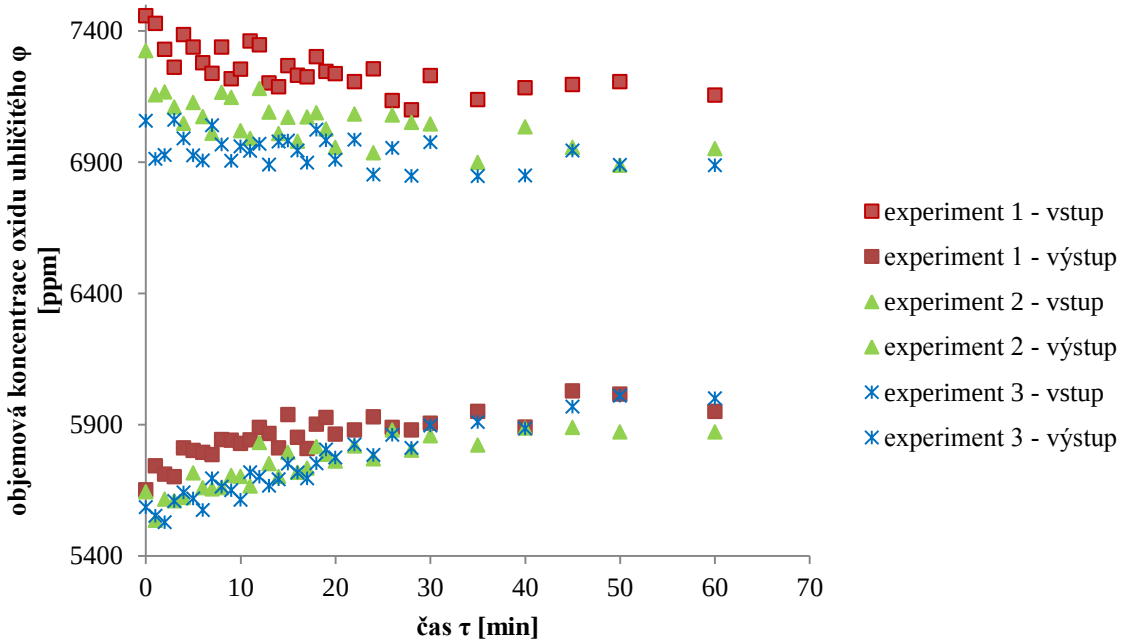
Tabulka 8: Nastavené parametry měření při použití čisté vody jako absorbentu.

parametr	hodnota	jednotka
přetlak na vstupu	0,04	bar
průtok plynu na vstupu	1,9	l/min
počáteční nastavená koncentrace CO_2 na vstupu	7000	ppm
přetlak za kolonou	0,03	bar
přetlak na výstupu	0,01	bar
průtok plynu na výstupu	1,6	l/min
průtok absorbentu	300 ± 20	l/hod
objem absorbentu	10	l
typ absorbentu	voda	
specifický povrch vláken	0,4 m^2	

Docházelo k postupnému sycení vody oxidem uhličitým až do bodu, kdy bylo dosaženo rovnováhy. Stejné množství oxidu uhličitého, které bylo absorbováno na modulu kontaktoru bylo desorbováno ve formě bublin v zásobní nádrži, do níž absorbent recirkuloval. Sondou byla změřena koncentrace oxidu uhličitého nad hladinou v zásobní nádobě a ta byla opravdu zvýšená na hodnotu oscilující okolo 3285 ppm, kdežto volně v laboratoři sonda měří kolem 900 ppm. Tento test byl proveden pouze orientačně, místo měření bylo pouze improvizovaně uzavřené. Vznikající bubliny a měření v zásobní nádrži je možno pozorovat na následujících obrázcích:

Obrázek 24: Bubliny oxidu uhličitého desorbujícího z absorbentu v zásobní nádobě při dosažení rovnováhy absorpčního procesu a přibližné měření jeho koncentrace v zásobní nádobě.

Následující graf (Obrázek 25) znázorňuje naměřené dvojice (vstup a výstup) objemových koncentrací při určitých časech. Dvojice patřící k sobě jsou znázorněny stejnou barvou a značkou. Vstupní koncentrace je vždy vyšší. Tato naměřená data jsou dále využívána k výpočtům látkových bilancí.



Obrázek 25: Naměřené objemové koncentrace CO_2 v proudech plynů v určitých časech.

Pozn. Proudy plynů je myšlen proud plynu na vstupu a výstupu. Kvůli kolísání tlaku stlačeného vzduchu v laboratorním okruhu nebylo možno navolit konstantní koncentraci CO_2, proto jsou data vždy vynesena ve dvojicích (vstup/výstup).

4.1.1 Látková bilance absorpčního procesu

Množství absorbovaného oxidu uhličitého bylo zjištěno využitím zabudovaných rotametrů, tlakových a infračervených sond. Jelikož se plyn nenacházel pod vysokými tlaky, nýbrž téměř pod tlakem atmosférickým, byla k výpočtu využita klasická stavová rovnice pro ideální plyn:

$$p_{CO_2}V = n\mathrm{R}T,$$
$$n = \frac{p_{CO_2}V}{\mathrm{R}T}, \tag{29}$$

kde p_{CO2} je statický tlak na místě měření – parciální tlak CO_2 [Pa],

V je objem plynu [m^3],

T je termodynamická teplota [K],

R je molární plynová konstanta [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$],

N je látkové množství [mol].

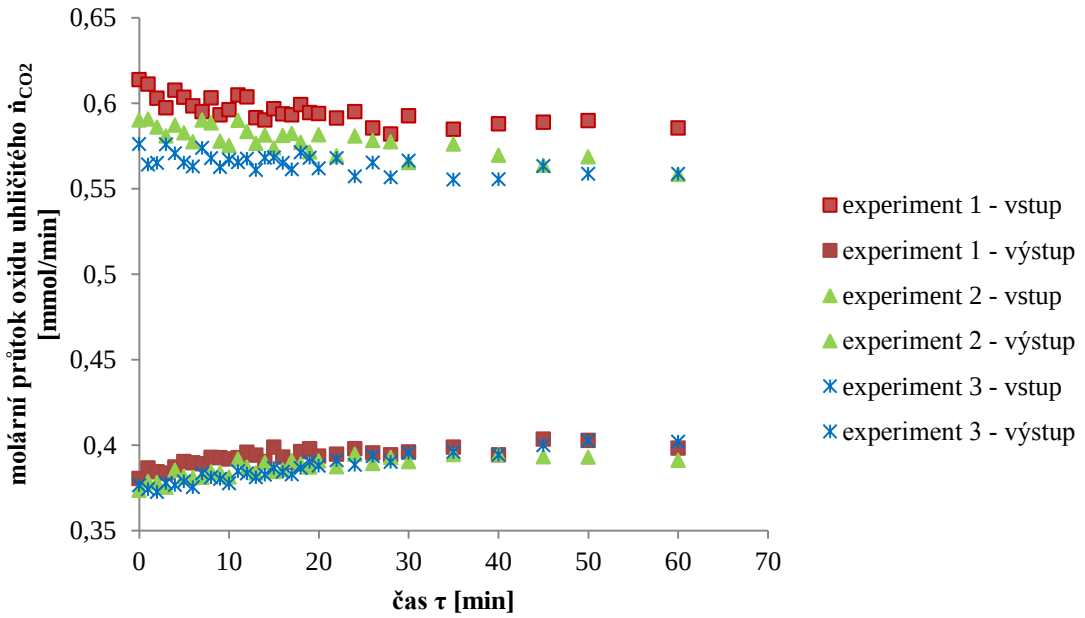
V našem případě bylo místo objemu plynu dosazován jeho objemový průtok, proto výsledek nebylo látkové množství, nýbrž molární průtok:

$$\dot{n} = \frac{p_{CO_2}\dot{V}}{\mathrm{R}T}, \tag{30}$$

kde $\dot{n}$ je molární průtok [mol/min],

$\dot{V}$ je objemový průtok plynu.

Na následujícím grafu (Obrázek 26) lze vidět již přepočítané hodnoty objemových procent oxidu uhličitého na jeho molární proudění v závislosti na čase experimentu:



Obrázek 26: Vypočítané molárních průtoky CO_2 v proudech plynů v určitých časech.

Z grafu výše lze pozorovat opět data srovnaná po dvojicích (vstup/výstup), nyní však přepočítané na molární průtok CO_2 v sobě obsažených.

4.1.2 Výpočet účinnosti absorpčního procesu

Účinnost procesu byla spočítána následujícím vztahem:

$$\eta = \frac{\Delta \dot{n}_{CO2}}{\dot{n}_{CO2\,IN}} \cdot 100\% = \frac{\left(\dot{n}_{CO2\,IN} - \dot{n}_{CO2\,OUT}\right)}{\dot{n}_{CO2\,IN}} \cdot 100\% \tag{31}$$

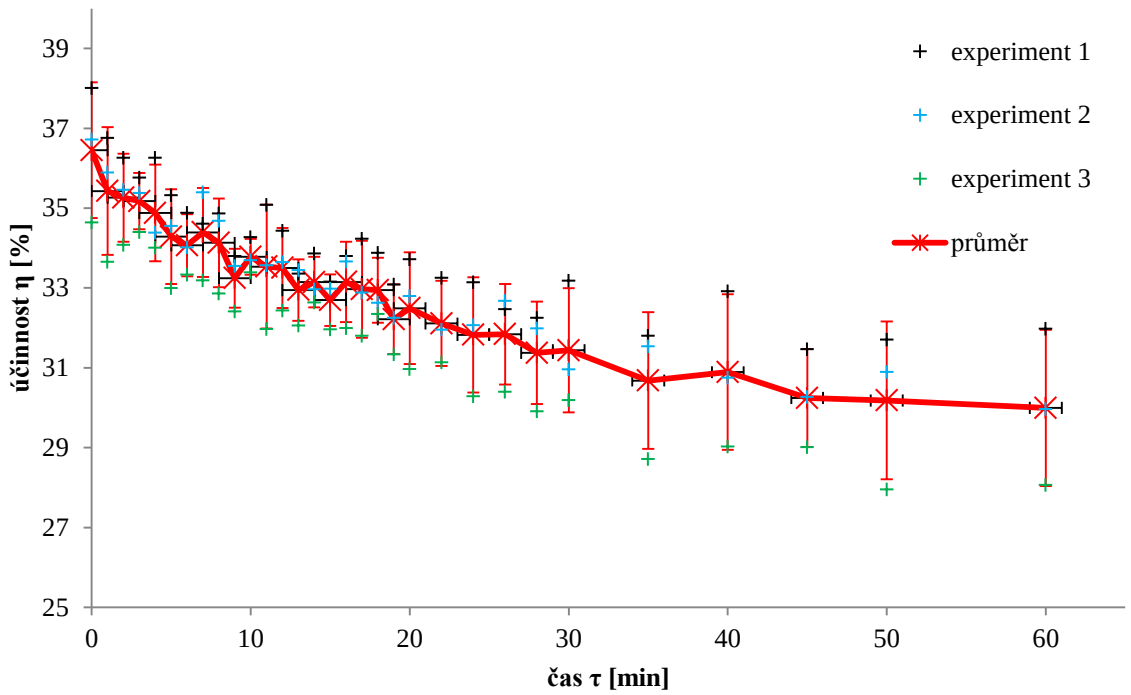
kde η je účinnost procesu [%],

$\Delta \dot{n}_{CO2}$ je rozdíl molárních průtoků CO_2 na vstupu a výstupu membránové kolony [mmol/min],

$\dot{n}_{CO2\,IN}$ je molární průtok CO_2 na vstupu do membránové kolony [mmol/min],

$\dot{n}_{CO2\,OUT}$ je molární průtok CO_2 na výstupu z membránové kolony [mmol/min].

Vypočtené hodnoty účinnosti odstraňování oxidu uhličitého z proudu plynů a jejich průměr jsou zakresleny v následujícím grafu (Obrázek 27). Z jednotlivých hodnot účinností všech experimentů byly v softwaru MS Excel spočteny směrodatné odchylky a ty následně vyneseny v grafu jako chybové úsečky hodnoty průměrné:



Obrázek 27: Vypočtené účinnosti odstraňování CO_2 z proudu plynů do vody při určitých časech.

Jak je možno vidět z grafu výše, účinnost experimentálního zařízení při nastavených parametrech uvedených v tabulce (Tabulka 8) po čas experimentu klesá. Děj začíná na účinnosti kolem 35 % a nadále klesá až do ustálených 30 % účinnosti odstranění CO_2 z proudu plynů. Tento pokles by mohl být způsoben nasycením vody oxidem uhličitým a tím dosažením absorpční rovnováhy. Jelikož systém nebyl uzavřen, byla různá rovnováha

v koloně kontaktoru a v zásobní nádrži, kde absorbent delší dobu setrvával. Rozdíl v rozpustnostech CO_2 za podmínek u modulu vláken a v zásobní nádrži se pravděpodobně projevil desorpcí ve formě bublin v zásobní nádrži, které zobrazuje Obrázek 24. Proto nedošlo k snížení účinnosti na hodnotu blížící se nule, nýbrž zůstala oscilující okolo hodnoty 30 %, alespoň po dobu testování.

4.1.3 Výpočet rychlosti absorpčního děje – koeficient prostupu hmoty

Při výpočtu koeficientu prostupu hmoty bylo vycházeno z rovnice (11). Matematickou úpravou ji upravíme do následujícího tvaru:

$$K_{gC} = \frac{\dot{n}_{CO2}}{A \cdot \left(C_{CO2g} - C_{CO2l}\right)} = \frac{\left[\mathrm{mol \cdot s^{-1}}\right]}{\left[\mathrm{m^2}\right] \cdot \left[\mathrm{mol \cdot m^{-3}}\right]} = \left[\mathrm{m \cdot s^{-1}}\right], \tag{32}$$

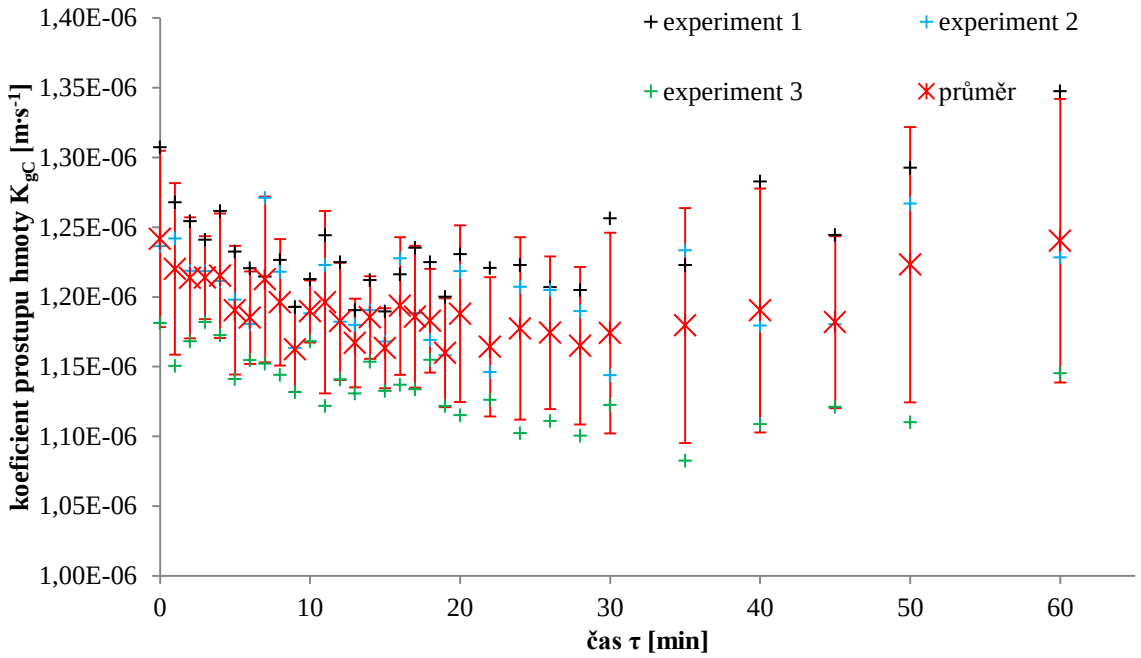
kde A je specifický povrch kontaktoru [m^2],

ṅ je molární průtok CO_2 přes fázové rozhraní [mol/s],

C_{CO2g} je molární koncentrace oxidu uhličitého v plynu [mol/m^3],

C_{CO2l} je molární koncentrace oxidu uhličitého v kapalině [mol/m^3].

Vypočítané koeficienty prostupu hmoty v určitých časech experimentu byly zaznačeny do následujícího grafu (Obrázek 28). Z jednotlivých hodnot koeficientů prostupu hmoty všech experimentů byly v softwaru MS Excel spočteny směrodatné odchylky a ty následně vyneseny v grafu jako chybové úsečky průměrné hodnoty:



Obrázek 28: Vypočtené koeficienty prostupu hmoty CO_2 z proudu plynů do vody při určitých časech.

Jak je vidět z grafu koeficient prostupu oxidu uhličitého do vody se pohybuje v rozmezí $K_{gC} = (1{,}190 \pm 0{,}053) \cdot 10^{-6}$ m·s^{-1}.

4.2 Použití 1% vodného roztoku NaOH jako absorbentu

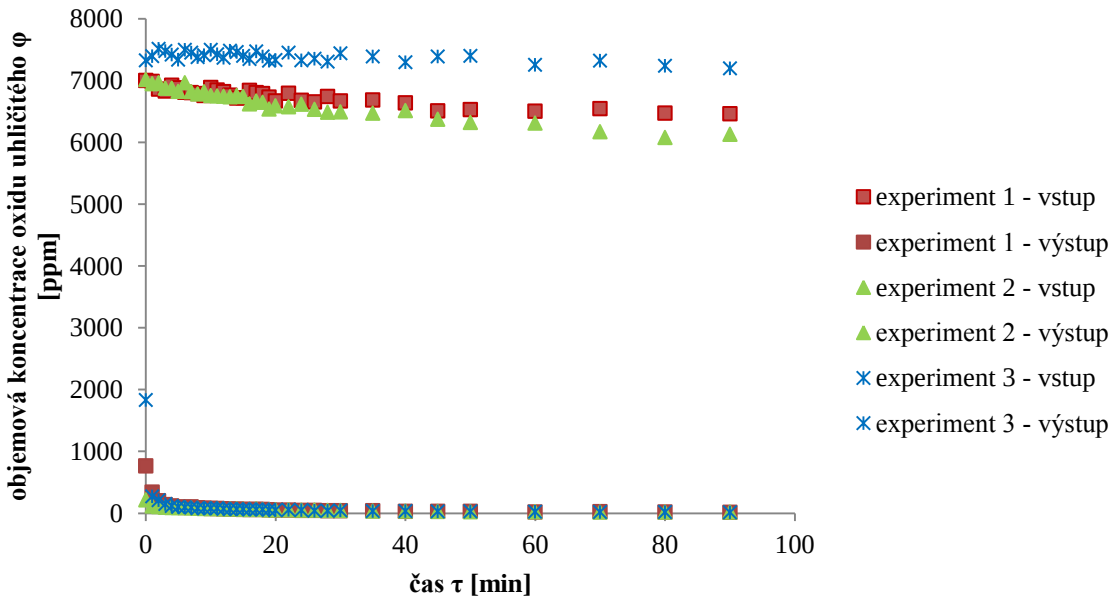
Další řada experimentů spočívala v sorpci oxidu uhličitého do 1% roztoku hydroxidu sodného.

Na každý pokus bylo použito 10 l 1% vodného roztoku hydroxidu sodného o teplotě 20 °C (teplota nepatrně během experimentu rostla, ne však víc jak o 2 °C) a experiment byl prováděn po dobu 90 minut. Průtok kapalné fáze byl nastaven na hodnotu (300 ± 20) l/h. Průtok plynné směsi byl nastaven na 1,9 l/min s objemovou koncentrací oxidu uhličitého (7000 ± 200) ppm (koncentrace během testu kolísala z důvodu ředěním tlakovým vzduchem z oběhu laboratoře, ve kterém kolísal tlak). Parametry jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka 9: Nastavené parametry měření při použití 1% vodného roztoku NaOH jako absorbentu.

parametr	hodnota	jednotka
přetlak na vstupu	0,04	bar
průtok plynu na vstupu	1,9	l/min
počáteční nastavená koncentrace CO_2 na vstupu	7000	ppm
přetlak za kolonou	0,03	bar
přetlak na výstupu	0,01	bar
průtok plynu na výstupu	1,6	l/min
průtok absorbentu	300±20	l/hod
objem absorbentu	10	l
typ absorbentu	1% NaOH	
specifický povrch vláken	0,4 m^2	

Následující graf (Obrázek 29) znázorňuje naměřené dvojice (vstup a výstup) objemových koncentrací při určitých časech. Dvojice patřící k sobě jsou znázorněny stejnou barvou a značkou. Vstupní koncentrace je vždy vyšší. Tato naměřená data jsou dále využívána k výpočtům látkových bilancí.



Obrázek 29: Naměřené objemové koncentrace CO_2 v proudech plynů v určitých časech při použití 1% NaOH jako absorbentu.

Pozn. Proudy plynů je myšlen proud plynu na vstupu a na výstupu. Kvůli kolísání tlaku stlačeného vzduchu v laboratorním okruhu nebylo možno navolit konstantní koncentraci CO_2, proto jsou data vždy vynesena ve dvojicích (vstup/výstup). Na rozdíl od použití vody jako absorbentu (Obrázek 25) jsou všechny hodnoty výstupu vyrovnané a to hodně blízko nule. To je způsobeno tím, že kontaktor při takto nastavených podmínkách zpracuje téměř všechen (se započítáním nepřesnosti měřící sondy dokonce je možné že úplně všechen) CO_2, co se v plynné fázi nacházel.

4.2.1 Látková bilance absorpčního procesu

Množství absorbovaného oxidu uhličitého bylo zjištěno využitím zabudovaných rotametrů, tlakových a infračervených sond. Jelikož se plyn nenacházel pod vysokými tlaky, nýbrž téměř pod tlakem atmosférickým, byla k výpočtu využita klasická stavová rovnice pro ideální plyn:

$$pV = n\mathrm{R}T,$$
$$n = \frac{pV}{\mathrm{R}T}, \tag{33}$$

kde p je statický tlak na místě měření [Pa],

V je objem plynu [m^3],

T je termodynamická teplota [K],

R je molární plynová konstanta [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$],

n je látkové množství [mol].

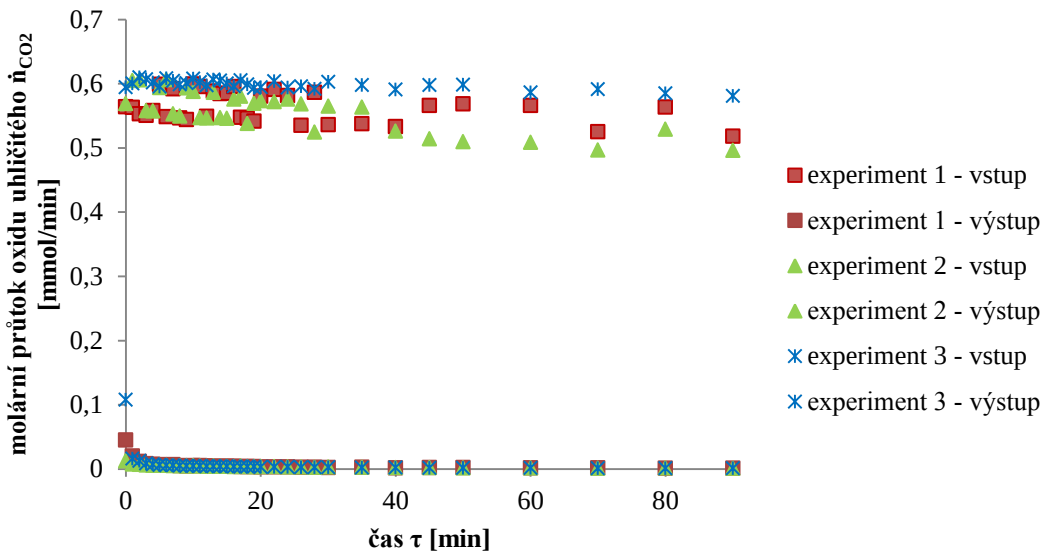
V našem případě budeme místo objemu plynu dosazovat jeho objemový průtok, proto výsledek nebude látkové množství, nýbrž molární průtok:

$$\dot{n} = \frac{p\dot{V}}{\mathrm{R}T}, \tag{34}$$

kde $\dot{n}$ je molární průtok [mol/min],

$\dot{V}$ je objemový průtok plynu [m^3/min].

Na následujícím grafu (Obrázek 30) lze vidět již přepočítané hodnoty objemových procent oxidu uhličitého na jeho molární proudění v závislosti na čase experimentu:



Obrázek 30: Vypočítané molární průtoky CO_2 v proudech plynů v určitých časech při použití 1% NaOH jako absorbentu.

4.2.2 Výpočet účinnosti absorpčního procesu

Účinnost procesu byla spočítána následujícím vztahem:

$$\eta = \frac{\Delta \dot{n}_{CO2}}{\dot{n}_{CO2\,IN}} \cdot 100\% = \frac{\left(\dot{n}_{CO2\,IN} - \dot{n}_{CO2\,OUT}\right)}{\dot{n}_{CO2\,IN}} \cdot 100\% \tag{35}$$

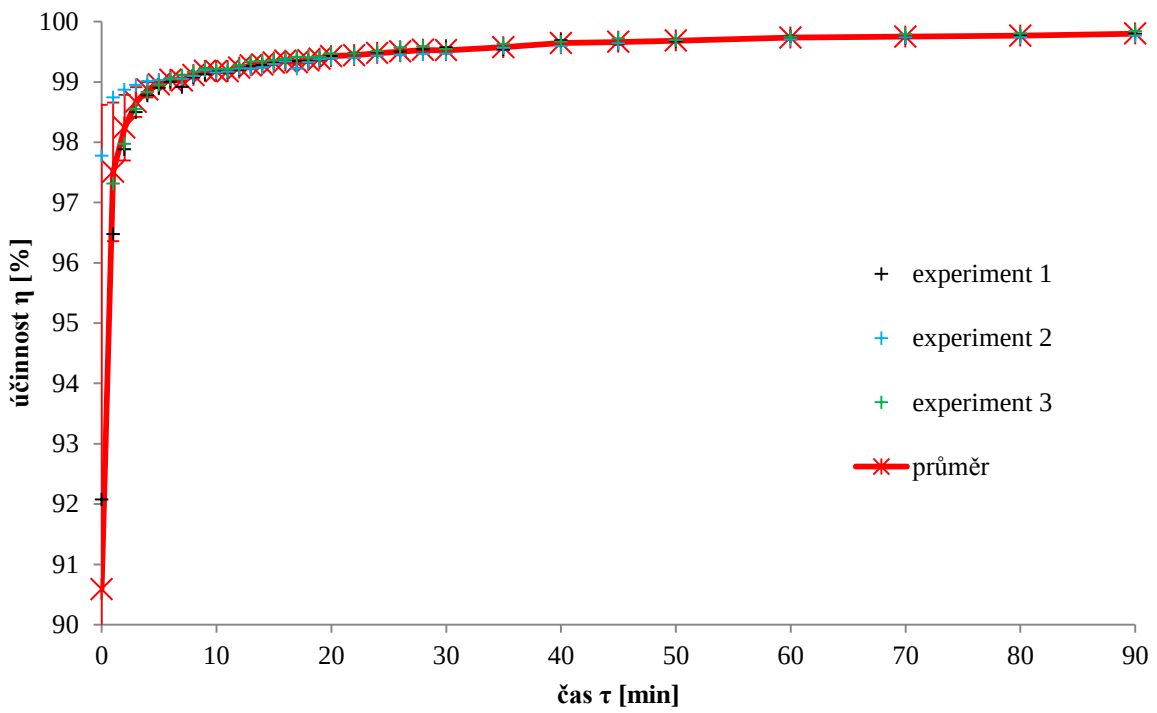
kde η je účinnost procesu [%],

$\Delta \dot{n}_{CO2}$ je rozdíl molárních průtoků CO_2 na vstupu a výstupu membránové kolony [mmol/min],

$\dot{n}_{CO2\,IN}$ je molární průtok CO_2 na vstupu do membránové kolony [mmol/min],

$\dot{n}_{CO2\,OUT}$ je molární průtok CO_2 na výstupu z membránové kolony [mmol/min].

Vypočtené hodnoty účinnosti odstraňování oxidu uhličitého z proudu plynů a jejich průměr jsou zakresleny v následujícím grafu (Obrázek 31). Z jednotlivých hodnot účinností všech experimentů byly v softwaru MS Excel vypočteny směrodatné odchylky a ty následně vyneseny v grafu jako chybové úsečky hodnoty průměrné:



Obrázek 31: Vypočtené účinnosti odstraňování CO_2 z proudu plynů při použití 1% NaOH jako absorbentu.

Jak je možno vidět z grafu výše, účinnost experimentálního zařízení při nastavených parametrech uvedených v tabulce (Tabulka 9) dosahuje hodnot okolo 99 % odstranění CO_2 z proudu plynů.

4.2.3 Výpočet rychlosti chemisorpčního děje

Zpracování výsledků tohoto experimentu je složitější v tom, že již nejde o pouhou absorpci, nýbrž o chemisorpci. Experiment byl nastaven tak, aby byl NaOH ve vysokém nadbytku a tím pádem jeho koncentrace zůstala během experimentu konstantní. Díky tomu lze rychlost chemické reakce počítat jako rovnici pseudoprvního řádu. U rovnice pseudoprvního řádu záleží pouze na koncentraci jedné složky – oxidu uhličitého. Výpočet rychlostní konstanty reakce je uveden jako rovnice (36):

$$r = \mathrm{k} \cdot C_{CO_2}, \tag{36}$$

kde r je rychlost reakce [mol/s],

k je rychlostní konstanta reakce,

C_{CO2} je koncentrace oxidu uhličitého v proudu plynu [mol/l].

Jednoduchou matematickou úpravou byla z rovnice (36) vyjádřena rychlostní konstanta:

$$\mathrm{k} = \frac{r}{C_{CO_2}}, \tag{37}$$

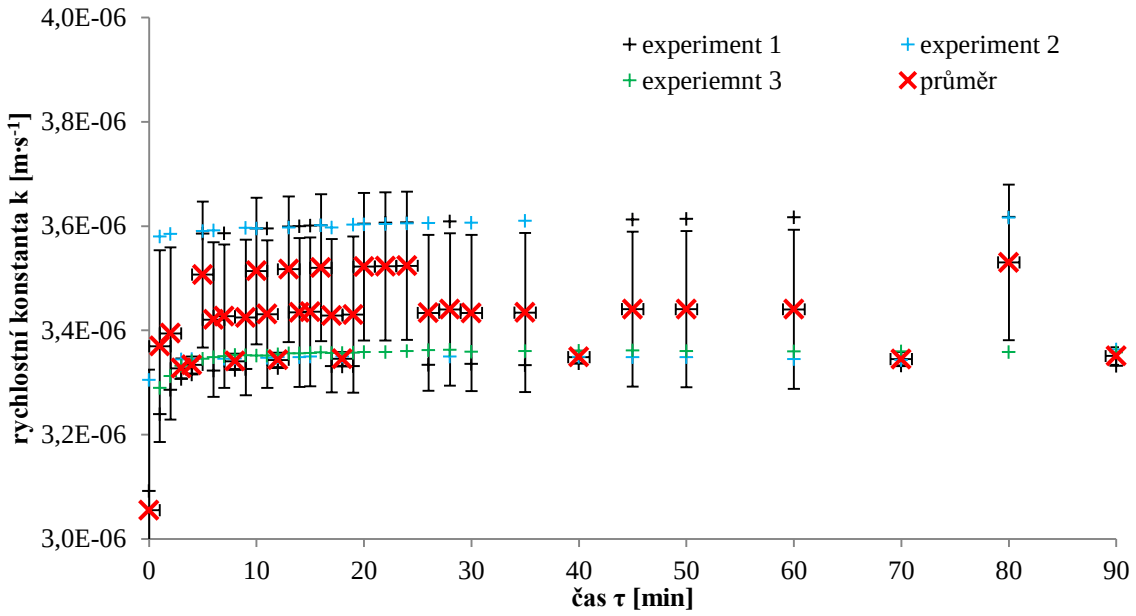
do rovnice (37) byl za neznámou r dosazen molární průtok oxidu uhličitého přes fázové rozhraní $\dot{n}_{CO2}$:

$$k = \frac{\dot{n}_{CO2}}{C_{CO_2}}. \tag{38}$$

Dosazením naměřených hodnot byly vypočteny jednotlivé rychlostní konstanty pro určité časy experimentu. Aby byla vypočtená rychlostní konstanta výpovědní pro kontaktor musí být vztažena na jeho specifický povrch A:

$$k = \frac{\dot{n}_{CO2}}{C_{CO_2} \cdot A} = \frac{[\mathrm{mol \cdot s^{-1}}]}{[\mathrm{mol \cdot m^{-3}}] \cdot [\mathrm{m^2}]} = [\mathrm{m \cdot s^{-1}}]. \tag{39}$$

Nyní má již rychlostní konstanta reakce oxidu uhličitého a hydroxidu sodného stejnou jednotku, jako koeficient prostupu hmoty při absorpčním procesu počítaným v minulé kapitole v rovnici (32), takže již mohou být porovnány. Následující graf ukazuje rychlostní konstanty chemické reakce oxidu uhličitého a hydroxidu sodného vypočítané z experimentálních dat jednotlivých experimentů a také jejich průměr s chybovými úsečkami. Chybové úsečky byly zpracovány v MS Excel funkcí směrodatná odchylka.

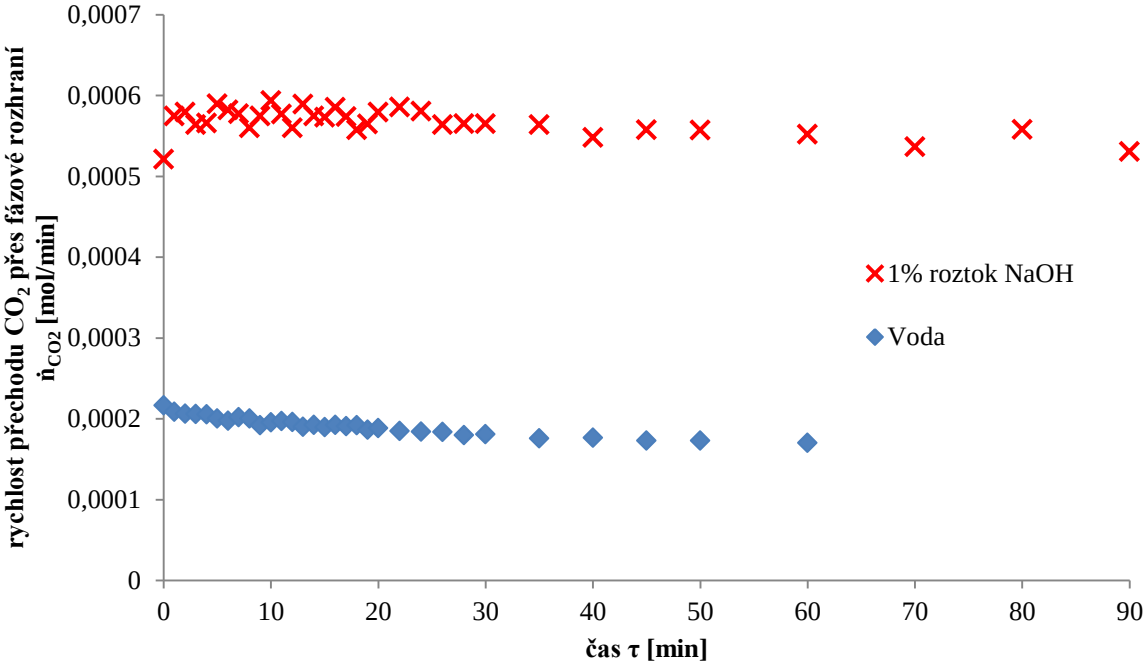


Obrázek 32: Vypočtené rychlostní konstanty reakce CO_2 z proudu plynů s NaOH při určitých časech.

Jak je vidět z grafu rychlostní konstanta chemické reakce oxidu uhličitého s hydroxidem sodným se pohybuje v rozmezí k = (3,42 ± 0,12) 10^{-6} m·s^{-1}.

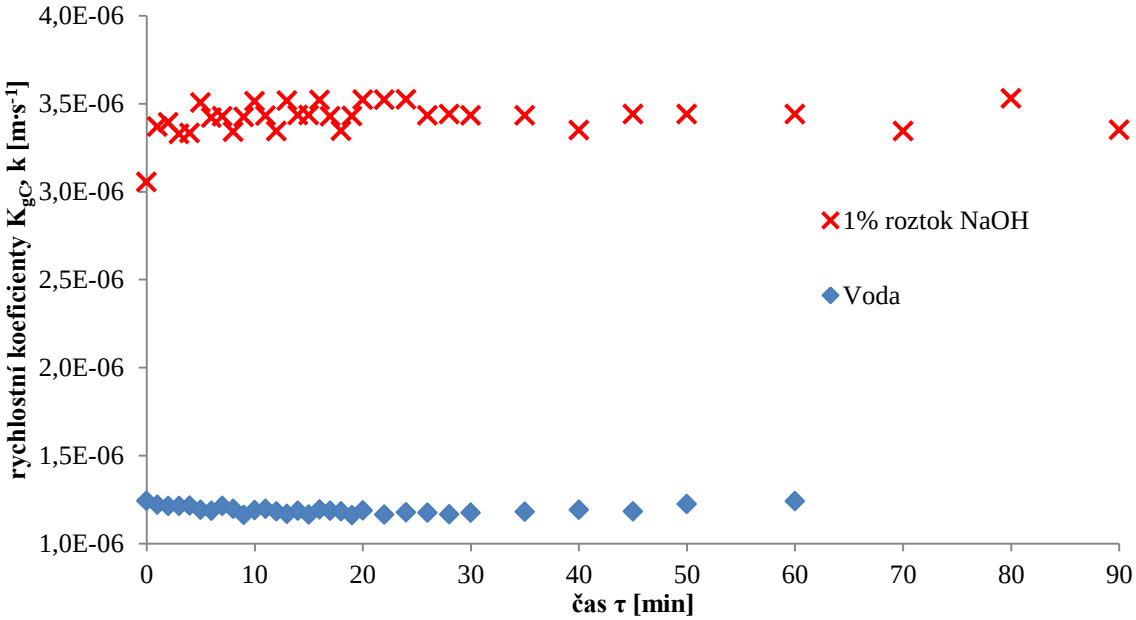
4.3 Srovnání výsledků při použití vody a 1% vodného roztoku NaOH

V kapitole 4.1.3 bylo zjištěno, že koeficient prostupu hmoty je roven K_{gC} = (1,190 ± 0,053)·10^{-6} m·s^{-1} a v kapitole 4.2.3 byla stanovena rychlostní konstanta chemické reakce na k = (3,42 ± 0,12) 10^{-6} m·s^{-1}. Díky stejnému rozměru obou rychlostních koeficientů je nám umožněno je porovnat. Vzájemným porovnáním zjistíme, že rychlost chemické reakce CO_2 s NaOH je 2,9x vyšší než rychlost absorpce CO_2 do vody bez chemické reakce.



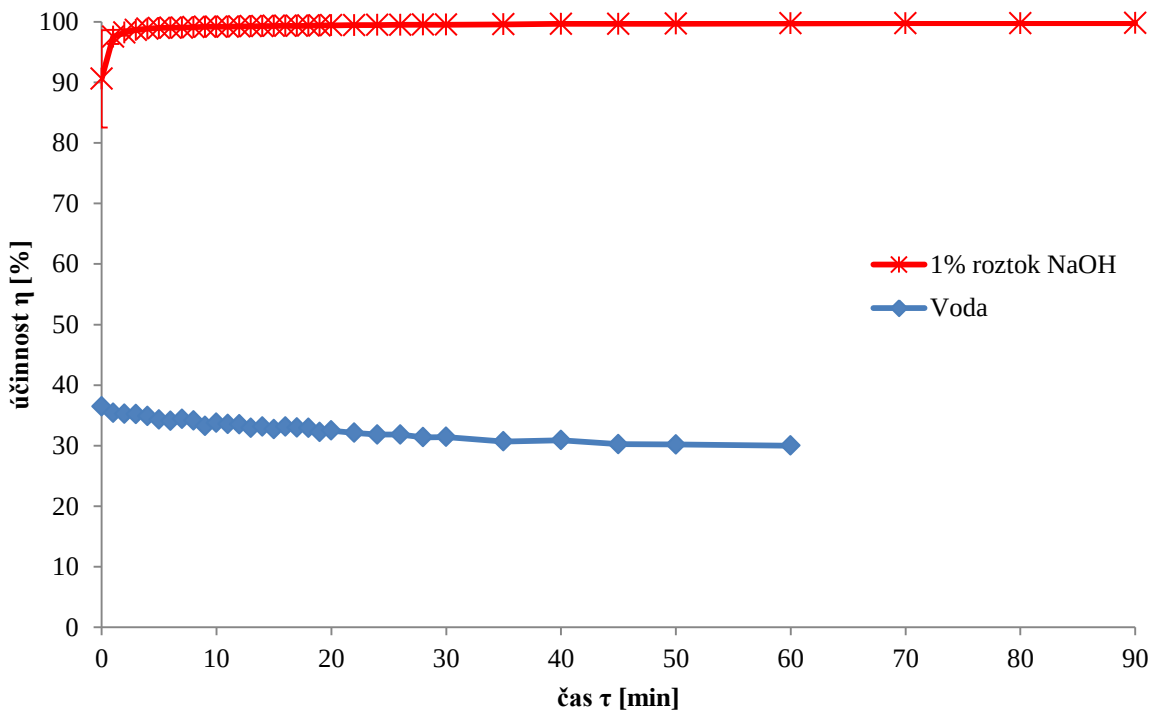
Obrázek 33: Srovnání závislostí rychlosti přechodů CO_2 přes fázové rozhraní v závislosti na čase.

Rychlost přechodu CO_2 vztažená na plochu a gradient koncentrací je možno vidět na následujícím grafu:



Obrázek 34: Srovnání vypočtených rychlostních koeficientů reakce CO_2 z proudu plynů do vody a do 1% roztoku NaOH v závislosti na čase.

Na následujícím grafu lze pozorovat srovnání účinností při použití vody a 1% vodného roztoku NaOH. Největším rozdílem bylo, že při použití NaOH, účinnost děje neklesla ani po 90ti minutách.



Obrázek 35: Srovnání závislosti vypočtených účinnosti odstraňování CO_2 z proudu plynů do vody a 1% roztoku NaOH na čase.

5 ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na stavbu nového zařízení, které je předurčeno k absorpci či chemisorpci odpadních plynů do zvoleného absorbentu. Stavba nebyla bezproblémová, ale byla dokončena do zdárného konce. Objem naměřených experimentálních dat této práce není větší z důvodu časové náročnosti stavby experimentálního zařízení. Největším zlepšením experimentálního zařízení byla nejspíše reorientace kolony z horizontální do vertikální pozice. Vertikální pozicí byl zlepšen tlak absorbentu na fázovém rozhraní, což umožnilo použití vyšších průtoků plynné fáze bez vzniku bublání do absorbentu. K dalšímu velkému zlepšení došlo výměnou pístového čerpadla, které působilo svou pulzací velké problémy při ustalování rovnováhy tlaků na fázovém rozhraní membránového modulu. Výměnou tohoto pístového čerpadla za diafragmové bylo docíleno kontinuálního toku a omezení pulzací, což se kladně projevilo na možnosti zvýšení průtoků plynné fáze v membránovém modulu. I přes časovou tíseň při měření experimentálních dat bylo dosaženo pozoruhodných výsledků. Tyto výsledky budou shrnuty v následujících odstavcích.

Byla měřena míra přestupu hmoty při nastavených parametrech (Tabulka 8) do vody pocházející z jednotky reverzní osmózy. Při nastavených parametrech byla rychlost přechodu oxidu uhličitého přes fázové rozhraní rovna $d\dot{n}_{CO2}$ = 0,000 19 mol/min, vztažením této rychlosti na koncentrační gradient a plochu kontaktoru jsme se dostali ke koeficientu prostupu hmoty, který byl stanoven na $K_{gC} = (1{,}190 \pm 0{,}053)\cdot 10^{-6}$ $m\cdot s^{-1}$. Absorpční děj byl měřen v závislosti na čase. Při použití vody jako absorbentu docházelo k částečnému nasycení vody a tím k úpadku účinnosti děje ze začínajících 37 % na zhruba 30 % po hodině měření. Vyššího nasycení roztoku, a tím většího snížení účinnosti nebylo dosaženo z důvodu neutěsnění aparatury v zásobní nádrži.

Byla měřena míra přestupu hmoty při nastavených parametrech (Tabulka 9) do 1% vodného roztoku NaOH. Při nastavených parametrech byla rychlost přechodu oxidu uhličitého přes fázové rozhraní rovna $d\dot{n}_{CO2}$ = 0,000 57 mol/min. Jelikož již nešlo o absorpci, ale chemisorpci, nebyl počítán koeficient prostupu hmoty, nýbrž byl problém řešen jako rychlostní rovnice pseudoprvního řádu. Převod z reakce druhého řádu na pseudoprvní řád bylo možno využít z důvodu konstantní koncentrace NaOH v absorbentu během experimentu. Byla počítána jeho rychlostní konstanta vztažená na povrch kontaktoru. Rychlostní konstanta byla stanovená na $k = (3{,}42 \pm 0{,}12)\ 10^{-6}$ $m\cdot s^{-1}$. Takto stanovená konstanta bohužel nemůže být brána jako výpovědní a to hlavně z důvodu, že kontaktor byl schopen očistit proud plynu od veškerého CO_2, který do něj byl přiveden. Kdyby bylo možné přivádět proud plynu o vyšší koncentraci CO_2, pravděpodobně by došlo ke zreagování vyššího množství, což by se projevilo i na stanovené rychlostní konstantě. Rozdíl by to byl pravděpodobně dosti podstatný. Bohužel nynější instrumentace experimentálního zařízení, konkrétně infračervená sonda používaná pro určení objemové koncentrace CO_2 ve vstupním a výstupním plynu byla schopna měřit pouze v rozmezí 0 – 9999 ppm, což bylo pro zkoumaný kontaktor nedostačující. Bohužel, nikdo takovou účinnost nepředpokládal, proto nebyla pořízena jiná sonda. Jak již bylo uvedeno, kontaktor byl schopen z proudu plynu očistit téměř veškerý oxid uhličitý, čímž bylo docíleno účinnosti $\eta = 99$ %, možná i víc, protože zbývající jedno procento může zůstat skryto za tolerovanou chybou měřícího zařízení. Na rozdíl od měření za použití vody jako absorbentu nedošlo k snížení účinnosti ani po 90ti minutách.

Tato diplomová práce byla míněna jako základní kámen pro další budoucí výzkum. Kontaktor se osvědčil lépe, než se očekávalo, a proto v budoucnu bude potřeba několika změn. Největší změnou by měla být výměna infračervené sondy, protože použití 1 vol.%

oxidu uhličitého v plynné větvi je zbytečně málo. Bude třeba použít sondu s vyšším měřitelným rozsahem. Kontaktor také nemusí sloužit pouze jako absorpční zařízení na CO_2, nýbrž by se mohl stát zařízením vhodným k očišťování odpadních plynů od mnohem škodlivějších látek než je CO_2, k čemuž ho předurčuje jeho vysoká účinnost i při nízkých vstupních koncentracích.

Kontaktor také nemusí sloužit vůbec jako absorpční zařízení. Díky svému velkému specifickému povrchu a dobře chemicky odolnému materiálu (PP) by mohl být využit jako substrát usnadňující chemické reakce. A tím jeho možnosti ani zdaleka nekončí.

.

6 POUŽITÁ LITERATURA

1. DOJČANSKÝ, Ján. a Jaroslav. LONGAUER. *Chemické inžinierstvo II: difúzne procesy, prestup látky, absorpcia, adsorpcia, destilácia a rektifikácia, extrakcia, úprava vzduchu a chladenie vody, sušenie, kryštalizácia, membránové procesy*. Bratislava: Malé Centrum, 2000. ISBN 80-967-0648-9.
2. NEUŽIL, Lubomír a Vladimír MÍKA. *Chemické inženýrství I*. Vyd. 2., upr. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1998. ISBN 80-708-0312-6.
3. PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 3. přepr. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. ISBN 80-708-0340-1.
4. RAMM, Vitalij Maksimovič a Adolf BALADA. *Absorpční pochody v chemickém průmyslu*. Praha: Státní nakladatleství technické literatury, 1954. Řada chemické literatury.
5. *Spray Scrubber* [online], [cit. 2017-03-10], MU Company LTD Dostupné z: <http://www.mu-company.com/en_mu_scrubber.html>
6. Engineering prowess par excellence : Parth Projects & Construction Pvt. Ltd. *Engrreview* [online]. India, 2014 [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: http://www.engrreview.com/engineering-prowess-par-excellence-parth-projects-construction-pvt-ltd/.
7. *Základy stavby procesních zařízení - ZSPZ* [online]. Praha: ČVUT, 2002 [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: http://users.fs.cvut.cz/pavel.hoffman/PREDMETY/ZSVZ/Foto/Ruzne/Resize%20of%20Kolona%20naplnova-nacrt.JPG
8. VALTZ, Alain, Antonin CHAPOY, Christophe COQUELET, Patrice PARICAUD a Dominique RICHON. Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2K. *Fluid Phase Equilibria*. 2004, **226**, 333-344. DOI: 10.1016/j.fluid.2004.10.013. ISSN 03783812. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037838120400487X.
9. KIM, Byoung-Sik a Peter HARRIOTT. Critical entry pressure for liquids in hydrophobic membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1987, **115**(1), 1-8. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90002-6. ISSN 00219797. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021979787900026.
10. SIRKAR, Kamalesh K. Membranes, Phase Interfaces, and Separations: Novel Techniques and Membranes An Overview. *Industrial*. 2008, **47**(15), 5250-5266. DOI: 10.1021/ie8001952. ISSN 0888-5885. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie8001952
11. KIANI, A., R.R. BHAVE a K.K. SIRKAR. Solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane. *Journal of Membrane Science*. 1984, **20**(2), 125-145. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)81328-9. ISSN 03767388. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738800813289.
12. DI PAOLA, L., A. R. TERRINONI a F. VITALE. Extracorporeal membrane blood oxygenators: effect of membrane wetting on gas transfer and device performance. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2012, **7**, S348-S355. DOI: 10.1002/apj.1655. ISSN 19322135. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/apj.1655.
13. REED, Bradley W., Michael J. SEMMENS a Edward L. CUSSLER. *Chapter 10 Membrane contactors*. , 467. DOI: 10.1016/S0927-5193(06)80012-4. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927519306800124.
14. PABBY, Anil Kumar., S. S. H. RIZVI a Ana Maria. SASTRE. *Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*. Boca Raton: CRC Press, c2009. ISBN 08-493-9549-6.

15. CATH, Tzahi Y., Sherwin GORMLY, Edward G. BEAUDRY, Michael T. FLYNN, V. Dean ADAMS a Amy E. CHILDRESS. Membrane contactor processes for wastewater reclamation in space. *Journal of Membrane Science*. 2005, **257**(1-2), 85-98. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.08.039. ISSN 03767388. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738804008439.
16. KIM, Gi-Beum, Seong-Jong KIM, Min-Ho KIM, Chul-Un HONG a Hyung-Sub KANG. Development of a hollow fiber membrane module for using implantable artificial lung. *Journal of Membrane Science*. 2009, **326**(1), 130-136. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.09.045. ISSN 03767388. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738808008740.
17. QI, Zhang a E.L. CUSSLER. Microporous hollow fibers for gas absorption. *Journal of Membrane Science*. 1985, **23**(3), 321-332. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)83149-X. ISSN 03767388. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673880083149X.
18. PRASAD, Ravi a Kamalesh K. SIRKAR. Membrane-Based Solvent Extraction. *Membrane Handbook*. Boston, MA: Springer US, 1992, **23**(3), 727. DOI: 10.1007/978-1-4615-3548-5_41. ISBN 978-1-4613-6575-4. ISSN 03767388. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-3548-5_41.
19. W. S. WINSTON HO a KAMALESH K. SIRKAR. *Membrane Handbook*. Boston, MA: Springer US, 1992. ISBN 978-146-1365-754.
20. SIRKAR, K. K. *Immobilized-interface solute transfer process*. US. 4,997,569. Uděleno 1991.
21. MANSOURIZADEH, A. a A.F. ISMAIL. Hollow fiber gas–liquid membrane contactors for acid gas capture: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, **171**(1-3), 38-53. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.026. ISSN 03043894. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438940900939X.
22. LU, Jian-Gang, You-Fei ZHENG a Min-Dong CHENG. Wetting mechanism in mass transfer process of hydrophobic membrane gas absorption. *Journal of Membrane Science*. 2008, **308**(1-2), 180-190. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.09.051. ISSN 03767388. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738807007132.
23. Laboratory Packings. *Sulzer* [online]. 2017 [cit. 2017-02-17]. Dostupné z: http://www.sulzer.com/en/Products-and-Services/Separation-Technology/Structured-Packings/Laboratory-Packings-DX-EX.
24. KLAASSEN, Rob, Paul FERON a Albert JANSEN. Membrane contactor applications. *Desalination*. 2008, **224**(1-3), 81-87. DOI: 10.1016/j.desal.2007.02.083. ISSN 00119164. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916408000350.
25. DEMONTIGNY, David, Paitoon TONTIWACHWUTHIKUL a Amit CHAKMA. Comparing the Absorption Performance of Packed Columns and Membrane Contactors. *Industrial*. 2005, **44**(15), 5726-5732. DOI: 10.1021/ie040264k. ISSN 0888-5885. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie040264k.
26. WANG, R., H.Y. ZHANG, P.H.M. FERON a D.T. LIANG. Influence of membrane wetting on CO2 capture in microporous hollow fiber membrane contactors. *Separation and Purification Technology*. 2005, **46**(1-2), 33-40. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.04.007. ISSN 13835866. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586605001437.
27. *Carbon Dioxide Recovery and Utilization* [online]. Springer, 2003 [cit. 2017-02-26]. ISBN 978-94-017-0245-4. Dostupné z: https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-94-017-0245-4.
28. DURRIE, RA, DJ WILLIAMS, AY SMITH, P MCMULLAN a CAJ PAULSON. *Greenhouse Gas Control Technologies: Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. 2001. ISBN 9780643105027.

29. Parker-legris-fittings-500x500. In: *Autoquip.co.uk* [online]. UK, 2017 [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: https://autoquip.co.uk/suppliers/legris-2/parker-legris-fittings-500x500/
30. *Testo 535: Instruction manual* [online]. 1. Australia [cit. 2017-03-28]. Dostupné z: http://www.produktinfo.conrad.com/datenblaetter/100000-124999/122390-an-01-ml-CO2_MESSGERAET_TESTO535_de_en.pdf.
31. HYDROXID SODNÝ: BEZPEČNOSTNÍ LÍST. In: *Pentachemicals* [online]. Praha, 2014 [cit. 2017-04-04]. Dostupné z: http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/h/bezplist_37.pdf
32. 2450 Pressure Sensor. In: *GF Piping Systems* [online]. 2017 [cit. 2017-04-04]. Dostupné z: http://www.gfps.com/country_US/en_US/products/sensors/pressure-sensors/2450.html
33. Carbon dioxide. In: *Gruppo SIAD* [online]. 2016 [cit. 2017-04-04]. Dostupné z: https://www.siad.com/carbon-dioxide.
34. Micro Diaphragm Water Pump DC 12V 60W High Pressure Automatic Switch 5L/min Water Pump. In: *Aliexpress* [online]. 2017 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: https://www.aliexpress.com/item/Micro-Diaphragm-Water-Pump-DC-12V-60W-High-Pressure-Automatic-Switch-5L-min-Water-Pump/1354790583.html?spm=2114.13010608.0.0.sPrhwp.
35. *Zena-membranes* [online]. 2017 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: http://www.zena-membranes.cz/.
36. FL-2000. In: *Omega Engineering inc.* [online]. 2017 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: http://www.omegaeng.cz/pptst/FL2000.html.
37. E-tabulky. *Ústav chemického inženýrství: VŠCHT Praha* [online]. 2017 [cit. 2017-04-21]. Dostupné z: http://uchi.vscht.cz/index.php/cs/studium/uplatneni-absolventu/e-tabulky.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$\sum Ci$	součet látkových koncentrací složek v kapalině [$m^2 \cdot s^{-1}$]
A	specifický povrch kontaktoru [m]
AMP	2-amino-2-methyl-1-propanol
c	počet složek [-]
c (vol.)	obmová koncentrace [ppm]
$c(CO_3^{-2})$	koncentrace CO_2 ve formě uhličitanu [$mol \cdot dm^{-3}$]
$c(H_2CO_3)$	koncentrace nedisociované formy CO_2 ve vodě [$mol \cdot dm^{-3}$]
$c(H_2CO_3^{\bullet})$	koncentrace volného CO_2 [$mol \cdot dm^{-3}$]
$c(HCO_3^-)$	koncentrace CO_2 ve formě hydrogenuhličitanu [$mol \cdot dm^{-3}$]
C_A	látková koncentrace absorbované složky A v kapalné fázi [$mol \cdot m^{-3}$]
c_A	látková koncentrace absorbované složky v plynné fázi [$mol \cdot m^{-3}$]
C_{CO2}	koncentrace oxidu uhličitého v proudu plynu [mol/l]
$C_{CO2}(aq.)$	koncentrace volně hydratovaných molekul CO_2 ve vodě [$mol \cdot dm^{-3}$]
C_{CO2g}	molární koncentrace oxidu uhličitého v plynu [mol/dm^3]
C_{CO2l}	molární koncentrace oxidu uhličitého v kapalině [mol/dm^3]
C_f	látková koncentrace absorbované složky na mezifázovém rozhraní [$mol \cdot m^{-3}$]
C_l	látková koncentrace absorbované složky v jádře proudící kapaliny [$mol \cdot m^{-3}$]
C_{LlS}	střední logaritmická hodnota molové koncentrace rozpouštědla L v kapalné fázi, určená z hodnot C_{Lf} a C_{Ll} [$m^2 \cdot s^{-1}$]
d	efektivní průměr póru membrány za předpokladu, že póry jsou kruhovitého tvaru [m]
D_A	difúzní koeficient složky A v kapalné fázi [$m^2 \cdot s^{-1}$]
D_g	difúzní koeficient přestupu látky v kapalné fázi patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného jednosměrného proudění přestupu látky v kapalné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem látkových koncentrací absorbované složky (C_f-C_l) [m^2·s-1]
DGA	diglykolamin
DIPA	diisopropylamin
D_l	difúzní koeficient absorbované složky v kapalné fázi [$m^2 \cdot s^{-1}$]
f	počet fází [-]
H	Henryho konstanta, charakteristická pro danou složku a dané rozpouštědlo [Pa]
I	elektrický proud [A]
I_H	integrační konstanta [-]
k	rychlostní konstanta reakce [$m \cdot s^{-1}$]
K_0, K_1, K_2	jsou rovnovážné konstanty (pro 20 °C) [-]
K_{gC}	Koeficient prostupu hmoty bez chemické reakce [$m \cdot s^{-1}$]
k^0_c	koeficient přestupu hmoty bez chemické reakce [$m \cdot s^{-1}$]
k_{gP}	parciální koeficient prostupu látky v plynné fázi patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného jednosměrného proudění přestupu látky v plynné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem parciálních tlaků složky absorbované v jádře plynné fáze a na fázovém rozhraní (P_g – P_f) [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$]
K_h	rovnovážná konstanta reakce [-]
MDEA	methyldimethylamin
MEA	methylethylamin
n	látkové množství [mol]

$\dot{n}$	molární průtok [mol/min]
n/A	hustota toku látkového množství absorbované složky z plynné do kapalné fáze [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$]
$\dot{n}_{CO2\ IN}$	molární průtok CO_2 na vstupu do membránové kolony [mmol/min]
$\dot{n}_{CO2\ OUT}$	molární průtok CO_2 na výstupu z membránové kolony [mmol/min]
n_I	ustálený tok látkového množství inertní složky I absorbérem v plynné fázi [$mol \cdot s^{-1}$]
$\dot{n}_L$	ustálený tok látkového množství čistého rozpouštědla L absorbérem v kapalné fázi [$mol \cdot s^{-1}$]
p	statický tlak na místě měření [Pa]
$P_{\Pi s}$	střední logaritmická hodnota parciálního tlaku inertní složky I v plynné fázi, určená z hodnot P_{Ig} a P_{If} [Pa]
PE	polyethylen
PES	polyethersulfon
P_f	parciální tlak absorbované složky na mezifázovém rozhraní [Pa]
PFA	poly(tetrafluoroethylen-co-perfluorovinylether)
P_g	parciální tlak absorbované složky v jádře proudící plynné fáze [Pa]
P_K	tlak kapaliny z vnějšku membrány [Pa]
PMMA	polymethylmetakrylát
PP	polypropylen
P_p	tlak plynu z vnitřku membrány [Pa]
PS	polysulfon
PTFE	polytetrafluorethylen
PVDF	polyvinylidene fluorid
r_V	rychlost probíhající reakce vztažena k jednotkovému objemu reakční směsi [$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$]
R	molární plynová konstanta [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]
r	rychlost reakce [mol/s]
T	termodynamická teplota [K]
TEA	triethanolamin
U	Elektrické napětí [V]
V	objem plynu [m^3]
$\dot{V}$	objemový průtok plynu [m^3/s]
V	objem kapaliny, ve které rozpuštěný objem V_A plynné složky při stejné teplotě [m^3]
V_a	objem rozpuštěné plynné složky A za stavu úplného nasycení při dané teplotě [m^3],
v_s	počet stupňů volnosti [-]
X_1, X_2	jsou relativní látkové zlomky absorbované složky v kapalné fázi na spodku, resp. na hlavě absorbéru [-]
x_A	látkový zlomek absorbované složky A v kapalné fázi [-]
Y_1, Y_2	jsou relativní látkové zlomky absorbované složky v plynné fázi na spodku, resp. na hlavě absorbéru [-]
y_A	látkový zlomek absorbované složky A v plynné fázi [-]
z_{ld}	tloušťka difúzního filmu v proudící plynné fázi [m]

α	Oswaldův součinitel [-]
$\delta_0,\delta_1,\delta_2$	jsou distribuční koeficienty jednotlivých forem oxidu uhličitého [-]
$\Delta\dot{n}_{CO2}$	rozdíl molárních průtoků CO_2 na vstupu a výstupu membránové
$\Delta_{rozp}H$	změna entalpie jednotkového množství složky při přechodu této složky ze stavu ideálního plynu do nekonečně zředěného kapalného roztoku [$J \cdot mol^{-1}$].
η	účinnost procesu [%]
θ	kontaktní úhel ve stupních pro systém membrány plyn-kapalina[°]
λ	povrchové napětí kapaliny [N/m]