



**Kauno technologijos universitetas**  
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

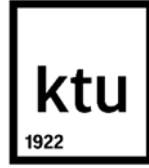
**Biodujų gerinimo procesų, naudojant membranines  
technologijas, tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

**Justas Šereika**  
Projekto autorius

**Doc. Dr. Algimantas Balčius**  
Vadovas

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**  
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

**Biodujų gerinimo procesų, naudojant membranines  
technologijas, tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas  
Termoinžinerija (6211EX023)

**Justas Šereika**  
Projekto autorius

**Doc. Dr. Algimantas Balčius**  
Vadovas

**Lekt. Dr. Monika Maziukienė**  
Recenzentė

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**  
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas  
Justas Šereika

## **Biodujų gerinimo procesų, naudojant membranines technologijas, tyrimas**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Justo Šereikos, baigiamasis projektas tema „Biodujų gerinimo procesų, naudojant membranines technologijas, tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS**

Studijų programa: 6211EX023 Termoinžinerija

**MAGISTRO BAIGIAMOJO PROJEKTO UŽDUOTIS**

Studentui (-ei)

Justui Šereikai

*(Vardas, Pavardė)*

**1. Baigiamojo Projekto tema –**

Biodujų gerinimo procesų, naudojant membranines technologijas, tyrimas

*(Lietuvių kalba)*

Investigation of Biogas Upgrading Processes Using Membrane Technologies

*(Anglų kalba)*

**2. Darbo tikslas ir uždaviniai –**

Darbo tikslas: eksperimentiškai ištirti pasirinktą polimerinę membraną, naudojant skirtingų koncentracijų anglies dioksido ir metano binarinius mišinius.

Uždaviniai:

- Atlikti literatūros analizę, apžvelgiant pagrindinius biodujų gerinimo būdus, daugiausiai dėmesio skiriant membraninėms technologijoms.
- Išanalizuoti eksperimentiniams tyrimams naudotų anglies dioksido ir metano mišinių gamybos procesą.
- Išanalizuoti eksperimentinių tyrimų metodiką, skirtą polimerinių membranų pralaidumui tirti.
- Išanalizuoti dujų pralaidumo per polimerines membranas teorinius pagrindus.
- Išanalizuoti eksperimentinių tyrimų metu gautus rezultatus ir pateikti tyrimų išvadas.

Studentas

Justas Šereika

*(Vardas, Pavardė)*

*(Parašas)*

2020-02-17

*(Data)*

Baigiamojo projekto vadovas

Algimantas Balčius

*(Vardas, Pavardė)*

*(Parašas)*

2020-02-17

*(Data)*

Šereika Justas. Biodujų gerinimo procesų, naudojant membranines technologijas, tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Algimantas Balčius; Kauno technologijos universitetas, mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Energijos inžinerija (E300), Technologijos mokslai (Inžinerija).

Reikšminiai žodžiai: Polimerinės, membranos, pralaidumas, selektyvumas, biodujos, biometanas.

Kaunas, 2020. 53 p.

### **Santrauka**

Biodujos, tai atsinaujinantis energijos šaltinis, kuris turi perspektyvą pakeisti aukštų technologijų energetikos įrenginiuose deginamas gamtines dujas. Kaip ką tik išgautas kuras, biodujų sudėtis pasižymi didele dalimi degimui nenaudingų komponentų, todėl atsižvelgiant į gamtinių dujų kokybės reikalavimus, reikalingas biodujų sudėties gerinimas, kuris realizuojamas panaudojant įvairias gerinimo technologijas. Biodujų gerinimo technologijų principas remiasi dujose esančio metano išgryninimu, t.y. degimui nenaudingų komponentų atskyrimu nuo metano. Biodujų sudėtyje didžiausią dalį sudaro angliavandenilis metanas CH<sub>4</sub> (50 – 70%) ir anglies dioksidas CO<sub>2</sub> (30 – 50%). Norint efektyviai deginti biodujas, reikalinga išgryninti biodujose esantį metaną iki vertės artimos gamtinių dujų kokybės reikalavimams. Magistro baigiamojo projekto tyrimo objektas – polimerinė membrana, pagaminta iš polyfenylsulfono. Ši Lietuvos energetikos institutui, Šiluminių įrengimų tyrimo ir bandymų laboratorijai priklausanti membrana buvo tiriama, eksperimentams naudojant binarinius skirtingų koncentracijų anglies dioksido ir metano dujų mišinius, taip siekiant nustatyti membranos galimybę keisti biodujas imituojančių dujų sudėtį. Taip pat, apdorojus eksperimentų metu gautus rezultatus, pagal magistro baigiamajame darbe aprašytus teorinius pagrindus, nustatomos per polimerinę membraną pratekančių dujų tūrinio srauto, masinio srauto, pralaidumo ir koncentracijos pokyčio priklausomybės nuo slėgių skirtumo, esančio membranos bloke. Šis slėgių skirtumas apskaičiuojamas išmatavus dujų slėgį membranos bloko įtekėjime ir ištekėjime. Gautosios priklausomybės gali būti panaudojamos tolimesniuose tyrimuose, projektuojant kelių pakopų biodujų gerinimo įrenginį ar matematiškai modeliuojant biodujų gerinimo procesą.

Šereika Justas. Investigation of biogas upgrading processes, using membrane technologies. Master's Final Degree Project / supervisor Assoc. Prof. Dr. Algimantas Balčius; Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Energy Engineering (E300), Technological Sciences (Engineering)

Keywords: polymeric, membranes, permeability, selectivity, biogas, biomethane.

Kaunas, 2020. 53.

### **Summary**

Biogas is a renewable energy source which has a perspective to be used in high technology energetic systems instead of natural gas. Raw biogas contains high proportion of components which are useless in combustion such as carbon dioxide. As a replacement of natural gas, biogas should meet natural gas quality requirements, which can be assured with biogas upgrading technologies. In order to upgrade biogas, gases that are useless for combustion should be separated from methane. Carbon dioxide and methane are the main components of biogas. The proportion of these components can vary from 50/50% to 70/30% (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>) thus in order to effectively combust biogas, the carbon dioxide should be separated from methane. This process can be ensured with membrane technologies. In my master's degree final project, a membrane which was made from polyphenylsulfone polymer was used as a main investigation object. This membrane is property of Lithuanian energy institute's Laboratory of Heat Equipment Research and Testing. Experiments with this membrane were done while using binary carbon dioxide and methane gas mixtures. The purpose of this investigation was to measure polymeric membrane's ability to separate carbon dioxide from methane. Based on the theoretical points expressed in this work, there were also calculations made during the experiments to determine the dependency of volume flow, mass flow, permeability and concentration difference on pressure difference in membrane block.. Pressure difference in membrane block is calculated by measuring the inlet and outlet pressure of the membrane block. Obtained dependencies can be used in further investigation while designing a multistep biogas upgrading device or mathematically modelling biogas upgrading process.

## Turinys

<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>12</b>
<b>1. Literatūros analizė.....</b>	<b>14</b>
1.1.    Biodujų gerinimo būdai.....	15
1.1.1.    Plovimas vandeniu ar chemikalais .....	15
1.1.2.    Slėginė adsorbicija.....	15
1.1.3.    Membraninės technologijos.....	16
1.2.    Biodujų gerinimo technologijas lyginantys moksliniai straipsniai .....	16
1.3.    Biodujų gerinimo naudojant polimerines membranas aktualumas .....	18
1.4.    Membraniniai moduliai .....	19
1.5.    Membranų struktūra .....	21
1.6.    Literatūros analizės apibendrinimas.....	22
<b>2. Eksperimentinio tyrimo įranga .....</b>	<b>24</b>
2.1.    Termokamera .....	25
2.2.    Dujų saugojimo talpos.....	25
2.3.    Dujų debito matavimo priemonės .....	26
2.4.    Vakuuminis siurblys.....	27
2.5.    Temperatūrų matavimo sistema .....	28
2.6.    Slėgio matavimo sistema.....	28
2.7.    Membranos modulis .....	29
2.8.    Dujinis chromatografas .....	29
2.9.    Tyrimo objektas – polimerinė membrana 275PPSU10GLY .....	30
2.10.    Laminarinio srauto matuoklis.....	30
<b>3. Eksperimentinio tyrimo teoriniai pagrindai .....</b>	<b>32</b>
3.1.    Per polimerinę membraną dujų prasiskverbimo mechanizmai .....	32
3.2.    Eksperimentams naudojamų CO <sub>2</sub> ir CH <sub>4</sub> mišinių sudarymas .....	33
3.3.    Eksperimentų matavimo rezultatų apdorojimas .....	34
3.4.    Per polimerinę membraną prasiskverbusių ir neprasiskverbusių dujų parametrų skaičiavimo modelis .....	37
3.4.1.    Prasiskverbusių per membraninio modulio elementą dujų parametrų skaičiavimas... ..	38
3.4.2.    Neprasiskverbusio mišinio parametrų modulio elemento ištekėjime skaičiavimas ....	39
<b>4. Tyrimo eksperimentiniai rezultatai .....</b>	<b>42</b>
4.1.    Tyrimams naudotos polimerinės membranos struktūra .....	42
4.2.    Dujų tūrinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo prieš ir už membranos .....	44

4.3.	Dujų masinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo prieš ir už membraną .....	45
4.4.	Membranos 275PPSU10GLY pralaidumas su skirtingų koncentracijų mišiniais .....	46
4.5.	Dujų koncentracijos pokyčio priklausomybė nuo slėgių skirtumo prieš ir už membraną 46	
4.6.	Eksperimentinių tyrimo rezultatų apibendrinimai.....	48
4.7.	Tyrimo trūkumai ir tolimesnė eiga.....	49
<b>Išvados .....</b>		<b>50</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>		<b>51</b>
<b>Priedai.....</b>		<b>54</b>
1 priedas.	Mokslinė publikacija žurnale „Polymers“ .....	54



## Paveikslų sąrašas

1 pav. Biodujų gerinimo technologijų plėtra .....	17
2 pav. Biometano paruošimo ciklas.....	18
3 pav. Biodujų gerinimo plantacijos schema.....	19
4 pav. Membranos modulis su silikonine membrana .....	19
5 pav. Pralaidumo eksperimentų rezultatai.....	20
6 pav. Standartiniai eksperimentinių polimerinių membranų moduliai .....	20
7 pav. Tuščiavidurio pluošto mišrios matricos membranos schema .....	21
8 pav. Galimi plokščios membranos struktūros variantai.....	21
9 pav. Nemodifikuota PTMSPM polimero membrana.....	22
10 pav. Modifikuota PTMSPM membrana su apsauga viršuje .....	22
11 pav. Polieterimido (polyetherimide) membranos skerspjūvis .....	22
12 pav. Polieterimido (polyetherimide) membranos skerspjūvis su padidintu tankiuoju sluoksniu ..	22
13 pav. Įrenginys skirtas polimerinių membranų tyrimams .....	24
14 pav. Įrenginio skirto polimerinėms membranoms tirti schema .....	24
15 pav. Termokamera.....	25
16 pav. Dujų saugojimo talpos .....	26
17 pav. Rotametrai.....	26
18 pav. Burbulinis srauto matuoklis .....	27
19 pav. Vakuuminis dujų siurblys .....	28
20 pav. Slėgio matavimo sistema .....	28
21 pav. Membranos modulis patalpintas termokameroje.....	29
22 pav. Membranos modulio pertvara bei dangčiai .....	29
23 pav. Dujinis chromatografas.....	29
24 pav. Chromatograma .....	30
25 pav. Membrana 275PPSU10GLY .....	30
26 pav. Laminarinio srauto elementas su mikromanometru FCO12.....	31
27 pav. Membrana 275PPSU10GLY lyginama su Robesono eksperimentų rezultatais.....	36
28 pav. Iteracinio skaičiavimo algoritmas .....	41
29 pav. Membranos skerspjūvio nuotrauka, didinimas 400 kartų.....	42
30 pav. Membranos skerspjūvio nuotrauka, didinimas 500 kartų.....	42
31 pav. Membranos skerspjūvio nuotrauka, didinimas 700 kartų.....	42
32 pav. Membranos priekinio vaizdo nuotrauka, didinimas 100 kartų.....	43
33 pav. Membranos priekinio vaizdo nuotrauka, didinimas 1000 kartų.....	43
34 pav. Membranos priekinio vaizdo nuotrauka, didinimas 2000 kartų.....	43
35 pav. Membranos priekinio vaizdo nuotrauka, didinimas 5000 kartų.....	43
36 pav. Membranos priekinio vaizdo nuotrauka, didinimas 7000 kartų.....	43
37 pav. Dujų tūrinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 9,46%; CO <sub>2</sub> – 90,54% .....	44
38 pav. Dujų tūrinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 19,72%; CO <sub>2</sub> – 80,28% .....	44
39 pav. Dujų tūrinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 35,35%; CO <sub>2</sub> – 64,65% .....	44
40 pav. Dujų tūrinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 60,05%; CO <sub>2</sub> – 39,95%; .....	44

41 pav. Dujų masinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 9,46%; CO <sub>2</sub> – 90,54%; .....	45
42 pav. Dujų masinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 19,72%; CO <sub>2</sub> – 80,28%; .....	45
43 pav. Dujų masinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 35,35%; CO <sub>2</sub> – 64,65%; .....	45
44 pav. Dujų masinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 60,05%; CO <sub>2</sub> – 39,95%; .....	45
45 pav. Membranos 275PPSU10GLY pralaidumo priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 9,46%; CO <sub>2</sub> – 90,54%; .....	46
46 pav. Membranos 275PPSU10GLY pralaidumo priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 19,72%; CO <sub>2</sub> – 80,28%; .....	46
47 pav. Membranos 275PPSU10GLY pralaidumo priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 35,35%; CO <sub>2</sub> – 64,65%; .....	46
48 pav. Membranos 275PPSU10GLY pralaidumo priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 60,05%; CO <sub>2</sub> – 39,95%; .....	46
49 pav. Per polimerinę membraną prasiskverbusių dujų koncentracijos pokyčio priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 60,05%; CO <sub>2</sub> – 39,95%; .....	47
50 pav. Per polimerinę membraną prasiskverbusių dujų koncentracijos pokyčio priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 35,35%; CO <sub>2</sub> – 64,65%; .....	47
51 pav. Per polimerinę membraną prasiskverbusių dujų koncentracijos pokyčio priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 19,72%; CO <sub>2</sub> – 80,28%; .....	47
52 pav. Per polimerinę membraną prasiskverbusių dujų koncentracijos pokyčio priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH <sub>4</sub> – 9,46%; CO <sub>2</sub> – 90,54%; .....	47
53 pav. Pratekančių dujų tūrinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo, esant skirtingoms dujų koncentracijoms.....	48
54 pav. Polimerinės membranos pralaidumo skirtingiems dujų mišiniam priklausomybė nuo slėgių skirtumo.....	48
55 pav. Prasiskverbusių dujų sudėties pokyčio priklausomybė nuo slėgių skirtumo, esant skirtingoms dujų koncentracijoms.....	48
56 pav. Prasiskverbusių dujų masinio debito priklausomybė nuo slėgių skirtumo, esant skirtingoms dujų koncentracijoms.....	48

## Lentelių sąrašas

1 lentelė. Biodujų sudėtis pagal gavimo būdą .....	14
2 lentelė. Iš skirtingų atliekų gautų biodujų sudėtis .....	14
3 lentelė. Robesono eksperimentiniai rezultatai 1991 m. ir 2008 m. ....	37

## Įvadas

Iškastinio kuro naudojimas, siekiant patenkinti nuolatos augantį žmonijos energijos suvartojimą, sukėlė nemažai gamtą niokojančių reiškinių. Deginant iškastinį kurą į aplinką išmetami teršalai, sukeliantys šiltnamio efektą. Pagrindinės dujos, sukeliančios šiltnamio efektą – anglies dioksidas. Vien dėl anglies dioksido šiltnamio efektas sustiprėja 60 %. Taip pat šiltnamio efektą sukelia ir metanas, tačiau išmetamo į aplinką metano dalis kur kas mažesnė už anglies dioksido [1]. Be šiltnamio efekto dėl teršalų emisijų atsiranda ir kiti žalingi reiškiniai, tokie kaip rūgštiniai lietūs, ozono sluoksnio ardymas, ekosistemos trikdymas bei neigiamas poveikis žmonių sveikatai [2]. Visas šis sąrašas problemų, kartu su mintimi, jog iškastinio kuro išteklių riboti, skatina atsinaujinančių ir gamtą tausojančių energijos išteklių naudojimą.

Atsinaujinanti energetika dažniausiai skirstoma į 5 rūšis: hidro-, biomasės, geoterminė, saulės ir vėjo energija, tačiau kaip atsinaujinantys energijos šaltiniai dar gali būti paminėti ir jūros bangų energija bei potvynių ir atoslūgių energija [3]. Šiame magistro baigiamajame projekte visas dėmesys skiriamas būtent iš biomasės gaunami energijos rūšiai – biodujoms. Biodujos – tai puvimo proceso metu išgaunamos dujos, kuriose yra degimui reikalingo komponento angliavandenilio – metano. Kartu su metanu biodujose taip pat yra ir degimui nenaudingų komponentų, tokių kaip anglies dioksido, vandenilio sulfito ir azoto. Neapdorotų biodujų deginimas nėra tinkamas sprendimas dėl kelių priežasčių. Visu pirma, kuomet deginamos biodujos su didele anglies dioksido dalimi, degimas tampa neefektyvus, nes anglies dioksidas – degimui nenaudingas komponentas, tiesiogiai mažinantis dujų šilumingumo vertę. Kita priežastis, dėl kurios biodujos, kaip pirminis produktas, negali būti deginamas – aplinkos tarša. Deginant gryną metaną išsiskiria dideli kiekiai anglies dioksido ir šis kiekis tik išaugtų deginant biodujas, kuriose CO<sub>2</sub> yra viena iš sudėtinųjų dalių, todėl reikalingas šios problemos sprendimas, kuris realizuojamas naudojant biodujų gerinimo technologijas.

Skiriamos trys pagrindinės ir daugiausiai išplėtotos biodujų gerinimo technologijos [4] – tai plovimas vandenių ar chemikalais, slėginė adsorbcija ir membraninių technologijų panaudojimas. Nors šios technologijos skirtingos, tačiau jų veikimo principas toks pats. Taikant šias technologijas biodujose esantis metanas yra išgryninamas, t. y., nuo metano atskiriami degimui nenaudingi komponentai, taip padidinant dujų šilumingumo vertę. Taip iš dalies išsprendžiama padidėjusi aplinkos tarša bei neefektyvus kuro deginimas.

Magistro baigiamajame projekte orientuojamasi į membraninių technologijų panaudojimą dėl jų patogios blokinės struktūros, nedidelių kaštų ir nesudėtingų eksperimentinių tyrimų realizacijos [5]. Šis darbas – tęstinis. Bakalauro baigiamajame projekte taip pat buvo analizuojamos bei tiriamos membraninės technologijos, tačiau eksperimentams buvo naudojamos tik grynos anglies dioksido ir metano dujos, taip siekiant nustatyti tyrimams naudotų polimerinių membranų pagrindinius efektyvumo parametrus – pralaidumą ir selektyvumą. Tęsiant šiuos tyrimus, magistro baigiamajame darbe buvo naudojami skirtingų koncentracijų anglies dioksido ir metano binariniai mišiniai, pratekėjusių per polimerinę membraną dujų sudėtį matuojant dujiniu chromatografu, taip siekiant ištirti realų dujų koncentracijos pokytį, lyginant įtekančias ir ištekančias dujas. Taip pat magistro baigiamajame projekte pagal bakalauro baigiamojo projekto tyrimų rezultatus buvo pasirinkta viena iš penkių polimerinių membranų. Membrana buvo pasirinkta ne tik pagal tyrimų metu apskaičiuotą selektyvumo vertę, bet ir pagal pralaidumą atskiriems biodujų komponentams.

Magistro baigiamojo projekto tikslas – eksperimentiškai ištirti polimerinę membraną 275PPSU10GLY, kuri pagaminta iš polyfenylsulfono polimero su glicino priemaišomis, naudojant skirtingų koncentracijų anglies dioksido ir metano binarinius mišinius. Pagrindiniai projekto uždaviniai:

1. atlikti literatūros analizę, apžvelgiant pagrindinius biodujų gerinimo būdus, daugiausiai dėmesio skiriant biodujų gerinimui naudojant membranines technologijas;
2. išanalizuoti eksperimentiniams tyrimams naudotų anglies dioksido ir metano mišinių gamybos procesą;
3. išanalizuoti įrenginį, skirtą polimerinių membranų pralaidumui tirti, kartu su dujų sudėties nustatymui naudojamu dujiniu chromatografu;
4. išanalizuoti dujų pralaidumo per polimerines membranas teorinius pagrindus;
5. išanalizuoti eksperimentinių tyrimų metu gautus rezultatus ir pateikti išvadas;
6. atlikti membranos struktūros analizę, panaudojant optinį mikroskopą.

Šio baigiamojo projekto naujumas grindžiamas pateikiamais rezultatais, kuriuose, skirtingai nei mokslinėse publikacijose, membranos efektyvumas nusakomas ne apskaičiuotuoju selektyvumu, o chromatografinės analizės metu nustatytais, per polimerinę membraną pratekėjusių dujų, sudėties vertėmis, apskaičiuojant daug praktiškesnį dydį – dujų koncentracijos pokytį  $\Delta C$ . Siekiant nustatyti šį parametą neužtenka naudoti grynų anglies dioksido ir metano dujų, todėl tyrimams specialiai gaminami įvairių koncentracijų šių dujų mišiniai.

## 1. Literatūros analizė

Biodujos išskiriamos puvimo proceso metu, esant anaerobinėms sąlygoms. Biodujos išgaunamos iš įvairių atliekų, tokių kaip: buitinių nuotekų, agrarinio sektoriaus atliekų, maisto pramonės atliekų [6–8]. Biodujų naudojimo perspektyva – gamtinių dujų dalinis arba visiškas pakeitimas, nes kaip žinoma, gamtinių dujų ar kito iškastinio kuro išteklių riboti. Ką tik išgautos biodujos, kaip pirminis produktas, susidaro iš trijų pagrindinių komponentų, tai anglies dioksido ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) ir azoto ( $\text{N}_2$ ). Taip pat biodujose be anksčiau minėtų komponentų gali būti vandenilio sulfido ( $\text{H}_2\text{S}$ ), vandenilio ( $\text{H}_2$ ), amoniako ( $\text{NH}_3$ ), deguonies ( $\text{O}_2$ ), anglies monoksido ( $\text{CO}$ ) ar kietųjų dalelių (dulkių) [9, 10]. Tačiau palyginti su pagrindiniais trimis anksčiau išvardytais komponentais, šių komponentų koncentracija itin maža [6]. Biodujų, kaip pirminio produkto, sudėtis priklausomai nuo gavimo būdo pateikta 1 lentelėje.

1 lentelė. Biodujų sudėtis pagal gavimo būdą [6]

	<b>Biodujų komponentas</b>	$\text{CH}_4$ (%)	$\text{CO}_2$ (%)	$\text{N}_2$ (%)	$\text{O}_2$ (%)	$\text{H}_2\text{S}$ (ppm)	Benzenas ( $\text{mg m}^{-3}$ )	Toluenas ( $\text{mg m}^{-3}$ )
<b>Biodujų gavimo būdas</b>	Iš sąvartynų atl.	45–62	24–40	1–17	1–2,6	15–427	0,6–35,6	1,7–287
	Iš kanalizacijos atl.	58–65	33–40	1–8	<1	0–24	0,1–0,3	2,8–11,8
	Iš organinių atl.	60–70	30–40	1	1–5	10–180	0,1–1,1	3–7

Biodujos užima svarbią dalį atsinaujinančioje energetikoje, nes yra gaminamos iš įvairių atliekų ir šiukšlių gali būti naudojamos pakeičiant gamtines dujas. Planuojama, jog per 2012–2022 metų laikotarpį biodujų suvartojimas išaugs daugiau nei dvigubai – nuo 14,5 iki 29,5 GWh [6], o biodujų jėginių skaičiaus augimas akivaizdus [11]. Biodujos gali būti naudojamos kaip kuras elektros gamybai, šilumos ar pramoninio garo generavimo įrenginiuose ar netgi kaip kuras transportui.

Pagrindinis komponentas biodujose – angliavandenis metanas ( $\text{CH}_4$ ). Pirminiame biodujų produkte gali būti ir kitų angliavandenių, tačiau jų koncentracija labai maža ir nedaro jokios įtakos biodujų šilumingumui, o metanas šią vertę didina tiesiogiai. Pagrindinė biodujų panaudojimo problema – didelis kiekis degimui nenaudingų komponentų, kurie mažina dujų šilumingumą. 2 lentelėje pateiktos tipinės biodujų koncentracijų vertės, gaunamos skirtingais būdais.

2 lentelė. Iš skirtingų atliekų gautų biodujų sudėtis [6]

<b>Komponentai</b>	<b>Buitinės atl. atliekos</b>	<b>Nuotekų atl. atliekos</b>	<b>Agrokultūrų atl. atliekos</b>	<b>Maisto pramonės atl. atliekos</b>
$\text{CH}_4$ , % tūrio	50–60	60–75	60–75	68
$\text{CO}_2$ , % tūrio	34–38	19–33	19–33	26
$\text{N}_2$ , % tūrio	0–5	0–1	0–1	–
$\text{O}_2$ , % tūrio	0–1	< 0,5	< 0,5	–
$\text{H}_2\text{O}$ , % tūrio	6	6	6	6
Viso, % tūrio	100	100	100	100
$\text{H}_2\text{S}$ $\text{mg/m}^3$	100–900	1000–4000	3000–10 000	400
$\text{NH}_3$ $\text{mg/m}^3$	–	–	50–100	–
Odorantai $\text{mg/m}^3$	0–200	–	–	–
Org priemaišos, $\text{mg/m}^3$	100–800	–	–	–

Siekiant efektyviai panaudoti biodujas aukšto lygio technologiniuose (energetiniuose) įrenginiuose, reikia sumažinti degimui nereikalingų priemaišų kiekį, taip išgryninant biodujose esantį metaną, t. y., iš biodujų atskirti anglies dioksidą, taip gaunant aukštos koncentracijos biometaną, kuris būtų tinkamas deginti energetiniuose įrenginiuose ar transporte. Anglies dioksidas sudaro didelę dalį biodujų (30–50 %), o metanas atitinkamai (50–70 %), taigi pritaikius tinkamas technologijas bei atskyrus anglies dioksidą, metano padaugėtų tam tikrais atvejais net dvigubai. Tai padidintų biodujų šilumingumo vertę. Kaip žinoma, gamtinėse dujose metano gali būti nuo 80 % iki 99 %, o likusią dalį sudaro anglies dioksidas bei aukštesnės eilės angliavandeniliai, todėl palyginus negerintų biodujų ir gamtinių dujų tiekiamų į energetikos sistemas sudėtį, susidaro didelis kontrastas tarp kuro šilumingumo verčių. Iš šių faktų suformuojamas biodujų gerinimo tikslas – išgryninti biodujose metaną tiek, kad būtų tenkinami dujų tiekimo į energetines sistemas reikalavimai.

### **1.1. Biodujų gerinimo būdai**

Kaip minėta anksčiau – pagrindinis biodujų gerinimo tikslas yra atskirti biodujose esantį anglies dioksidą, taip padidinant biodujose esančio metano koncentraciją [12]. Biodujų kokybės gerinimo technologijų plėtrai skiriama labai daug dėmesio, tai galima spręsti iš mokslinių publikacijų skaičiaus. Literatūroje išskiriami trys pagrindiniai metodai [9]:

- plovimas vandeniu ar chemikalais;
- slėginė adsorbcija;
- membraninės technologijos.

Nereikalingų dujų komponentų šalinimo būdai taikomi tiek biodujų, tiek gamtinių dujų valymo tikslams.

#### **1.1.1. Plovimas vandeniu ar chemikalais**

Anglies dioksido atskyrimas iš biodujų gali būti realizuojamas panaudojant biodujų plovimo vandeniu technologiją. Šios technologijos principas remiasi tuo, jog anglies dioksido dujos yra tirpesnės vandenyje nei metanas, t. y., vanduo geba lengviau absorbuoti anglies dioksidą nei metaną. Technologijos veikimo principas remiasi tuo, kad suslėgtos dujos kontaktuoja su vertikaliu vandens debitu specialiai tam sukurtoje kolonoje [13]. Tam, kad procesas vyktų sklandžiai, turi būti užtikrinti priešpriešinis tekėjimas, kuomet vanduo ir dujos teka priešingomis kryptimis. Po tokio biodujų kontakto su vandeniu, biodujose pasikeičia sudėtis – pamažėja anglies dioksido koncentracija ir atitinkamai padidėja metano. Absorbavus biodujose esantį CO<sub>2</sub>, gaunamos dujos su padidėjusia drėgme, kurią būtina pašalinti. Drėgmės šalinimas atliekamas panaudojant glikolio tirpalą. Plovimas gali būti atliekamas ne tik vandeniu, gali būti panaudojami ir įvairūs organiniai tirpalai, taip padidinant technologijos efektyvumą [14–18], tačiau kartu kyla ir technologiniai kaštai. Pavyzdžiui, vienas iš biodujų plovimui naudojamų ploviklių gali būti kalcio hidroksidas, kuris gaunamas paprastai – gesintas kalkes užpilant vandeniu [19]. Anglies dioksido pašalinimas iš biodujų apibrėžiamas įvairiais parametrais, tokiais kaip vandens / dujų santykis, temperatūra, CO<sub>2</sub> koncentracija mišinyje. Kinijos mokslininkai teigia, jog šiuo metodu galima pasiekti efektyvumą iki 94,2 %, o darbiniai slėgiai gali siekti net 12 bar. Didinant darbinį slėgį pasiekiamas didesnis efektyvumas [20].

#### **1.1.2. Slėginė adsorbcija**

Biodujų gerinimas realizuojamas naudojant slėginės adsorbcijos technologiją. Ši technologija grindžiama biodujų kontaktu su specialios medžiagos (adsorbuojančios) paviršiumi, todėl atskiriami

nepageidaujami biodujų komponentai (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ir kt.) [40]. Biodujos su paviršiumi kontaktuoja esant aukštam slėgiui, o vėliau slėgis žeminamas tam, kad dujos būtų desorbuojamos. Šis metodas puikiai tinka anglies dioksido ir vandenilio sulfido atskyrimui nuo biodujose esančio metano, taip padidinant metano koncentracijos kiekį, kartu didinant biodujų šilumingumo vertę [14–17].

### **1.1.3. Membraninės technologijos**

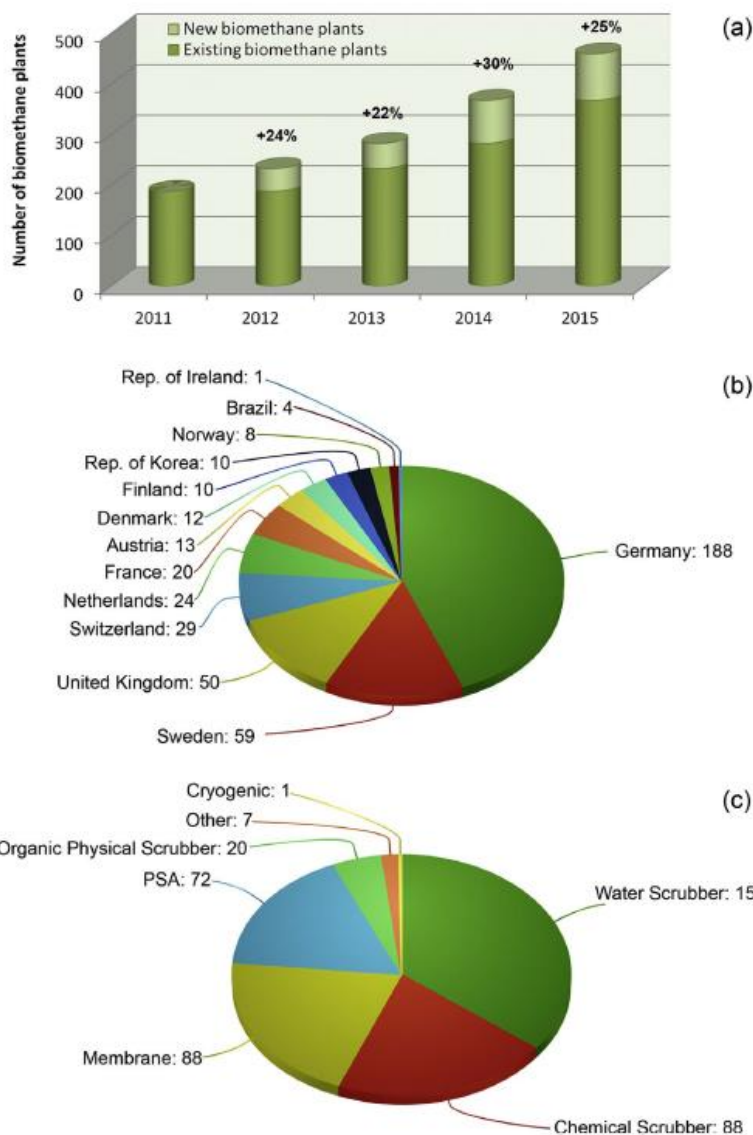
Dujų atskyrimas naudojant membranines technologijas, tai vienas pagrindinių biodujų gerinimo metodų, turinčių platų pritaikymą [21]. Gali būti naudojamos skirtingų tipų membranos, pavyzdžiui, molžemio, ceolito, anglies, silikono ar iš kitų medžiagų pagamintos membranos [22], kurios viena kitą lenkia įvairiais parametrais, tokiais kaip selektyvumas ar pralaidumas. Membranos taip pat gaminamos skirtingų formų, taip padidinant ar sumažinant labai svarbų parametą – efektyvų membranos plotą, kuris apibrėžiamas kaip plotas, per kurį vyksta dujų prasiskverbimas. Visas membraninių technologijų veikimo principas remiasi tuo, jog dėl sukurto dujų slėgio prieš membraną dujos skverbiasi per ją, taip pakeisdamos sudėtį. Slėgis gali būti sukuriamas įvairiais kompresoriais ar tiesiog suslėgus gautas žalias (nevalytas) biodujas. Membraninės technologijos sulaukia vis daugiau mokslininkų bei inžinierių dėmesio dėl savo patogaus įdiegimo ir paprasto veikimo principo [14–17].

### **1.2. Biodujų gerinimo technologijas lyginantys moksliniai straipsniai**

Pasaulyje vis daugėja biodujų jėgainių, todėl natūralu, jog vis didėja gaminamų biodujų kiekis. Iš agrokultūrų, mėšlo ar sąvartynų išgaunamos biodujos kartu su metanu turi didelį kiekį anglies dioksido. Dėl šios priežasties biodujos negali būti tiekiamos kartu su gamtinėmis dujomis į dujų tiekimo sistemas. Taip pat biodujos negali būti naudojamos kaip kuras transportui. Tam, kad biodujos būtų naudojamos transporte ar tiekiamos į gamtines dujas naudojančius energetikos įrenginius, iš biodujų turi būti pašalinti degimui nereikalingi komponentai. Biodujų naudojimo energetiniuose objektuose problemai spręsti, t. y., anglies dioksido mažinimui biodujose, jau yra sukurta daug mokslininkų patvirtintų biodujų gerinimo būdų. Pastaruoju metu išleistas ne vienas mokslinis straipsnis, kurio tikslas – palyginti pagrindinius biodujų gerinimo būdus, pateikiant kiekvieno privalumus ir trūkumus, tarp kurių – efektyvumas, kaina, įrenginio sudėtingumas ir kt. Literatūros šaltiniai [14–17] – tai moksliniai straipsniai, kuriuose aprašomos ir lyginamos biodujų gerinimo technologijos. Angelidaki ir kt. [14] teigia, jog biodujų plantacijų, kartu su įrengtomis gerinimo technologijomis, skaičius auga. Biodujose esantis anglies dioksidas, kartu su kitomis nereikalingomis priemonėmis, atskiriamas daugiausia naudojant pagrindines tris, anksčiau aprašytas, biodujų gerinimo technologijas. 1 pav. pavaizduotas biometano plantacijų skaičiaus augimas, kartu pateikiant ir šių plantacijų geografines padėtis bei biodujų gerinimo technologijų pasiskirstymą. 1 pav. (a) dalyje matosi biodujų plantacijų augimo tendencija. Kasmet nuo 2011 metų šis skaičius auga nuo 24% iki 30% per metus. Šalis turinti daugiausia biodujų plantacijų – Vokietija. 2015 metais jau buvo pastatyta 188 biodujų plantacijos. Kitos šalys palyginti su Vokietija smarkiai atsilieka, o artimiausiai yra Didžioji Britanija ir Švedija turinčios 50 ir 59 biodujų plantacijas atitinkamai.

1 pav. (c) dalyje atvaizduojamas technologijų pasiskirstymas, kur galima pastebėti vienareikšmį plovimo vandeniui pranašumą, tačiau taip pat galima pastebėti ir membraninės technologijos populiarumą. Šie 2015 metų rezultatai pateikti apačioje:





**1 pav.** Biodujų gerinimo technologijų plėtra [14]. (a) – biometano (biodujų gamybos ir jų gerinimo) jėgainių skaičiaus augimas 2011-2015 m.; (b) – biometano plantacijų skaičius atskirose šalyse; (c) – biometano plantacijose naudojamos biodujų gerinimo technologijos.

Literatūros šaltiniuose [15, 16] nurodomi pagrindiniai biodujų gerinimo metodai praktiškai sutampa su šaltiniu [14]. Kaip pagrindiniai įvardinami – plovimas vandeniu ir įvairiais chemikalais bei slėginė adsorbcija, tačiau vietoj [14] šaltinyje minėtų membraninių technologijų kaip trečiasis pagrindinis biodujų gerinimo būdas įvardinamas slėgė adsorbcija (angl. *Pressure swing adsorption*). Šie išvadų skirtumai susidaro dėl publikacijų laiko skirtumo, kuris yra apie 5 metus. Pagal tai galima matyti membraninių technologijų plėtros spartą.

Sekančioje publikacijoje [17] taip pat lyginamos biodujų gerinimo technologijos, tačiau šios technologijos aprašomos detaliau, pavyzdžiui, apie membraninių technologijų veikimo principą paminimas faktas, jog per polimerines membranas lengviau turi prasiskverbti anglies dioksidas negu metanas, nors šis faktas straipsnyje eksperimentiškai nepagrindžiamas, mano bakalauro ir magistrantūros baigiamojo darbo tyrimų metu atlikti eksperimentai patvirtina šį teiginį (apie eksperimentų rezultatus žr. 4 skyriuje). Siekiant padidinti membraninių technologijų efektyvumą, membranos moduliai gaminami įvairių geometrinių formų, pavyzdžiui, tuščiavidurio pluošto membranos moduliai (angl. *Hollow fiber membrane modules*). Tai vamzdelio formos membranos

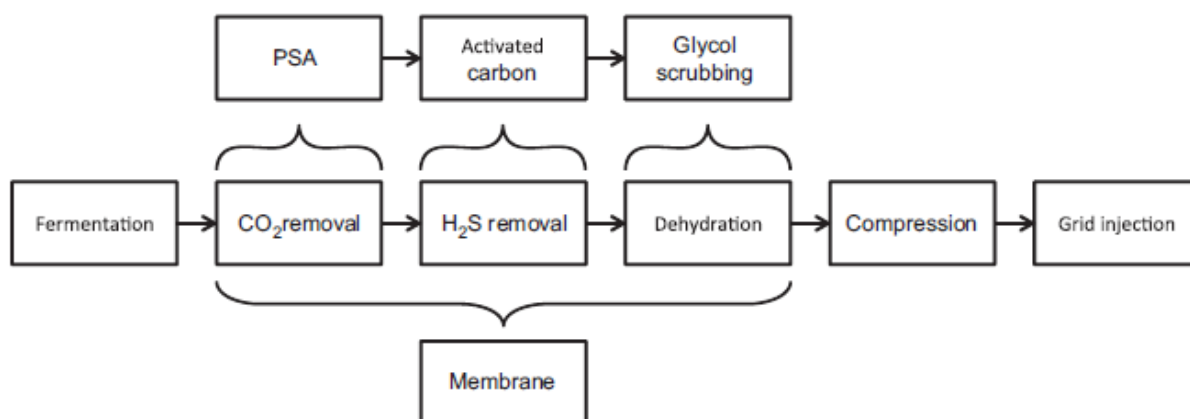
modulis. Vamzdelio sienelės pagamintos iš polimero, o viduje – tuščia ertmė, kurioje sukeliamas biodujų slėgis priverčia dujas skverbtis per sienelę, tokiu būdu keičiant biodujų sudėtį [17].

Pagrindiniai membraninių technologijų privalumai, kuriais ši technologija lenkia kitas [17]:

- membranines technologijas lengva pritaikyti bet kurioje biodujų valymo plantacijoje, nes viskas susideda iš nesunkiai surenkamų dalių;
- po biodujų valymo gaunamas biometanas gali būti nuo 95-99% grynumo. Toks grynumas užtikrinamas leidžiant dujas per kelias membranų pakopas;
- biometano srautas gali būti nuvedamas ten kur reikia, be jokių papildomų kompresorių.
- naudojant membranines technologijas nereikalingi jokie papildomi chemikalai, kurie dažniausiai kelia technologijų kainas;
- membraninių technologijų įrenginiams nereikia „apšilti“, todėl jie gali būti greitai paleidžiami bei išjungiami.

### 1.3. Biodujų gerinimo naudojant polimerines membranas aktualumas

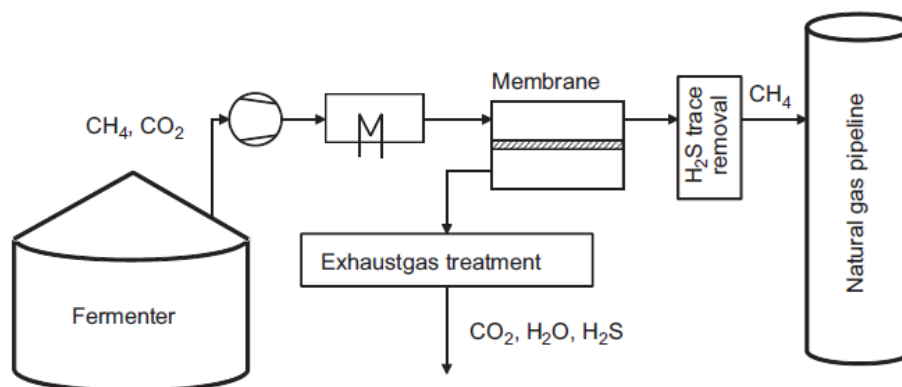
Moksliniai straipsniai, rašomi apie biodujų gerinimo technologijas, pateikia tiek privalumus, tiek trūkumus apie skirtingus anglies dioksido atskyrimo iš biodujų metodus, tačiau šiandien dar nėra nuspręsta ir patvirtinta, jog viena technologija smarkiai lenkia kitas. Scholz ir kt. [5] daugiau orientuojasi į membranines technologijas ir jų aktualumą bei patogų pritaikymą pagrindžia labai paprastai [5]:



2 pav. Biometano paruošimo ciklas [5]

Kaip matoma 2 pav. skirtingos biodujų gerinimo technologijos padengia tik tam tikrus biodujų gerinimo etapus. Pavyzdžiui, schemoje pažymėta, jog anglies dioksido atskyrimui gali būti naudojamas slėginio adsorbavimo metodas, tuomet tam, kad būtų pašalintas  $H_2S$  reiktų naudoti aktyvuotą anglį, o galiausiai, kad iš dujų būtų pašalinta drėgmė ( $H_2O$ ) reikalingas plovimas glikoliu. Šie trys biodujų gerinimo žingsniai atliekami trejomis skirtingomis technologijomis ir užtikrinti tokį biodujų gerinimo procesą yra sudėtinga. Tačiau toje pačioje schemoje pažymėtos membraninės technologijos aprėpia visus tris biometano gryninimo etapus. Tai sudaro daug paprastesnį biometano gryninimo proceso realizavimą [5]. 3 pav. apačioje pavaizduota biodujų gerinimo plantacijos schema. Žalios (nevalytos) biodujos iš fermentatoriaus slegiamos su kompresorium, tuomet jos leidžiamos per šildytuvą, kuris užtikriną vienodą ir stabilią dujų temperatūrą, tuomet vyksta biodujų gerinimo procesas membraniniame modulyje, kurio metu degimui nereikalingi komponentai atskiriami nuo

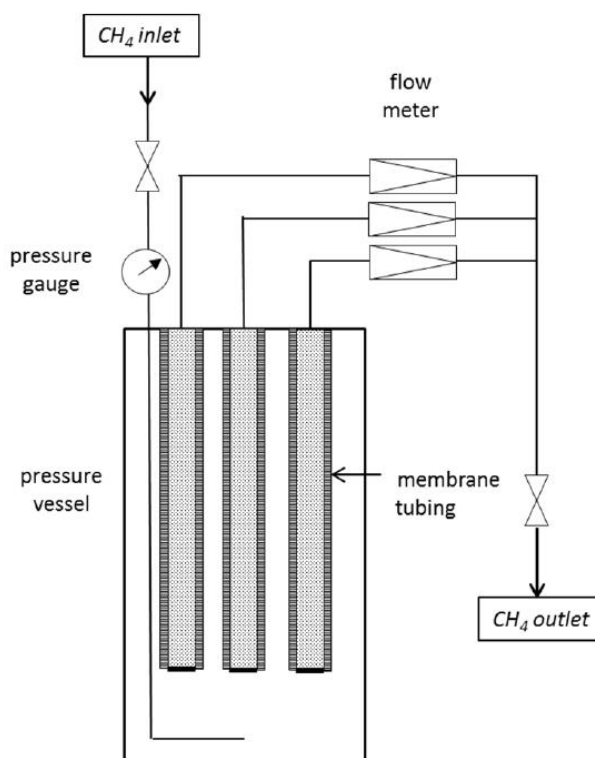
biometano. Galiausiai iš biodujų išvalomi  $H_2S$  likučiai ir tam tikro grynumo biometanas paduodamas į gamtinių dujų tinklą.



3 pav. Biodujų gerinimo plantacijos schema [5]

#### 1.4. Membraniniai moduliai

Beeskow ir kt. [23] išleido publikaciją apie polimerinių membranų pritaikymą praktikoje, kuri buvo pagrįsta atliktais eksperimentais. Šių eksperimentų metu buvo tiriama silikoninės membranos pralaidumas. Straipsnio autoriai sugalvojo šiek tiek kitokią membranos modulio struktūrą, nei standartinių tyrimuose taikomų modulių. Nors visas pralaidumo principas ir nesikeičia (slėgių skirtumas prieš ir už membranos priverčia dujas skverbtis per membranos sienelę), tačiau tai vienas iš naujesnių ir nematytų biodujų komponentų atskyrimo metodų.

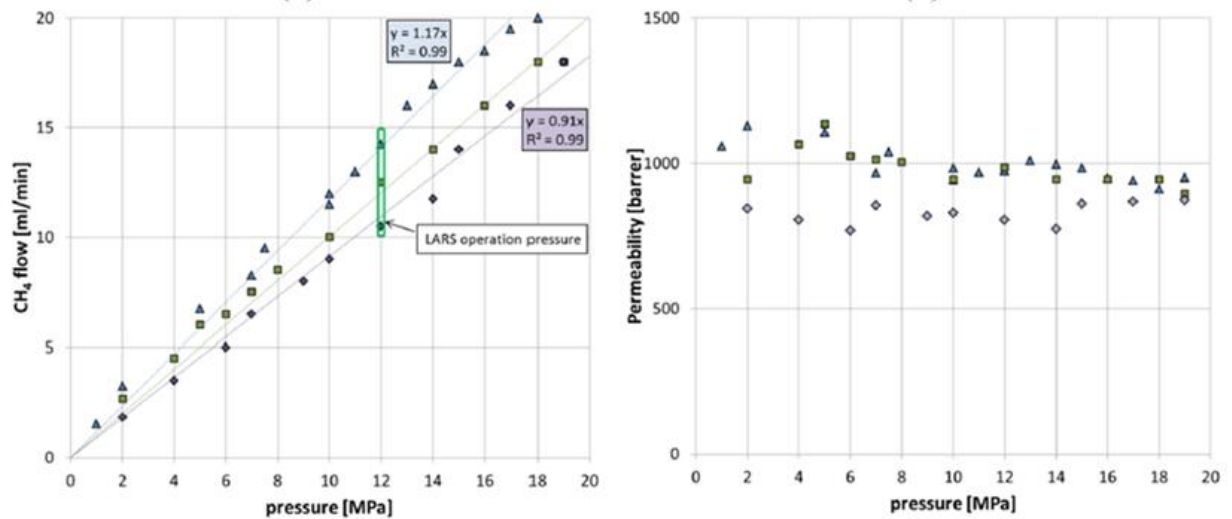


4 pav. Membranos modulis su silikonine membrana [23]

4 pav. pavaizduotas membranos modulis, kurio viduje patalpintos trys polimerinės membranos. Šios membranos, tai „Thermo fisher scientific“ tiekiamos silikoninės žarnelės (angl. Silicone tubing). Membranos modulį sudaro slėgio talpa, kuri pripildoma anglies dioksido ir metano dujomis ir

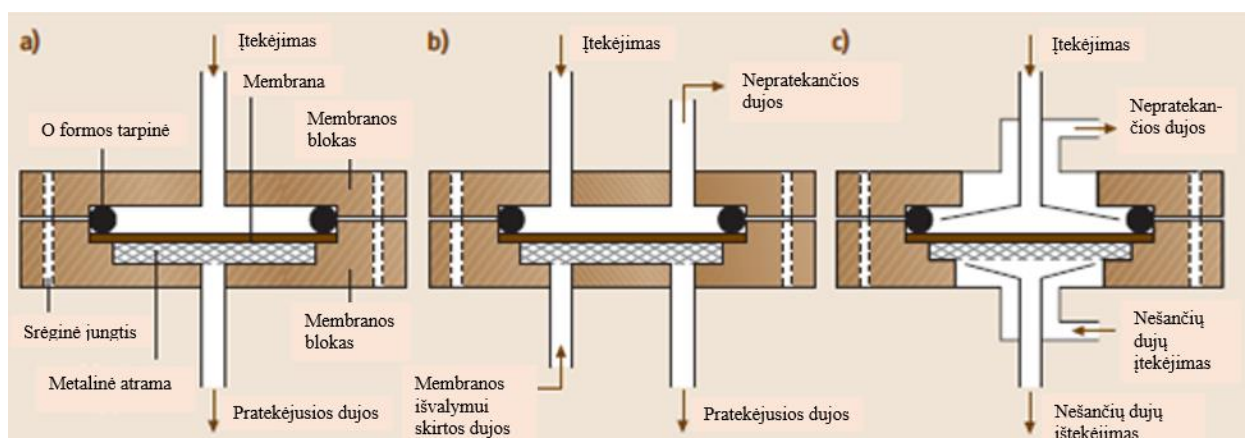
sukuriamas slėgis, kuris priverčia dujas prasiskverbti per membranos silikonines sienelės. Silikoninių membranų viduje yra fiksuoto skersmens (0,25 – 0,5 mm) stiklo rutuliukai, kurie apsaugo membraną nuo deformacijų, taip užtikrinant pastovų efektyvųjį plotą. Prasiskverbūsios dujos nuvedamos į srauto matuoklius ir galiausiai į reikalingas talpas.

Šioje 2015 metų publikacijoje pateikiami ne tik detalūs įrenginio, įskaitant ir membranos bloką, aprašymas, bet ir atliktų eksperimentų rezultatai, kurie pateikiami grafiškai:



5 pav. Pralaidumo eksperimentų rezultatai [23]

Kaip galime matyti iš 5 pav. eksperimentai buvo atlikti su grynomis metano dujomis. Eksperimentai buvo atliekami didinant slėgį inde net iki 20 MPa, o pagal gautus rezultatus galima daryti išvadą, kad metano dujų tūrinis srautas yra tiesiogiai proporcingas slėgių skirtumui prieš ir už membranos. Nors tūrinis dujų srautas kylant slėgiui ir didėja, tačiau pralaidumas, su tam tikra eksperimentams būdinga sklaida, išlaiko panašią vertę. Atitinkamai apdorojus rezultatus ir atlikus papildomus eksperimentus su anglies dioksido dujomis galima būtų preliminariai apskaičiuoti silikoninės membranos selektyvumą.



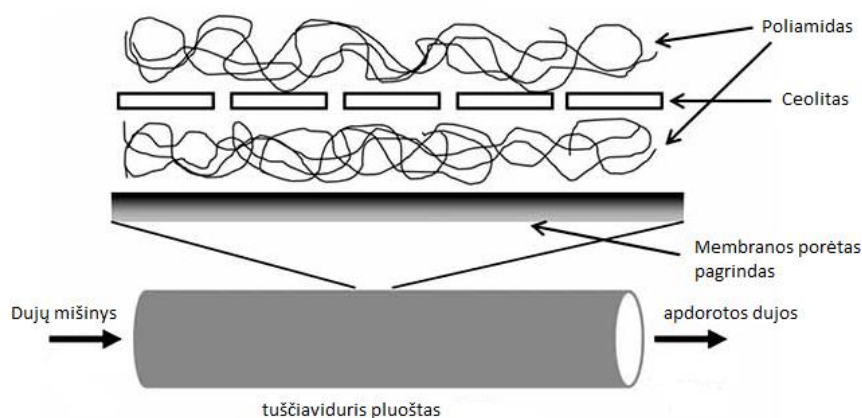
6 pav. Standartiniai eksperimentinių polimerinių membranų moduliai [24]

6 pav. pavaizduoti standartiniai membranos blokai, kurie susideda iš membranos, viršutinio, perforuotos atramos ir apatinio dangčių bei „o“ formos tarpinės. Tokių membranų blokų struktūra labai paprasta ir lengvai pritaikoma keletu pakopų atskyrimo sistemoje. Literatūros šaltinyje [24] aprašyti blokai buvo naudojami atliekant mano magistrantūros baigiamojo darbo eksperimentus.

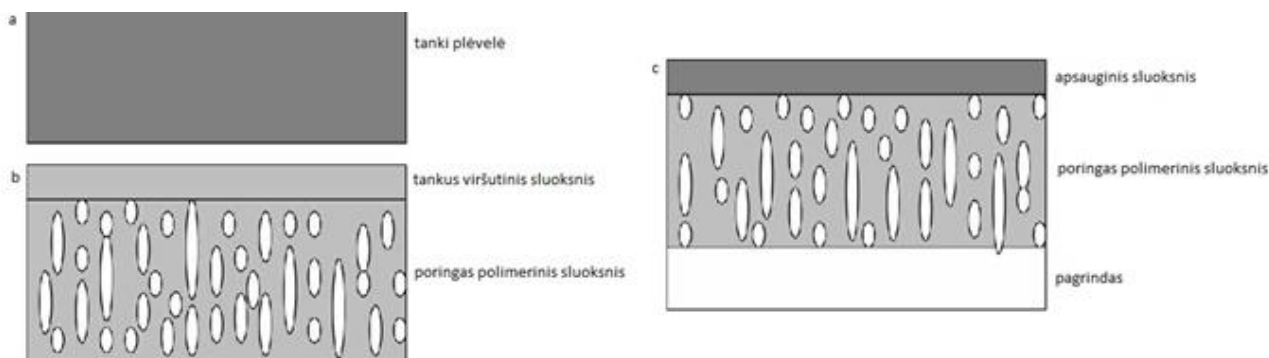
Membranos bloke daromi išėjimai ir įėjimai nuvedamoms (per membraną prasiskverbusioms dujoms), praputimams (tam, kad būtų užtikrinta pastovi dujų koncentracija prieš membraną) bei įtekėjimui. Į membranos bloką gali būti įsukami skirtingų diametru sriegiai į kuriuos įstatomos plastikinės „Festo“ firmos vamzdelius dujoms. Tokio tipo membranos bloką tyrimams pasirinkome būtent dėl paprastos ir patikimos struktūros. „O“ formos tarpinės užtikrina sandarumą, perforuota atrama neleidžia membranai deformuotis, o metaliniai korpuso dangčiai užtikrina stabilias, dideliame slėgiui atsparias darbo sąlygas.

### 1.5. Membranų struktūra

Siekiant didelio našumo ir kokybiško atskyrimo, naudojamos mišrios matricos membranos (angl. *Mixed matrix membranes*) (7 pav.) [25]. Tokias membranas sudaro keletas (3–4) skirtingas funkcijas atliekančių sluoksnių, kurie užtikrina tinkamą atskiriamų dujų pralaidumą ir selektyvumą, mechaninį atsparumą ir kt. Kiekvieno sluoksnio storis mažesnis svyruoja nuo 0,1 mm iki 0,5 mm [26]. Priklausomai nuo pasirinkto pralaidumo mechanizmo ir nuo vykdomos funkcijos, sluoksnis gali būti tankus arba poringas (8 pav.). Porų dydis gali kisti ribose nuo kelių dešimčių nm iki kelių μm [27]. Dujos per tokio tipo membranas skverbiasi pagal mišrų dujų prasiskverbimo mechanizmą. Kiekvienas iš dujų prasiskverbimo per polimerinę membraną mechanizmų atskirai aprašytas 3.1 skyriuje. Eksperimentiniuose tyrimuose, kurių rezultatai pateikiami 4 skyriuje, buvo naudojama paprastesnio tipo membrana, kuri buvo plokščio lapo formos (angl. Flat sheet membrane). Tokio tipo polimerinės membranos plačiai naudojamos tyrimams, dėl savo patogaus pritaikymo į bet kokį membranos modulį.



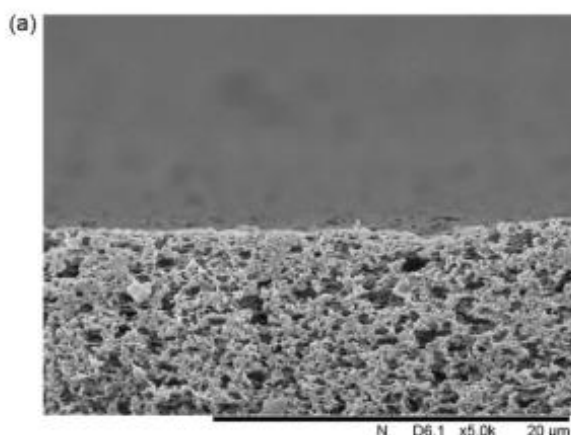
7 pav. Tuščiavidurio pluošto mišrios matricos membranos schema [27]



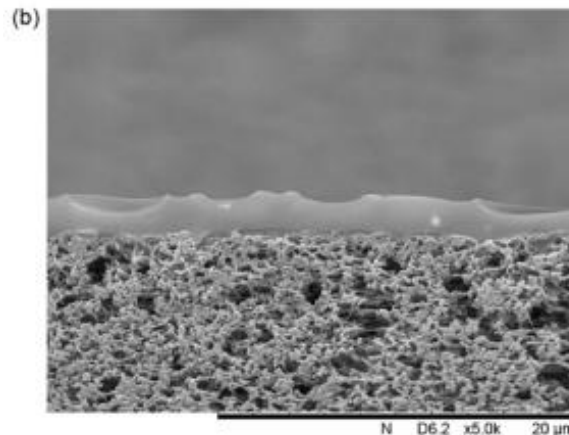
8 pav. Galimi plokščios membranos struktūros variantai [28]

Polimerinių membranų struktūros tyrimai – labai svarbi bei daug mokslininkų dėmesio sulaukianti sritis. Baigiamajame magistro projekte vienas iš uždavinių – membranos struktūros tyrimas,

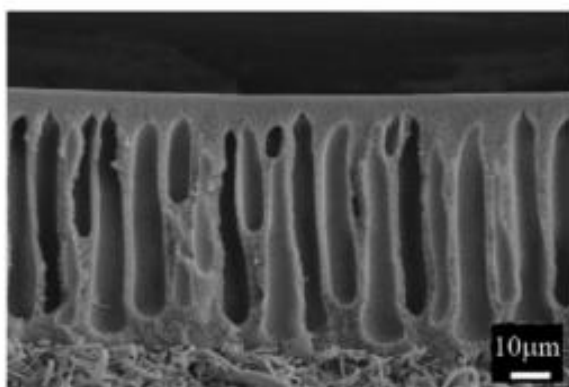
naudojant optinį mikroskopą. Optiniu mikroskopu darytos nuotraukos pateiktos 4.1 skyriuje. Palyginimui galima pasinaudoti 2020 m. mokslinės publikacijos darytas nuotraukas, kurioje tirta membrana pagaminta iš PTMSPM (poly 1-trimethylsilyl-1-propyne) polimero su MFFK-1 apsauga, tačiau struktūra panaši į magistro baigiamojo projekto eksperimentiniams tyrimams naudotos 275PPSU10GLY membranos [29]:



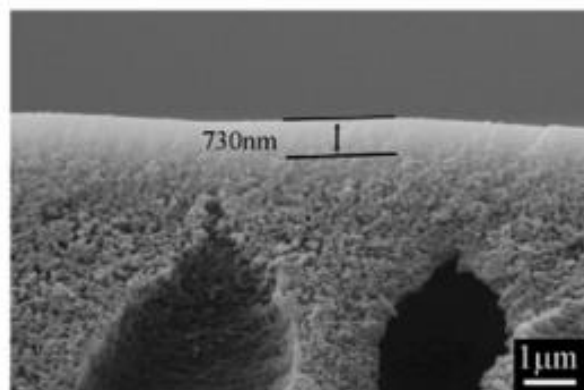
**9 pav.** Nemodifikuota PTMSPM polimero membrana [29]



**10 pav.** Modifikuota PTMSPM membrana su apsauga viršuje [29].



**11 pav.** Polieterimido (polyetherimide) membranos skerspjūvis [29]



**12 pav.** Polieterimido (polyetherimide) membranos skerspjūvis su padidintu tankiuoju sluoksniu [29]

Pav. 9 – 12 pateiktos polimerinės membranos skerspjūvio nuotraukos [29]. Kaip ir šiame literatūros šaltinyje, taip ir magistro baigiamojo projekto eksperimentinio tyrimo metu darytose nuotraukose matosi jog polimerinė membrana susideda iš dviejų sluoksnių – tankiojo bei poringojo. Šie du sluoksniai išskiriami ir kitose publikacijose [30–32]. Tiek tankiajame sluoksnyje tiek poringajame matosi polimerinės membranos poros, tačiau jų tankis bei dydis labai skiriasi. Akivaizdus šių sluoksnių skirtumas pavaizduotas 11 pav. kuomet apačioje esančios poros didelės, o viršutinis sluoksnis labai tankus. Šios publikacijos autorių dėka galima atlikti gautų rezultatų palyginimą.

### 1.6. Literatūros analizės apibendrinimas

Biodujos tai perspektyvi kuro rūšis, pasižyminti patogiu naudojimu, transportavimu bei naudinga gamtai gamybos būdu – utilizuojant įvairių pramonės sektorių šiukšles ar kitokias atliekas. Tačiau degimui nenaudingi komponentai – anglies dioksidas, vandenilio sulfatas ir azotas, gaunami biodujų gamybos metu, apsunkina biodujų naudojimą. Šių degimui nenaudingų dujų dalis gali svyruoti nuo 30% iki 50% nuo viso pagaminto biodujų kiekio. Nepaisant fakto jog biodujų gamyba ir naudojimas naudingas gamtai, tai paprasčiausiai nėra efektyvu ir reikia naudoti gerinimo technologijas, kurių

metu būtų keičiama biodujų sudėtis. Daugelyje šalių taikomos lengvatų biodujų deginimui, taip siekiant skatinti atsinaujinančios energetikos augimo spartą.

Pasaulyje vis daugėja biodujų jėginių, todėl vis daugėja gaminamų biodujų kiekis [33]. Pagal biodujų jėginių skaičių vienareikšmiškai pirmauja Vokietija [34]. Nemaža dalis taip pat priklauso Didžiajai Britanijai bei Švedijai. Nors ką tik išgautų biodujų sudėtis ir netinka efektyviam deginimui, tačiau nemažai naujai statomų biodujų jėginių jau būna su integruotomis biodujų gerinimo sistemomis. Jeigu biodujų plantacija pastatyta be gerinimo technologijų, jas galima modernizuoti. Tokias paslaugas atlieka Vokietijos įmonė „Evonik industries“, kurių tarpininkas Lietuvoje – įmonė „Enerstena“.

Biodujų sudėties problemai spręsti kuriamos įvairios biodujų gerinimo technologijos, kurios lyginant vienas su kitomis turi skirtingus privalumus ir trūkumus. Nors ir nėra nuspręsta kuri biodujų gerinimo technologija pranašesnė už likusias, membraninės technologijos turi bene daugiausiai privalumų. Šis faktas grindžiamas mokslinių publikacijų skaičiumi, kuris membraniniu technologijų tematika – didesnis. Membraninių technologijų pagrindinis privalumas – universalumas, t.y. naudojant membranas gali būti užtikrinti net keletas biodujų valymo etapų: atskiriamas anglies dioksidas ir vandenilio sulfidas (koroziją sukeliantis komponentas) bei mažinamas drėgmės kiekis dujose. Universalumas, tai ne vienintelis membraninių technologijų privalumas, šios technologijos taip pat pasižymi patogia blokine struktūra, kurios pagalba gali būti į biodujų gerinimo liniją prijungiami keli membraniniai moduliai, taip pasiekiant reikalingo grynumo biometaną. Blokinė struktūra taip pat siejasi su patogiu remontu ar rekonstrukcija, t.y. esant reikalui kiekvienas biodujų gerinimo įrenginio komponentas gali būti pakeičiamas atskirai, be didesnių problemų.

Polimerinių membranų struktūros tyrimai yra aktuali tyrimų sritis. Siekiant atlikti struktūros analizę buvo remiamasi moksliniais tyrimais [29–32] orientuotais į polimerinių membranų struktūros bei kitų charakteristikų tyrimus. Pateiktos nuotraukos bei apibendrinimai patvirtina mano baigiamojo projekto išvadas ir įrodo, jog polimerinės membranos susidaro ir dviejų sluoksnių. Šie du sluoksniai vienas nuo kito skiriasi poringumu. Vienas tankus, kitas – porėtas. Šie du sluoksniai užtikrina biodujų skverbimąsi per polimerinę membraną keliais mechanizmais kurie aprašyti prie eksperimentinio tyrimo teorinių pagrindų 3-iajame skyriuje.

Biodujų gerinimo technologijų tobulinimui skiriama daug dėmesio. Kuriami nauji efektyvesni įrenginiai, atliekami įvairūs moksliniai tyrimai, ieškomi ir tiriami įvairūs polimerai, siekiant rasti medžiagas iš kurių būtų gaminamos kuo efektyvesnės ir mechaniškai atsparesnės membranos. Efektyviai biodujų gamybai įtaką daro ir gaminamas biodujų kiekis. Kuo daugiau biodujų gaminama – tuo mažesni biodujų gerinimo kaštai [35]. Visa ši technologijų plėtra suteikia vis daugiau perspektyvos biodujoms ir kuomet biodujų valymas taps ekonomiškai patrauklus arba ekonomiškai pakankamai valstybių skatinamas įvairiomis lengvatomis, tuomet biodujos bus naudojamos pakeičiant gamtines dujas. Anksčiau ar vėliau šis perversmas turėtų įvykti, sprendžiant pagal nuolatos augantį biodujų gamybos ir valymo įrenginių skaičių [14]. Prie šio fakto prisideda ir įvairūs moksliniai tyrimai biodujų gerinimo tematika, kuriuose lyginamos biodujų gerinimo technologijos, ieškoma įvairių technologijų efektyvinimo sprendimo bei apžvelgiama dabartinė padėtis pasaulyje. Toks dėmesys skiriamas dėl gamtinių dujų naudojimo patogumo bei milžiniško poreikio, o biodujų naudojimo perspektyva ir yra pakeisti gamtines dujas, taip sumažinant iškastinio kuro naudojimą ir nepataisomą žalą gamtai [36].

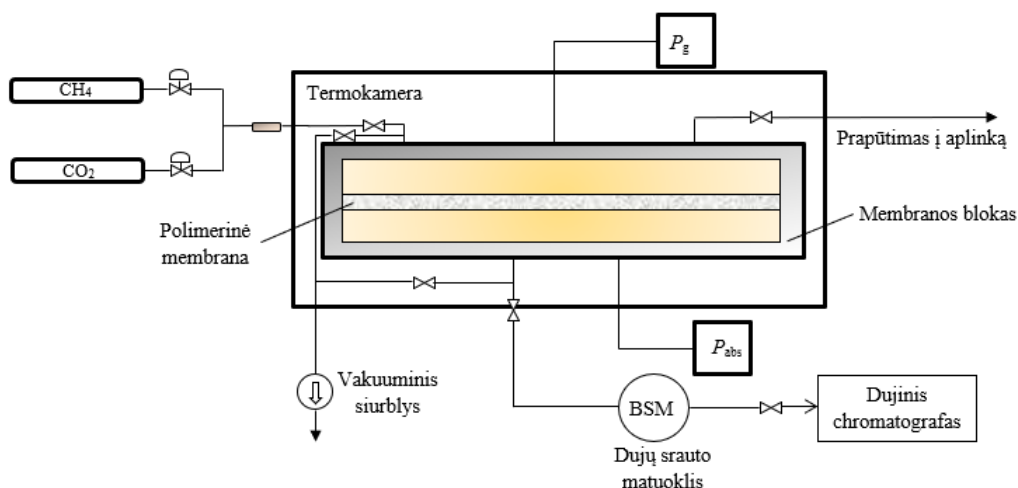
## 2. Eksperimentinio tyrimo įranga

Įrenginys skirtas polimerinių membranų pralaidumui tirti (13 pav.) priklauso Lietuvos energetikos instituto, Šiluminių įrengimų tyrimo ir bandymų laboratorijai. Šis įrenginys sukurtas dujų prasiskverbimo procesams per polimerines membranas tirti temperatūros ribose nuo 25 °C iki 300 °C bei slėgio ribose nuo 0 bar(g) iki 4 bar(g). Įrenginys užtikrina galimybę dirbti su grynomis anglies dioksido ir metano dujomis ir kartu su šių komponentų binariniais įvairių koncentracijų mišiniais. Per polimerinę membraną pratekėjusių dujų nustatymui naudojamas dujinis chromatografas..



13 pav. Įrenginys skirtas polimerinių membranų tyrimams

Įrenginys susideda iš atskirų bloků, todėl gali būti nesunkiai atnaujintas naujais, bei tikslesniais matavimo prietaisais, o atsiradus poreikiui galima integruoti tam tikrus papildomus prietaisus ir pakeisti darbinės tyrimų sąlygas. Įrenginio schema pavaizduota 14 pav.



14 pav. Įrenginio skirto polimerinėms membranoms tirti schema



Kaip galima matyti iš 14 pav. pateiktos schemos, įrenginį sudaro 8 pagrindiniai blokai:

- Termokamera;
- Dujų saugojimo talpos;
- Debito matuokliai;
- Dujinis chromatografas;
- Vakuuminis siurblys;
- Varžiniai termometrai;
- Slėgio matuokliai;
- Membraninis modulis.

Kiekvienas įrenginio blokas turi savo matavimo galimybes ir atlieka skirtingas funkcijas todėl skyriuose 2.1–2.8 bus pateikiami kiekvieno iš blokų aprašymai atskirai.

### 2.1. Termokamera

Termokameroje talpinamas membranos modulis, kuriame yra tiriamoji membrana. Siekiant užtikrinti kuo tikslesnius matavimus (su mažesne neapibrėžtimi) reikalinga palaikyti pastovią temperatūrą. Šiam poreikiui tenkinti šiuo metu naudojama „Binder“ firmos termokamera (15 pav.), kurios temperatūros ribos (25 – 300) °C, o temperatūros svyravimas neviršija 1 °C.



15 pav. Termokamera

### 2.2. Dujų saugojimo talpos

Eksperimentiniams tyrimams su polimerinėmis membranomis naudojamos grynos anglies dioksido ir metano dujos. Šios dujos saugomos specialiuose balionuose, kurie yra sertifikuoti ir tiekiami įmonių „AGA“ bei „Gaschema“. Iš įmonės „AGA“ užsakytos grynos CO<sub>2</sub> dujos, kurių grynumas yra 99,995 %, o iš įmonės „Gaschema“ užsakytos metano dujos, kurių grynumas 99,9995%. Šios dvi dujų tiekimo užsiimančios įmonės Lietuvos energetikos institutui tiekia dujas kartu su sertifikuotais ir standartus atitinkančiais dujų balionais. Tyrimams naudojamos itin grynos metano ir anglies dioksido dujos, tam, kad būtų užtikrinti kuo tikslesni eksperimentiniai rezultatai. 16 pav. Galima matyti tris dujų saugojimo talpas iš kurių didžiausia (nuotraukos dešinėje) – metano (tūris - 20l), viduryje esantis balionas – anglies dioksido (tūris - 10l), o pats mažiausias balionas (tūris - 5l) skirtas eksperimentams reikalingų dujų mišiniams, kurie gaminami Lietuvos energetikos institute.



16 pav. Dujų saugojimo talpos

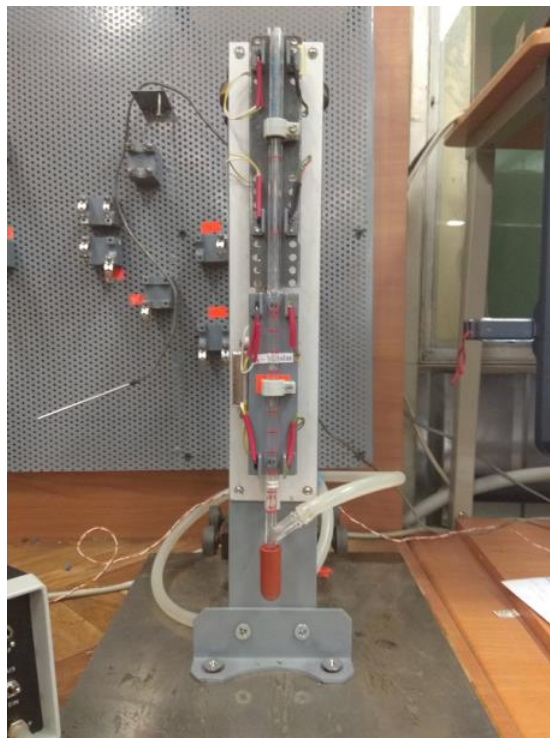
### 2.3. Dujų debito matavimo priemonės

Vienas svarbiausių parametru atliekant polimerinių membranų pralaidumo eksperimentus – dujų tūrinis debitas. Šis parametras tiesiogiai proporcingas vienam iš pagrindinių membranų parametru – pralaidumui ( $P$ ). Išmatavus pratekėjusių dujų sudėtį chromatografu, galima suskaičiuoti pratekančio dujų srauto masinį debitą, todėl siekiant gauti patikimus ir kaip įmanoma tikslesnius eksperimentinius rezultatus, būtina užtikrinti patikimas dujų debito matavimo priemones. 17 pav. Pavaizduoti rotametrai naudojami membranos modulio įtekėjime pratekančių dujų tūriniai srautai matuoti. Iš membranos modulio įtekėjimo srityje esančio nepratekėjusių per membraną dujų ištekėjimo (kuris skirtas užtikrinti nesikeičiančią dujų sudėtį įtekėjime, kuomet eksperimentams naudojami binariniai  $\text{CO}_2$  ir  $\text{CH}_4$  mišiniai) tūrinis dujų srautas paduodamas į adatinio tipo reduktorių, kuriame redukuojamas slėgis ir paduodamas į rotametru. Ten dujų slėgis redukuojamas iki atmosferinio. Nors šis dujų srauto matavimas nėra esminis, tačiau norint sumažinti nepratekėjusių dujų nuostolius reikalinga parinkti srautą šiek tiek didesnę už per membraną pratekančių dujų srautą. Šie matavimai gali būti ir mažiau tikslūs, nes jie nenaudojami esminių parametru skaičiavimuose.



17 pav. Rotametrai

Žymiai svarbesnis matavimo prietaisas polimerinių membranų tyrimo įrenginyje yra burbulinis srauto matuoklis. Šio matuoklio gamintojas – „Bubble-O-Meter“, o kilmės šalis JAV. Šis dujų tūrinio srauto matuoklis susideda iš dviejų matavimo skalių. Apatinės skalės vamzdelio diametras siauresnis ir viso ruožo kapiliaro tūris lygus 0,1 ml. Burbulinio tipo srauto matuoklis turi dar vieną matavimo ruožą, kurio skersmuo platesnis, todėl ir matavimo ruožo tūris išauga iki 1 ml. Pagal gamintojo nurodymus reikalinga matuoti laiką per kurį muilo burbulas pakyla per visą matavimo ruožo sritį. Siekiant užtikrinti mažesnę matavimo neapibrėžtį ir tikslesnius rezultatus šis dujų srauto matuoklis buvo kalibruojamas. Kalibravimo metu buvo nustatytas tikslus platesnės matuoklio srities diametras ir išmatavus fiksuotą matavimo ruožo ilgį buvo apskaičiuotas naujojo matavimo ruožo tūris. Išmatavus laiką per kurį muilo burbulas prateka per fiksuotą matavimo ruožą apskaičiuojamas dujų srautas. Tam, kad srauto matavimas taptų dar tikslesnis, laiko matavimams naudojami diodai, kurie talpinami fiksuoto matavimų ruožo pradžioje ir pabaigoje. Kuomet muilo burbulas pasiekia matavimų ruožo pradžioje esančią diodų porą šis duoda impulsą į chronometrą ir taip pradedamas laiko matavimas, o tam, kad matavimas būtų baigtas muilo burbulas turi pasiekti matavimo ruožo pabaigoje esančią diodų porą. Burbulinis dujų tūrinio srauto matuoklis pavaizduotas 18 pav. Matuoklis, kaip matosi nuotraukoje, pritvirtintas prie stataus ir stabilaus stovo. Burbulinio srauto matuoklio matavimo ribos 0 – 50 ml/min, matavimo neapibrėžtis  $\pm 0,9\%$ .



**18 pav.** Burbulinis srauto matuoklis

#### **2.4. Vakuuminis siurblys**

Eksperimentų metu matuojamas pratekėjusių dujų srautas bei imami pratekėjusių dujų mėginiai, todėl labai svarbu, jog būtų matuojamos tik anglies dioksido ir metano dujos, nes tiriamas būtent šių dujų prasiskverbimas per polimerines membranas. To pasėkoje atmosferoje esantis oras negali pakliūti į įrenginio sistemą, nes tokiu atveju bus netikslūs matavimo rezultatai. Siekiant užtikrinti visišką oro eliminavimą iš sistemos, ši prieš pradedant eksperimentus vakuumuojama su „Edwards“ firmos vakuuminis siurbliu, kurio galimybės pasiekti vakuumą siekia 20 Pa(abs). Vakuuminis siurblys pavaizduotas 19 pav.



19 pav. Vakuuminis dujų siurblys

## 2.5. Temperatūrų matavimo sistema

Dujų tūrinio srauto matavimo rezultatus būtina perskaičiuoti prie norminių sąlygų, t.y. kuomet atmosferos slėgis 101325 Pa, o dujų temperatūra 0 °C. Tam, kad išmatuoti dujų tūriniai srautai būtų perskaičiuoti reikalinga išmatuoti tekančio dujų srauto temperatūrą. Šiam tikslui naudojami 3 mm skersmens ir 300 mm ilgio varžiniai termometrai Pt-1000, kurių matavimų ribos nuo -50 °C iki 250 °C. Temperatūra taip pat matuojama ir termokameroje, kur talpinamas membraninis modulis, kuriame vyksta dujų prasiskverbimo procesai. Ši temperatūra skaičiavimuose nenaudojama, tačiau siekiant užtikrinti tikslesnius eksperimentinius rezultatus reikalinga šią temperatūrą stebėti ir užtikrinti jog ji būtų pastovi.

## 2.6. Slėgio matavimo sistema

Vienas pagrindinių parametrų skaičiuojant polimerinių membranų pralaidumą – slėgių skirtumas prieš ir už membranos. Šis parametras taip pat naudojamas grafikuose atvaizduojant visus tyrimo rezultatus (žr. 4 dalį). Įrenginyje įtaisyti dviejų tipų slėgio keitikliai, tai perteklinio slėgio keitiklis ir absoliutinio slėgio keitiklis. Abu šie slėgio keitikliai PMC731 tipo, o gamintojas – „Endress-Hauser“ (20 pav.). Perteklinio slėgio keitiklis prijungtas į membranos modulio įtekėjimą, o absoliutinio – į ištekėjimą. Iš šių įtekėjime ir ištekėjime išmatuotų slėgių apskaičiuojamas slėgių skirtumas membranos bloke  $\Delta p$ . Absoliutinio slėgio keitiklio matavimo ribos (0 – 10) bar(abs), matavimo neapibrėžtis  $\pm 0,25\%$ . Perteklinio slėgio keitiklio matavimo ribos (0 – 10) bar(g), matavimo neapibrėžtis  $\pm 0,25\%$ .



20 pav. Slėgio matavimo sistema

## 2.7. Membranos modulis

Atliekant eksperimentus polimerinė membrana talpinama į specialų membranos modulį, kuris susideda iš 3 dalių: membranos modulio viršutinio ir apatinio dangčių, bei metalinės perforuotos pertvaros (22 pav.). Metalinė pertvara turi 927 skylės, kurių diametras 1,5 mm. Tai svarbu žinoti, kadangi pagal šių skylučių plotą įvertinamas membranos efektyvusis plotas (dujų prasiskverbimas vyksta tik per skylutes). Perforuotos pertvaros skylučių bendras plotas 16,38 cm<sup>2</sup>. Membraninio modulio dangčiuose įrengti įėjimai ir išėjimai dujoms, perforuota pertvara skirta įtvirtinti membraną taip, kad sukuriamas slėgis membranos bloke jos nesugadintų. Membranos blokas talpinamas į termokamerą tam, kad būtų užtikrinta pastovi temperatūra atliekant eksperimentus. Labai svarbu užtikrinti sandarumą modulyje, todėl šiam tikslui modulio viduje įklijuotos specialios guminės tarpinės. 21 pav. galima matyti kaip atrodo membranos modulis patalpintas į termokamerą.



21 pav. Membranos modulis patalpintas termokameroje



22 pav. Membranos modulio pertvara bei dangčiai

## 2.8. Dujinis chromatografas

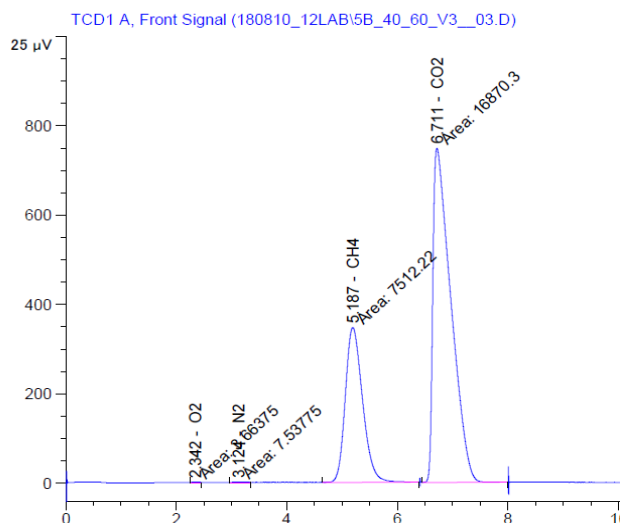
Per membraną pratekėjusio dujų mišinio komponentų koncentracija buvo nustatoma chromatografiniu metodu, naudojant dujinį chromatografą AGILENT 7890A (23 pav.). Šis chromatografas priklauso Lietuvos energetikos instituto, Degimo procesų laboratorijai.



23 pav. Dujinis chromatografas

Pagrindinis chromatografo elementas – kolonėlė, tai ilgas metalinis kapiliaras su specialiai iš vidaus padengtu, dujas sugeriančiu sorbentu. Joje atskiri mišinio komponentai išsluoksniuojami ir patenka į šiluminio laidumo principu veikianti detektorių (TCD). Detektorius, priklausomai nuo komponento

šiluminio laidumo, generuoja įtampą, pagal kurią chromatogramoje braižomas pikas (24 pav.), kurio plotas atitinka komponento koncentraciją. Kiekvieno komponento piko plotą chromatografas integruoja automatiškai.



24 pav. Chromatograma

## 2.9. Tyrimo objektas – polimerinė membrana 275PPSU10GLY

Tyrimams naudojama membrana gauta iš Leveno universiteto, Belgijoje. Ši membrana pagaminta iš polyfenylsulfono polimero ir glicino priemaišų. Kaip buvo iširta 2018 metais mano bakalauro baigiamajame projekte, šios membranos pralaidumas grynoms dujoms buvo parankiausias tolimesniems tyrimams, todėl visi nauji eksperimentai su dujų mišiniais buvo atliekami būtent su šia membrana (25 pav.). Šios membranos storis – 0,135 mm, o skersmuo 70 mm.



25 pav. Membrana 275PPSU10GLY

## 2.10. Laminarinio srauto matuoklis

Vienas iš būdų sumažinti eksperimentinių rezultatų sklaidą – pakeisti pagrindinį įrenginio elementą – dujų tūrinio srauto matuoklį. Iki šiol visi matavimai buvo atliekami su burbulinio srauto matuokliu, tačiau mano pasiūlymas pakeisti šį matuoklį į laminarinio srauto matuoklį. Iš patirties įgytos nuo 2017 m. dirbant Lietuvos energetikos institute ir dalyvaujant moksliniame tyrime „Biodujų gerinimas naudojant polimerines membranas“, galiu teigti, jog burbulinis srauto matuoklis yra problematiškas dėl savo veikimo principo, todėl visi magistro baigiamajame darbe gauti rezultatai buvo išmatuoti su laminariniu srauto matuokliu.

Pradėjus eksperimentus ir atėjus laikui matuoti per membraną prasiskverbusių dujų tūrinį srautą visada atsirasdavo problema, jog sudarytas burbulas nepakyla iki matavimo ruožo pabaigos t.y. sprogsa viduryje matavimo ruožo. Taip atsitikdavo dėl sausų matuoklio sienelių į kurias trindamasis burbulas tiesiog išsausėdavo arba sprogdavo, todėl nepavykusių matavimo kiekis vis augdavo.

Dar viena problema tai perėjimas iš siauresnio skersmens matavimo ruožo į platesnio skersmens matavimo ruožą. Ties šiuo perėjimu atsirasdavo burbulo šuolis. Kaip spėjama ši problema iškildavo dėl atsirandančio slėgių skirtumo prieš ir už burbulo, tam, kad burbulas būtų išstumtas į platesnio skersmens matavimų zoną turėdavo susidaryti viršslėgis prieš burbulą. Nors šis šuolis gali būti įvertintas kalibravimo metu, tačiau didėjant pratekančių dujų srautui – šuolis taip pat didėdavo.

Pradėjus eksperimentus reikalingas nemažas laikas (iki 2 valandų) nusistovėjimui. Praėjus šiam laikui pratekančių dujų srautai nustodavo svyruoti ir tapdavo pastovūs. Pagal burbulinio srauto matuoklio veikimo principą tam, kad būtų sukuriamas muilo burbulas reikalinga paspausti vamzdelio apačioje esančią muilo talpą. Spaudžiant šią talpą keletui sekundžių sutrikdavo (tapdavo nestabilus) dujų srautas, todėl tarp matavimų būdavo reikalinga daryti pertraukas.

Visų šių problemų, mano nuomone, buvo išvengta panaudojant laminarinio srauto elementą su mikromanometru (26 pav.).



**26 pav.** Laminarinio srauto elementas su mikromanometru FCO12

26 pav. pavaizduotas laminarinio srauto matuoklis susideda iš komponentų – laminarinio srauto elemento (matavimo ribos 0-200 ml/min, matavimo neapibrėžtis  $\pm 0,9\%$ ) ir mikromanometro FCO12 (matavimo ribos (0 – 20) Pa, matavimo neapibrėžtis  $\pm 0,029$  Pa). Šio matuoklio veikimo principas pagrįstas slėgių skirtumu, kuris atsiranda srautui tekant per kliūtį, matavimu. Mikromanometras prijungiamas prie laminarinio srauto elemento ir matuoja slėgių skirtumą dvejose vietose – prieš kliūtį ir už kliūties. Atsiradusio slėgių skirtumo vertė indikuojama ekrane (žr. 26 pav.), tačiau siekiant patogesnio nuskaitymo, mikromanometras prijungiamas prie duomenų surinkimo ir apdorojimo sistemos Hewlett&Packard 34970A. Matuojami tarpinės mikromanometro  $\Delta p$  reikšmės, kurios vėliau vidurkinamos ir perskaičiuojamos į dujų tūrinį srautą (įvertinant dujų kinematinę klampą). Mikromanometro  $\Delta p$  priklausomybė nuo tūrinio srauto nustatoma kalibravimo metu, kuris atliekamas Vokietijos metrologijos įmonėje „PTB“, o mikromanometras kalibruojamas Lietuvos energetikos institute, Šiluminių įrenginių tyrimo ir bandymų laboratorijoje.

### 3. Eksperimentinio tyrimo teoriniai pagrindai

#### 3.1. Per polimerinę membraną dujų prasiskverbimo mechanizmai

Mokslininkai yra pasiūlę ne vieną dujų prasiskverbimo per polimerines membranas principą, kurie priklauso nuo pratekančių dujų bei polimerinių membranų charakteristikų. Laikui bėgant pasitvirtino keturi pagrindiniai [37]:

- Knudseno difuzija;
- molekulinis sietas;
- dujų kondensavimas;
- tirpimas, difuzija;

Pirmasis, Knudseno difuzijos mechanizmas, susidarantis iš dviejų srautų – Knudseno difuzijos ir Puazeilio srauto, priklauso nuo dviejų dydžių: polimerinės membranos porų spindulio ir dujų molekulių laisvo kelio. Dujų molekulių laisvasis kelias ( $\lambda$ ) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\lambda = \frac{3\eta(\pi RT)^{0.5}}{2P(2M)}; \quad (1)$$

čia  $\eta$  – dujų klampa,  $R$  universalioji dujų konstanta,  $T$  – temperatūra,  $M$  – molekulinė masė, o  $P$  – slėgis.

Kuomet dujų molekulių laisvo kelio santykis su polimerinės membranos porų spinduliu mažesnis už vienetą ( $\lambda/r < 1$ ), tuomet dominuoja Puazeilio srautas ir prasiskverbiančių dujų masinis debitas gali būti aprašomas tokia formule:

$$G = \frac{r^2(p_1 - p_2)^{0.5}}{16L\eta RT}; \quad (2)$$

čia  $r$  – poros spindulys,  $p_1$  ir  $p_2$  – prasiskverbiančių dujų parcialiniai slėgiai,  $L$  – membranos storis.

Kuomet santykis  $\lambda/r$  daugiau už 1 ( $\lambda/r > 1$ ), tuomet masinis pratekančių dujų debitas gali būti aprašomas pagal Knudseno dėsnį:

$$G = \frac{8r(p_1 - p_2)}{3L(2\pi MRT)^{0.5}}; \quad (3)$$

Antrasis, molekulinio sieto, mechanizmas, gali būti taikomas kai prasiskverbiančių dujų molekulių dydis ir polimerinės membranos porų dydis artimas. Tuomet praleidžiamos mažesnio dydžio molekulės, o didesnės – sulaikomos. Taigi iš to galima sudaryti efektyvumo sąlygą – tam, kad polimerinė membrana galėtų būti efektyviai panaudota dujų atskyrimo procesams, reikalingas poringumo bei dujų molekulių dydžio suderinimas.

Trečiasis, dujų kondensavimo mechanizmas, remiasi dujų savybe kondensuotis ant polimerinės membranos paviršiaus esant dideliame slėgiui. Norint realizuoti šį mechanizmą reikalinga užtikrinti vidutinį membranos porų dydį (apie 3nm).

Ketvirtasis, tirpimo – difuzijos mechanizmas, gali būti apibrėžtas selektyviaja dujų adsorbacija, kurios metu adsorbuojama tirpesnioji dujų komponentė. Šis metodas remiasi skirtingomis dujų mišinyje esančių komponentų tirpumo savybėmis.



### 3.2. Eksperimentams naudojamų CO<sub>2</sub> ir CH<sub>4</sub> mišinių sudarymas

Siekiant patikrinti kaip keičiasi dujų sudėtis pratekant per polimerinę membraną, reikalinga turėti pamatinius binarinius dujų mišinius su tiksliai žinoma sudėtimi. Eksperimentams reikalingi dujų mišiniai buvo gaminami Lietuvos energetikos institute iš ankstesnėse dalyse aprašytų, gryną anglies dioksido ir metano dujų.

Gaminant dujų mišinį reikalinga paskaičiuoti iki kokio slėgio bus tiekiamos į balioną grynos anglies dioksido ir metano dujos, norint mišinį gauti reikiamos koncentracijos. Taigi prieš pradėdant binarinio dujų mišinio gaminimą reikalinga atlikti šiuos veiksmus:

- užsiduoti vardinę metano koncentraciją  $x_{CH_4}$ ;
- užsiduoti vardinę anglies dioksido koncentraciją  $x_{CO_2}$ ;
- žinoti indo į kurį daromas dujų mišinys tūrį  $V$ , m<sup>3</sup>;
- išmatuoti aplinkos temperatūrą  $t$ , °C;
- užsiduoti pradinį metano slėgį (kuris bus pildomas į dujų balioną),  $p_{CH_4}$ , Pa;
- paskaičiuoti dujų spūdomo koeficientą  $Z=f(p, T, x)$ ;

Turint visus anksčiau minėtus parametrus gali būti pradėdamos skaičiavimas:

Pagal formulę (1) paskaičiuojama paduodamo į dujų balioną metano masė:

$$G_{CH_4} = \frac{V \cdot p_{CH_4} \cdot M_{CH_4}}{Z \cdot R_u \cdot (t + 273.15) \cdot 1000}, \text{ kg}; \quad (4)$$

čia  $Z$  – spūdomo koeficientas, apskaičiuojamas pagal standartą BS 7859 1996, ISO 6976 1995 ( $Z \approx 1$ ),  $R_u$  – universalioji dujų konstanta  $8,31446 \frac{J}{K \cdot mol}$ ,  $M_{CH_4}$  – metano molinė masė 16,043 kg/kmol,  $V$  – dujų baliono tūris, m<sup>3</sup>,  $p_{CH_4}$  – užsiduodamas metano slėgis, Pa.

Toliau skaičiuojama viso mišinio molinė masė:

$$M_{miš} = x_{CH_4} \cdot M_{CH_4} + x_{CO_2} \cdot M_{CO_2}, \text{ g/mol}; \quad (5)$$

čia  $x_i$  – vardinė komponento koncentracija.

Toliau skaičiuojamos metano ir anglies dioksido masinės dalys:

$$g_{CH_4} = \frac{x_{CH_4} \cdot M_{CH_4}}{M_{miš}}; \quad (6)$$

$$g_{CO_2} = \frac{x_{CO_2} \cdot M_{CO_2}}{M_{miš}}; \quad (6a)$$

Toliau skaičiuojama viso mišinio masė:

$$G_{Miš} = \frac{G_{CH_4}}{g_{CH_4}}, \text{ kg}; \quad (7)$$

Iš visos mišinio masės, pagal masinę anglies dioksido dalį išskaičiuojama anglies dioksido masė:

$$G_{CO_2} = g_{CO_2} \cdot G_{miš}, \text{ kg}; \quad (8)$$

Galiausiai suskaičiavus visus reikiamus dydžius galima apskaičiuoti viso mišinio slėgį (tai slėgis kurį reikia nustatyti pildant antruoju binarinio dujų mišinio komponentu):

$$p_{miš} = \frac{G_{miš} \cdot Z \cdot R_u \cdot (t + 273.15)}{V \cdot M_{miš}}, Pa; \quad (9)$$

Pagal anksčiau išvardintus žingsnius apskaičiuojama procedūros teorinė dalis, t.y. kokiais slėgiais bus paduodami binarinio dujų mišinio komponentai – anglies dioksidas ir metanas. Toliau reikalinga atlikti ir praktinę gamybos procedūros dalį (svėrimą).

Gaminant reikalingus dujų mišinius pradžioje reikalinga vakuumuoti dujų saugojimo talpą, taip pašalinant baliono viduje esantį orą. Šis procesas atliekamas vakuuminio dujų siurblio pagalba. Kuomet dujų balionas, į kurį bus gaminamas dujų mišinys, vakuumuotas, jis pasveriamas Mettler Toledo MS6002TS svarstyklėmis (mat. riba 0 – 6200 g, mat. skyra  $d = 0.01$  g.). Pamatavus tuščio baliono svorį į vidų pildomas reikiamas slėgis metano ir balionas pakartotinai pasveriamas. Tuomet į balioną pildomas tam tikras slėgis anglies dioksido ir balionas pasveriamas paskutinį kartą. Turint šiuos tris svėrimų rezultatus galima apskaičiuoti kiek gramų gryną dujų buvo pripildoma į balioną ir iš šių rezultatų išskaičiuojama dujų mišinio koncentracija (įvertinant aplinkos sąlygas bei dujų spūdumo koeficientą).

Po trijų svėrimų turime tris mases iš kurių išskaičiuojamos gryną metano ir anglies dioksido dujų masės. Pagal šias mases bei komponentų molines dalis skaičiuojamas molių kiekis mišinyje:

$$n_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}}; \quad (10)$$

$$n_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}}; \quad (10a)$$

Galiausiai apskaičiuojama dujų mišinio koncentracija:

$$C_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_{CH_4} + n_{CO_2}}, \%; \quad (11)$$

$$C_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CH_4} + n_{CO_2}}, \%; \quad (11a)$$

### 3.3. Eksperimentų matavimo rezultatų apdorojimas

Eksperimento tikslas apskaičiuoti tris pagrindinius parametrus nusakančius polimerinės membranos kokybę:

- membranos pralaidumą  $P$ ;
- membranos selektyvumą  $\alpha$ ;
- membranos atskyrimą  $\Delta C$ .

Polimerinės membranos pralaidumas, tai dydis matuojamas išvestiniu vienetu barrer, kurio išraiška atrodo taip:

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3_{STP} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}};$$

Pralaidumo parametras įvertina membranos storį, efektyvų plotą, slėgių skirtumą prieš ir už membranos bei tūrinį dujų srautą, kurį praleidžia membrana. Šis parametras skaičiuojamas pagal šią formulę:

$$P = \frac{Q_{st} \cdot l}{A_{ef} \cdot \Delta p}; \quad (12)$$

čia  $Q_{st}$  – standartinis pratekančių dujų tūrinis srautas, matuojamas ml/min;  $l$  – polimerinės membranos storis, matuojamas cm;  $A_{ef}$  – polimerinės membranos efektyvusis plotas (plotas per kurį prasiskverbia dujos);  $\Delta p$  – slėgių skirtumas sukuriamas membranos bloke, prieš ir už membranos, matuojamas bar.

Analogiškas dydis pralaidumo parametrai gali būti skaičiuojamas modifikuotas pralaidumas, tačiau skirtumas tarp šių dydžių tas, jog modifikuotas pralaidumas skaičiuojamas vienetais  $\frac{kg \cdot mm}{bar \cdot h \cdot m^2}$ . Pralaidumo skaičiavimas šiais vienetais turi vieną labai svarbų pranašumą – įvertinama dujų sudėtis. Kuomet eksperimentai atliekami grynomis dujomis, dujų koncentracijos pokytis  $\Delta C$  lygus nuliui, tačiau atliekant eksperimentus šio pokyčio ignoruoti negalima, nes visas polimerinių membranų efektyvaus darbo principas remiasi biodujų sudėties keitimu. Šis koncentracijos pokytis įvertinamas pakeičiant standartinio pralaidumo formulėje esantį tūrinį pratekančių dujų srautą į masinį. Tuomet formulė reikalinga suskaičiuoti modifikuotą polimerinės membranos pralaidumą atrodo štai taip:

$$P = \frac{G_{miš} \cdot l}{A_{ef} \cdot \Delta p}; \quad (13)$$

čia  $G_{miš}$  – masinis pratekančių dujų srautas, matuojamas kg/h.

Masinis pratekančių dujų srautas, tai daugiau informacijos atnešantis dydis, dėl masinio debito formulėje įvertinamo dujų tankio:

$$G_{miš} = \frac{\rho_{miš}}{Q_{st}}; \quad (14)$$

čia  $\rho_{miš}$  – pratekėjusių dujų tankis, kg/m<sup>3</sup>.

Pratekėjusių dujų tankis apskaičiuojamas taip:

$$\rho_{miš} = \frac{p_{mat} \cdot M_{miš}}{Z_{miš} \cdot R_u \cdot T_{mat}}; \quad (15)$$

čia  $p_{mat}$  – absoliutinis slėgis prieš dujų tūrinio srauto matuoklį, Pa;  $T_{mat}$  – temperatūra prieš dujų tūrinio srauto matuoklį.

Formulėje (15) dydis  $M_{miš}$  įvertina dujų koncentracijos pokytį, kuris atsiranda dėl eksperimentų metu vykstančių membraninių procesų. Šis dydis skaičiuojamas pagal (5) formulę, tačiau molinės koncentracijos reikšmės įstatomos naujos, t.y. eksperimentų metu paimtų mėginių molinės koncentracijos, kurios išmatuojamos dujiniu chromatografu.

Pratekėjusių per membraną dujų tankio formulėje taip pat figūruoja ir dujų spūdomo koeficientas, kuris skaičiuojamas pagal BS 7859 1996, ISO 6976 1995 standartą. Spūdomo koeficiento skaičiavimo formulė atrodo taip:

$$Z_{miš} = 1 - \left[ \sum_{j=1}^N x_j \cdot \sqrt{b_j} \right]^2; \quad (16)$$

čia  $x_j$  – komponento molinė koncentracija, o dydis  $\sqrt{b_j}$  – sumavimo koeficientas (angl. summation factor). Metano dujoms  $\sqrt{b_j} = 0,0436$  (kuomet  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 101,325\text{ kPa}$ ), o anglies dioksido prie tų pačių aplinkos sąlygų -  $\sqrt{b_j} = 0,0728$ .

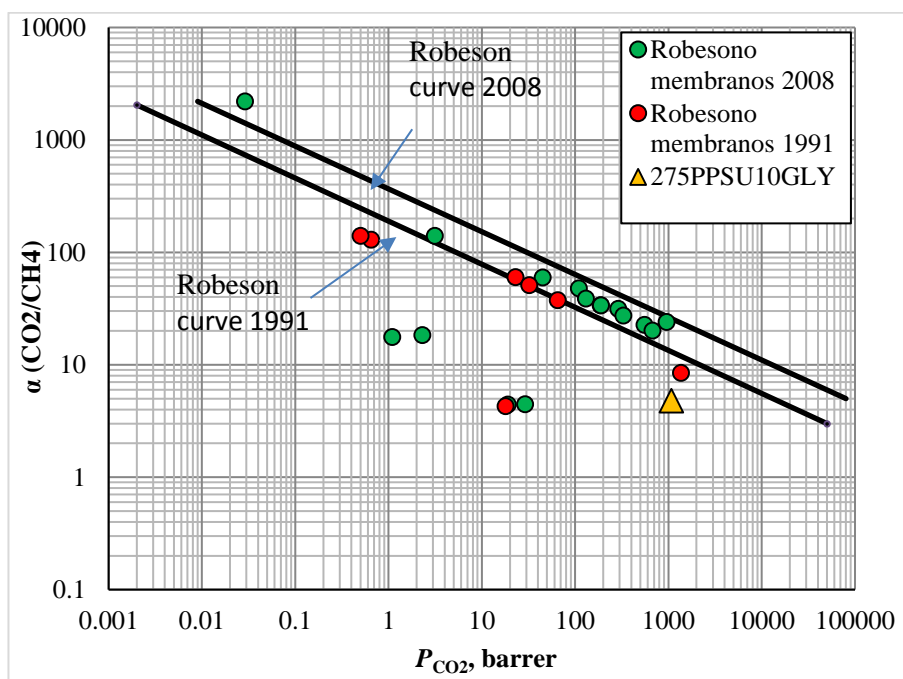
Pagal polimerinės membranos pralaidumą, kuris apskaičiuojamas eksperimentų metu išmatuotus dydžius galima apskaičiuoti dar vieną parametą nusakančią membranos kokybę – selektyvumą. Šis dydis skaičiuojamas kaip anglies dioksido ir metano pralaidumo santykis:

$$\alpha = \frac{P_{CO_2}}{P_{CH_4}}; \quad (17)$$

Šis dimensijos neturintis dydis naudojamas mokslinėje literatūroje. Pagal šį parametą nusakoma kaip polimerinė membrana skirtingai praleidžia gryną anglies dioksido ir metano dujų srautus.

Lloyd M. Robeson 1991 m. atliko eilę eksperimentų susijusių su polimerinių membranų pralaidumu bei selektyvumu [38]. Eksperimentai buvo atliekami su membranomis, kurios buvo pagamintos iš skirtingų polimerų, o eksperimentiniai rezultatai atvaizduoti priklausomybe  $f(P_{CO_2})=\alpha$ . Pagal savo eksperimentinius rezultatus Robeson juos aprašė kreive, angliškai vadinama *Robeson's Curve 1991*, o po 17 metų, t.y. 2008 m. išleido sekantį straipsnį, kuris papildė jau seniau atliktus eksperimentus, taip aprašydamas naujuosius rezultatus Robesono kreive 2008 (angl. *Robeson's Curve 2008*) [39].

Kadangi šiame darbe buvo atliekami panašūs eksperimentai, rezultatus galima palyginti su Robesono gautais rezultatais:



**27 pav.** Membrana 275PPSU10GLY lyginama su Robesono eksperimentų rezultatais

Kaip galima spręsti iš 27 pav. pavaizduoto grafiko, mano tirama membrana pasižymi aukštu pralaidumu, tačiau žemu selektyvumu, todėl taškas atsiduria grafiko dešiniajame apatiniame kampe.

Rezultatai pagal kuriuos buvo atvaizduojami grafiko pateikto 23 pav. taškai pateikti 3 lentelėje apačioje:

**3 lentelė.** Robesono eksperimentiniai rezultatai 1991 m. ir 2008 m. [38, 39]

<b>Robesono membranos 2008</b>		
Membranos pavadinimas	Pralaidumas $P_{CO_2}$ , barrer	Selektyvumas $\alpha_{(CO_2/CH_4)}$
PVSH doped polyaniline	0,029	2200
Polypyrrole 6FDA/PMDA (25/75)-TAB	3,13	140
Polyimide TADATO/DSDA (1/1)-DDBT	45	60
Poly(diphenyl acetylene) 3a	110	47,8
Polyimide 6FDA-TMPDA/DAT (1:1)	130,2	38,9
Polyimide 6FDA-TMPDA/DAT (3:1)	187,6	33,9
Polyimide PI-5	190	33,9
Poly(diphenyl acetylene) 3e	290	31,5
Poly(diphenyl acetylene) 3f	330	27,5
Polyimide 6FDA-TMPDA	555,7	22,7
Polyimide 6FDA-durene	677,8	20,18
6FDA-based polyimide(8)	958	24
PIM-7	1,1	17,7
PIM-1	2,3	18,4
PTMSP	19	4,42
PTMSP	29	4,46
<b>Robesono membranos 1991</b>		
Membranos pavadinimas	Pralaidumas $P_{CO_2}$ , barrer	Selektyvumas $\alpha_{(CO_2/CH_4)}$
Poly(Trumethylsilylpropyne)	18,000	4,3
Poly(tert-butylacetylene)	1360	8,5
Polyimide(6 FDA-ODA)(10atm)	23	60,3
Polyimide(6 FDA-DAF)(10atm)	32,2	51
Poly(methyl methacrylate)	0,65	130
Poly(methyl methacrylate)	0,5	140
Poly(tetramethyl bis L sulfone)	65	37,6

### 3.4. Per polimerinę membraną prasiskverbusių ir neprasiskverbusių dujų parametru skaičiavimo modelis

#### Apibrėžimai

$C$  – atskirų dujų mišinio komponentų molinė koncentracija, %;

$x$  – atskirų dujų mišinio komponentų molinė dalis;

$\Delta C$  – prasiskverbusių per membraną dujų koncentracijos pokytis, %

$M$  – atskirų dujų mišinio komponentų molinė masė, kg/mol;

$Z$  – dujų mišinio spūdomo koeficientas;

$p$  – absoliutusias slėgis, Pa;

$R_u$  – universalioji dujų konstanta,  $R_u = 8,31451 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;

$t$  – temperatūra, °C;

$G$  – masinis debitas, kg/s;

$\rho$  – tankis,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;

$P$  – membranos pralaidumas,  $\text{kg}/(\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$ ;

$A$  – paviršiaus plotas,  $\text{m}^2$ ;

$D$  – skersmuo, m;

$L$  – ilgis, m;

$Q$  – dujų tūrio srautas, ml/min;

$q$  – dujų tūrinis srautas per efektyvų membranos plotą,  $\text{ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ .

### Indeksai

*pral* – prasiskverbusių per modulio elemento membraną dujų parametrai;

‘ – dujų elemento įtekėjime parametrai;

“ – dujų elemento ištekėjime parametrai;

*miš* – mišinio parametrai;

*CH4* – metano parametrai;

*CO2* – anglies dioksido parametrai;

*tr* – trinties parametras.

#### **3.4.1. Prasiskverbusių per membraninio modulio elementą dujų parametru skaičiavimas**

Per membraną prasiskverbusių atskirų komponentų (metano  $\text{CH}_4$  ir anglies dioksido  $\text{CO}_2$ ) koncentracijos skaičiuojamos pagal šias formules:

$$C_{CO_2\_pral} = C'_{CO_2} + \Delta C_{CO_2}, \% \quad (18)$$

$$C_{CH_4\_pral} = 100 - C_{CO_2\_pral}, \% \quad (18a)$$

čia  $C'_{CO_2}$  – užsiduotoji anglies dioksido koncentracija įtekėjime,  $\Delta C_{CO_2}$  – koncentracijos pokyčio priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranoje  $\Delta p$  (priklausomybė gauta eksperimentų metu).

Mišinio komponentų molinės dalys:

$$x_{CH_4\_pral} = \frac{C_{CH_4\_pral}}{100}; \quad (19)$$

$$x_{CO_2\_pral} = \frac{C_{CO_2\_pral}}{100}; \quad (19b)$$

Per membraną prasiskverbusių dujų mišinio molinė masė:

$$M_{miš\_pral\_i} = x_{CH_4\_pral\_i} \cdot M_{CH_4} + x_{CO_2\_pral\_i} \cdot M_{CO_2}, \text{ kg/kmol}; \quad (20)$$

Prasiskverbusio mišinio spūdos koeficientas skaičiuojamas pagal 16 formulę (esant slėgiui  $p \sim 1$  bar).

Prasiskverbusio mišinio tankis:

$$\rho_{miš\_pral} = \frac{p_{miš\_pral} \cdot M_{miš\_pral}}{Z_{miš} \cdot R_u \cdot (t_{miš} + 273,15)}, \text{ kg/m}^3. \quad (21)$$

Mišinio komponentų parcialiniai slėgiai:

$$p_{CH_4\_pral} = p_{miš\_pral} \cdot x_{CH_4\_pral}, \text{ Pa (abs)}; \quad (22)$$

$$p_{CO_2\_pral} = p'_{miš\_pral} \cdot x_{CO_2\_pral}, \text{ Pa (abs)}. \quad (22a)$$

Mišinio komponentų (metano (CH<sub>4</sub>) ir anglies dioksido (CO<sub>2</sub>)) tankis:

$$\rho_{CH_4\_pral} = \frac{p_{CH_4\_pral} \cdot M_{CH_4}}{Z_{miš} \cdot R_u \cdot (t_{miš} + 273,15)}, \text{ kg/m}^3; \quad (23)$$

$$\rho_{CO_2\_pral} = \frac{p_{CO_2\_pral} \cdot M_{CO_2}}{Z_{miš} \cdot R_u \cdot (t_{miš} + 273,15)}, \text{ kg/m}^3. \quad (23a)$$

Per membraną prasiskverbusio mišinio masinis debitas:

$$G_{miš\_pral} = \rho_{miš\_pral} \cdot Q_{miš\_pral}, \text{ kg/s}; \quad (24)$$

čia  $Q_{miš\_pral} = f(\Delta p)$ . Ši priklausomybė nustatoma eksperimentų metu.

Atskirų dujų mišinio komponentų masiniai debitai:

$$G_{CH_4\_pral} = \rho_{CH_4\_pral} \cdot Q_{miš\_pral}, \text{ kg/s}; \quad (25)$$

$$G_{CO_2\_pral} = \rho_{CO_2\_pral} \cdot Q_{miš\_pral}, \text{ kg/s}. \quad (25a)$$

Dujų mišinio tūrinis srautas per efektyvų membranos plotą:

$$q_{miš\_pral} = \frac{Q_{miš\_pral}}{A_{ef}}, \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2). \quad (26)$$

Dujų mišinio slėgio skirtumas (membranos bloke):

$$\Delta p_{miš} = p'_{miš} - p_{miš\_pral}, \text{ Pa (abs)}. \quad (27)$$

Membranos elemento pralaidumas dujų mišiniui:

$$P = \frac{\rho_{miš\_pral} \cdot Q_{miš\_pral}}{\Delta p_{miš} \cdot A_{ef}}; \quad (28)$$

### 3.4.2. Neprasiskverbusio mišinio parametrų modulio elemento ištekėjime skaičiavimas

Neprasiskverbusio mišinio slėgis:

$$p''_{miš} = p'_{miš} - \Delta p_{tr}, \text{ Pa (abs)}; \quad (29)$$

$$\text{čia } \Delta p_{tr} = \lambda \cdot \frac{\Delta X}{D} \cdot \frac{\rho''_{miš} \cdot V^2}{2}, \text{ Pa}. \quad (29a)$$

Neprasiskverbusio mišinio masinis srautas:

$$G''_{miš} = G'_{miš} - G_{miš\_pral}, \text{ kg/s}; \quad (30)$$

Neprasiskverbusio dujų mišinio koncentracijos modulio elemento ištekėjime skaičiuojamas iteracijų metodu pagal 28 pav. pavaizduotą schemą.

Užduodama nežinoma metano koncentracijos modulio elemento ištekėjime vertė  $C''_{CH4\_užd}$ .

Iš koncentracijų balanso lygčių nustatoma anglies dioksido koncentracijos vertė modulio elemento ištekėjime:

$$C''_{CO2} = 100 - C''_{CH4\_užd}, \% \quad (31)$$

Nustatomos mišinio komponentų molinės dalys:

$$x''_{CH4} = \frac{C''_{CH4\_užd}}{100}, \% \quad (32)$$

$$x''_{CO2} = \frac{C''_{CO2}}{100}, \% \quad (33a)$$

Nustatoma mišinio molinė masė:

$$M''_{miš} = x''_{CH4} \cdot M_{CH4} + x''_{CO2} \cdot M_{CO2}, \text{ kg/kmol} \quad (34)$$

Skaičiuojamas mišinio tankio vertė:

$$\rho''_{miš\_skaič} = \frac{p''_{miš} \cdot M''_{miš}}{Z''_{miš} \cdot R_u \cdot (t_{miš} + 273,15)}, \text{ kg/m}^3 \quad (35)$$

Nustatoma dujų mišinio membraninio modulio ištekėjime tankio tikroji vertė:

$$\rho''_{miš\_tikr} = \frac{G''_{miš}}{Q''_{miš}}, \text{ kg/m}^3 \quad (36)$$

Nustatomas suskaičiuotos ir tikrosios dujų mišinio tankio verčių santykinis skirtumas:

$$\Delta \rho''_{miš\_skaič} = \frac{\rho''_{miš\_skaič} - \rho''_{miš\_tikr}}{\rho''_{miš\_tikr}} \cdot 100, \% \quad (37)$$

Kai absoliutusias skirtumas viršija 0,01%, grįžtama į 29 formulę ir keičiama užduodama metano koncentracijos vertė.

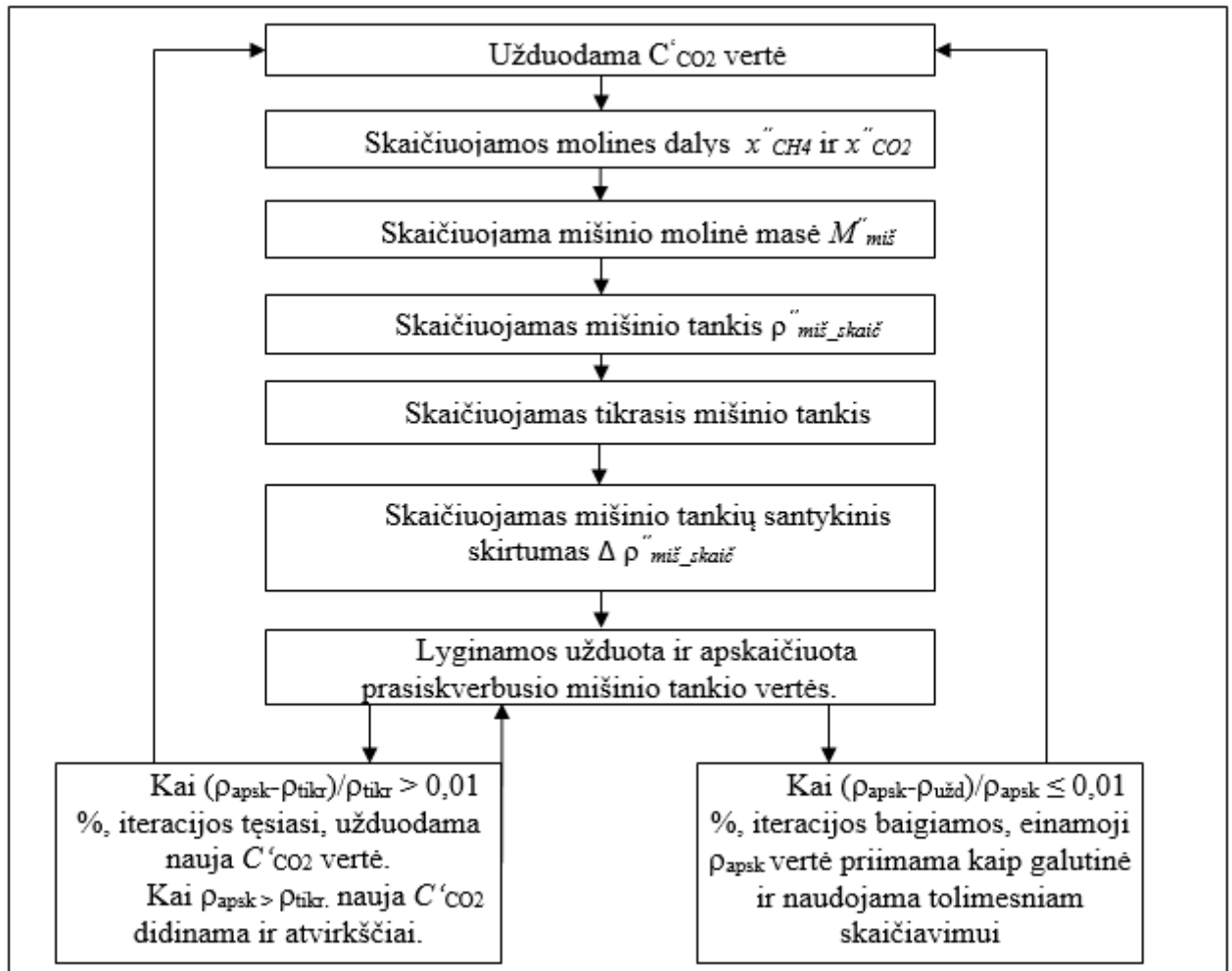
Kai santykinis skirtumas teigiamas, didinam užduotąją metano koncentracijos vertę ir kartojame iteracijos ciklą, pagal poskyrį 3.4.2.

Kai santykinis skirtumas neigiamas, mažinam užduotąją metano koncentracijos vertę ir kartojame iteracijos ciklą, pagal poskyrį 3.4.2.

Kai santykinis skirtumas neviršija 0,01%, iteracijų procesą užbaigiame ir priimam tolimesniems skaičiavimams paskutinę užduotąją metano koncentracijos vertę ir jai atitinkamą anglies dioksido koncentracijos vertę.

Lyginamos užduota ir apskaičiuota prasiskverbusio mišinio tankio vertės.





28 pav. Iteracinio skaičiavimo algoritmas

Nustatomas neprasiskverbusio dujų mišinio tūrinis srautas modulio elemento ištekėjime:

$$Q''_{miš} = \frac{G''_{miš}}{\rho''_{miš,tikr}}, \text{ m}^3/\text{h} \quad (38)$$

Nustatytas tūrio srautas ir metano koncentracijos modulio elemento vertės ištekėjime priskiriame šių parametų sekančio modulio elemento įtekėjimo vertėms.

$$Q''_{miš} = Q'_{miš,i} \quad (39)$$

$$C''_{CH_4} = C'_{CH_4,i} \quad (39a)$$

Skaičiavimai pagal 3.3 ir 3.4 skyrius atliekami visiems moduliams ir tokiu būdu nustatomi tūrio bei masės srautai

Pagrindiniai modulio skaičiavimo rezultatai yra šių parametų vertės:

- prasiskverbusių ir neprasiskverbusių per modulio membraną mišinio ir komponentų srautų dydžiai;
- prasiskverbusių ir neprasiskverbusių komponentų koncentracijos

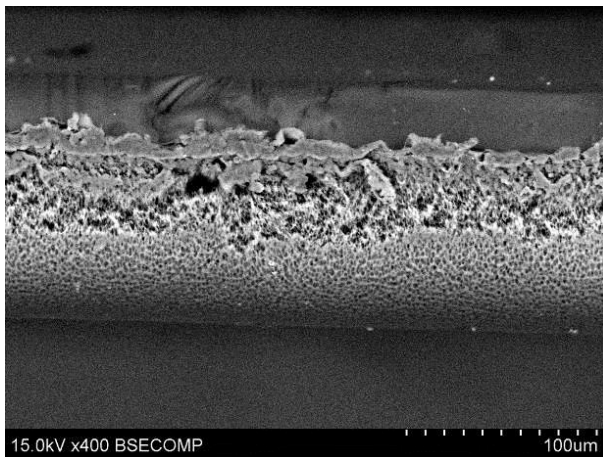
Išdėstyta modulio skaičiavimo (matematinio modeliavimo) metodika gali būti panaudota įvairių tipų modulių kombinacijų skaičiavimui ir membraninio įrenginio biodujoms gerinti parametų optimizavimui.

#### 4. Tyrimo eksperimentiniai rezultatai

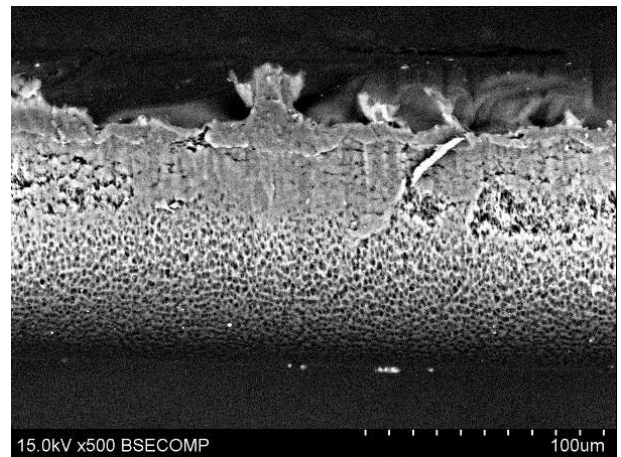
Panaudojus Lietuvos energetikos instituto Vandenilio energetikos technologijų centrai priklausanti optinį mikroskopą buvo padarytos polimerinės membranos 275PPSU10GLY nuotraukos, kuriose matoma membranos struktūra. Šios nuotraukos pateiktos 4.1 skyriuje.

Detalesniems pralaidumo tyrimams, kurie buvo atliekami naudojant įvairių koncentracijų binarinius anglies dioksido ir metano mišinius, buvo pasirinkta plokščioji polimerinė membrana 275PPSU10GLY, todėl visi vėliau pateikiami eksperimentiniai rezultatai gauti naudojant būtent šią membraną. Ši membrana, kartu su visais tyrimo metu gautais eksperimentiniais rezultatais, priklauso Lietuvos energetikos instituto Šiluminių įrengimų tyrimo ir bandymų laboratorijai. Eksperimentų metu užtikrinamos pastovios darbinės sąlygos, todėl grafiškai atvaizduojant rezultatus  $x$  ašyje visada atidedamas slėgių skirtumas membranos bloke, o  $y$  ašyje atidedamas dydis priklausantis nuo šio parametro – tūrinis dujų srautas  $Q$ , masinis dujų srautas  $G$ , pralaidumas  $P$  bei koncentracijos pokytis  $\Delta C$ .

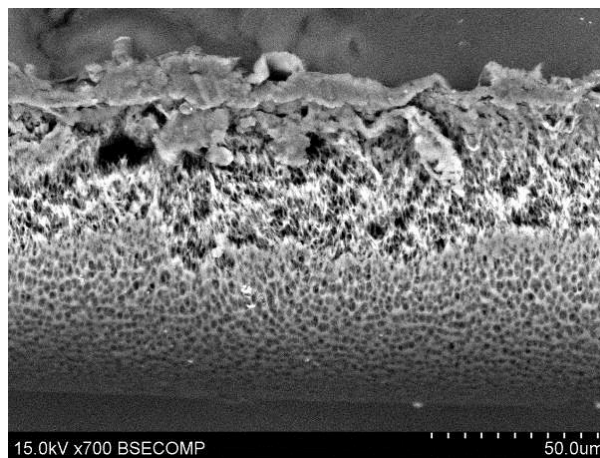
##### 4.1. Tyrimams naudotos polimerinės membranos struktūra



**29 pav.** Membranos skerspjūvio nuotrauka, didinimas 400 kartų,

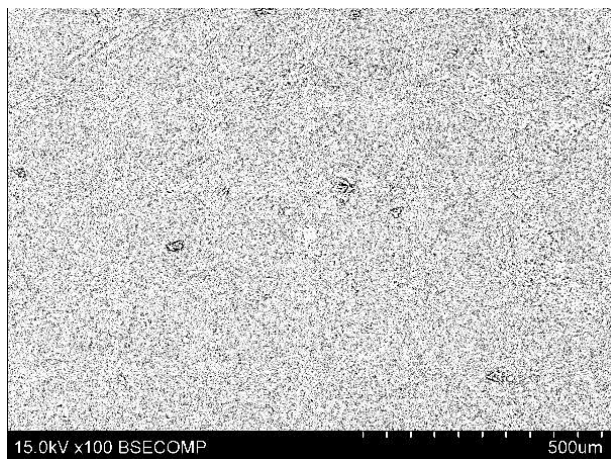


**30 pav.** Membranos skerspjūvio nuotrauka, didinimas 500 kartų

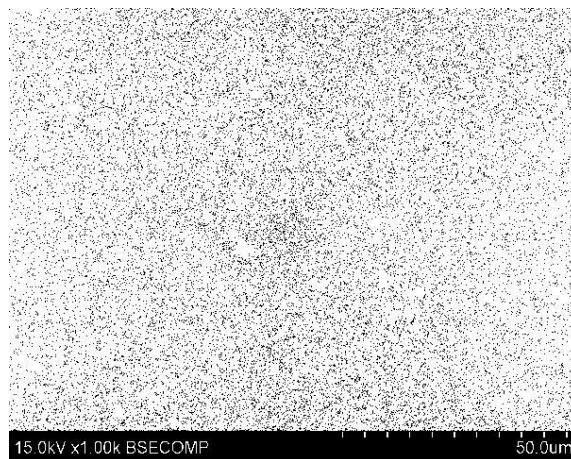


**31 pav.** Membranos skerspjūvio nuotrauka, didinimas 700 kartų

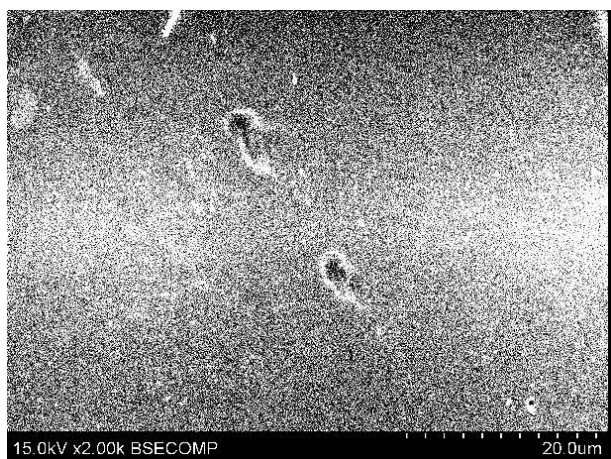
Pav. 29 – 31 pateiktos polimerinės membranos 275PPSU10GLY skerspjūvio nuotraukos, naudojant didinimą nuo 400 iki 700 kartų. Optiniu mikroskopu padarytose nuotraukose galime matyti, jog membrana pasidalina į du sluoksnius: tankųjį (kitaip vadinamą selektyvųjį) bei poringą. Net ir tankiame sluoksnyje galima įžiūrėti membranos poras per kurias prasiskverbia anglies dioksido bei metano dujos, o poringame sluoksnyje šios poros išsidėstę chaotiškai, todėl prasiskverbimas per šį sluoksnį tampa lengvesnis.



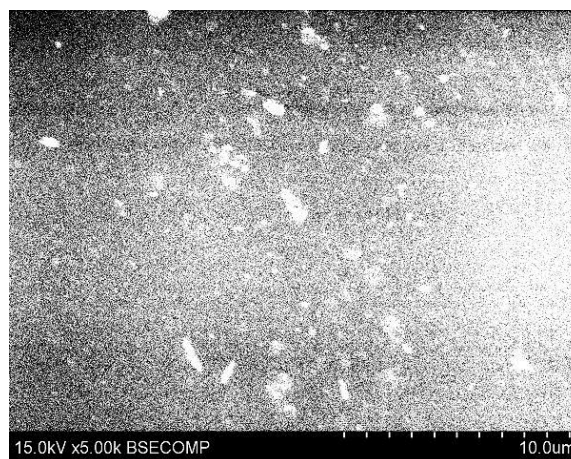
**32 pav.** Membranos priekinio vaizdo nuotrauka, didinimas 100 kartų



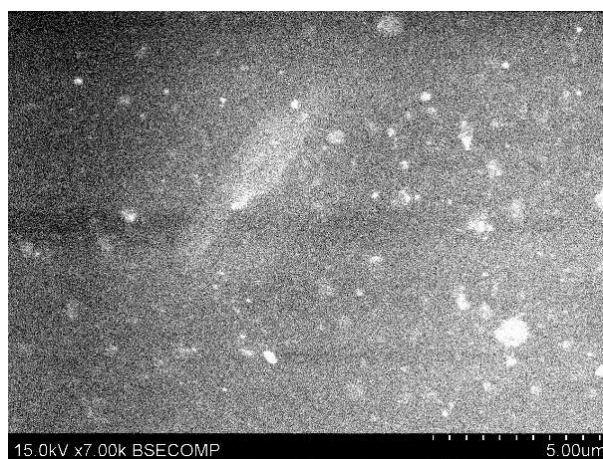
**33 pav.** Membranos priekinio vaizdo nuotrauka, didinimas 1000 kartų



**34 pav.** Membranos priekinio vaizdo nuotrauka, didinimas 2000 kartų



**35 pav.** Membranos priekinio vaizdo nuotrauka, didinimas 5000 kartų

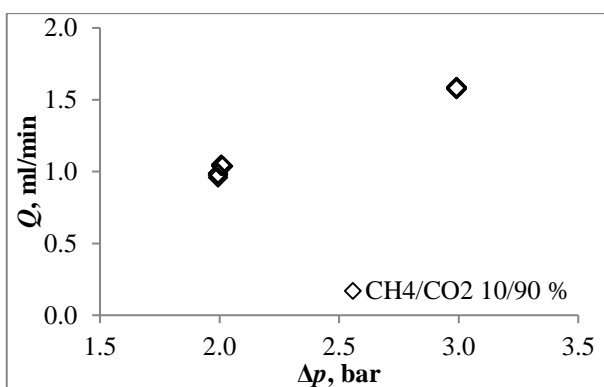


**36 pav.** Membranos priekinio vaizdo nuotrauka, didinimas 7000 kartų

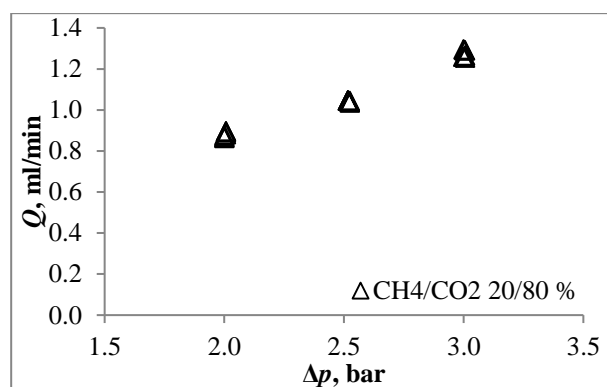
Pav. 32 – 36 pateikiamos tyrimams naudotos membranos priekinio vaizdo nuotraukos, naudojant didinimą nuo 100 iki 7000 kartų. Šios nuotraukos padarytos su tikslu pamatyti polimerinės membranos poras iš priekio. Nors ir matomas membranos paviršiaus nelygumas, struktūra bei keletas didesnių porų, tačiau siekiant atidžiau ištirti membranos struktūrą reikia naudoti galingesnę optinį mikroskopą su didesnėmis priartinimo galimybėmis. 34–36 pav. aiškiai matomos keletas didesnių porų, per kurias vyksta dujų prasiskverbimas.

#### 4.2. Dujų tūrinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo prieš ir už membranos

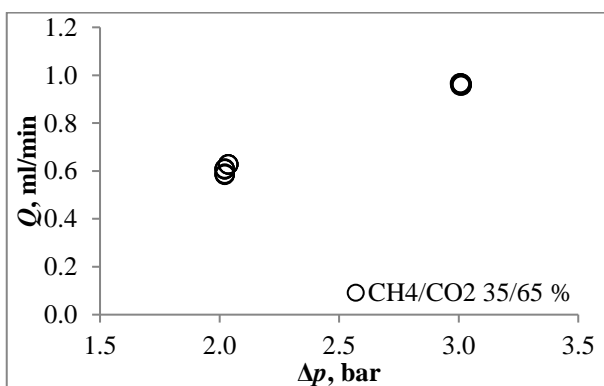
Polimerinių membranų pralaidumo eksperimentinių bandymų metu matuojamas dujų tūrinis srautas. Šis parametras gali būti matuojamas burbuliniu arba laminariniu srauto matuokliu. Visuose žemiau pateiktuose rezultatuose gautos tūrinio srauto vertės buvo išmatuotos laminariniu srauto matuokliu. Prieš atliekant matavimus turi būti užtikrintas nusistovėjęs matavimo režimas, t.y. padavus dujas į membranos bloką prasiskverbusios per membraną dujos, kartu su per prapūtimą išeinančiomis dujomis, leidžiamos į aplinką tam tikrą laiką kol pasiekiamas stacionarus režimas. Tūrinis dujų srautas – vienas svarbiausių dedamųjų membranos pralaidumo parametro apskaičiavimo formulėje. Žemiau pateiktuose grafikuose atvaizduojamos įvairių CO<sub>2</sub> ir CH<sub>4</sub> koncentracijų mišinių dujų tūrinio srauto priklausomybės nuo slėgių skirtumo susidarancio membranos bloke prieš ir už membranos. Tūrinis dujų debitas matuojamas prie aplinkos sąlygų, o išmatavus perskaičiuojamas prie šių:  $t_{apl} = 0$  °C,  $p_{atm} = 101,325$  kPa.



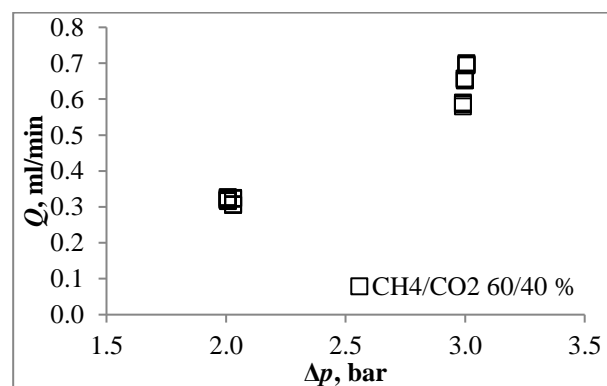
**37 pav.** Dujų tūrinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH<sub>4</sub> – 9,46%; CO<sub>2</sub> – 90,54%



**38 pav.** Dujų tūrinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH<sub>4</sub> – 19,72%; CO<sub>2</sub> – 80,28%



**39 pav.** Dujų tūrinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH<sub>4</sub> – 35,35%; CO<sub>2</sub> – 64,65%

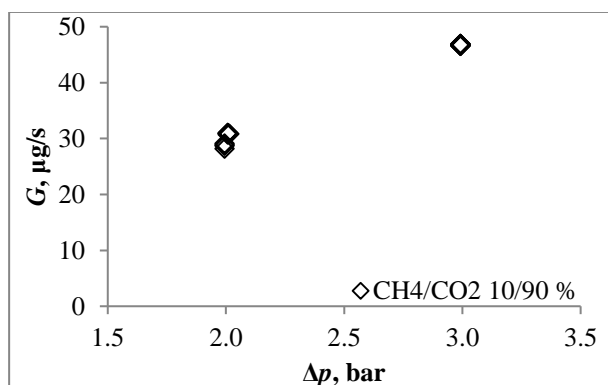


**40 pav.** Dujų tūrinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH<sub>4</sub> – 60,05%; CO<sub>2</sub> – 39,95%

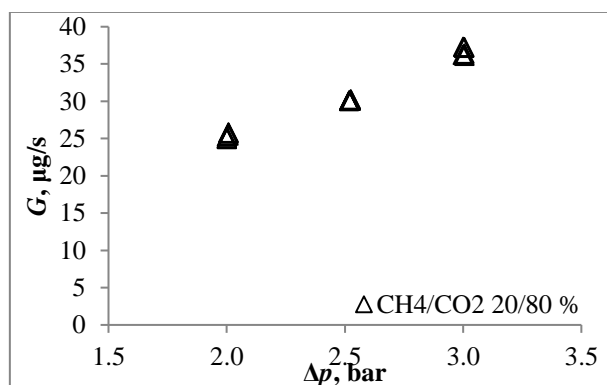
37 – 40 pav. pavaizduotos dujų tūrinio srauto priklausomybėse nuo slėgių skirtumo membranos bloke atvaizduoja tiesioginę šių parametrų priklausomybę. Šis reiškinys gali būti paaiškinamas taip: didėjant dujų slėgiui membranos bloko įtekėjime didėja jėga, verčianti dujas skverbtis per polimerinės membranos poras, todėl prasiskverbiančių dujų tūrinis srautas auga. Šiuose grafikuose matoma eksperimentinių rezultatų sklaida, kuri atsiranda dėl eksperimentams naudotų matuoklių bei pačio matavimo metodo netobulumo.

### 4.3. Dujų masinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo prieš ir už membraną

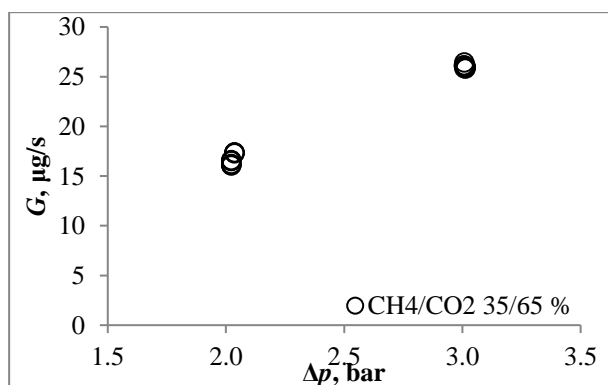
Ankstesniame skyriuje pateiktos tūrinio srauto vertės buvo išmatuotos laminariniu dujų tūrinio srauto matuokliu. 41 – 44 pav. bus pateikiamos dujų masinio srauto priklausomybės nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Šis dydis ne matuojamas, o skaičiuojamas. Tam, kad būtų apskaičiuotas masinis dujų srautas reikalingas dujų tankio skaičiavimas. Dujų mišinio tankis apskaičiuojamas įvertinant jų slėgį, sudėtį (per polimerinę membraną pratekėjusių dujų) bei temperatūrą. Apskaičiavus dujų tankį, masinis debitas skaičiuojamas kaip dujų tūrinio srauto ir tankio sandauga ir išreiškiamas mikrogramais per sekundę.



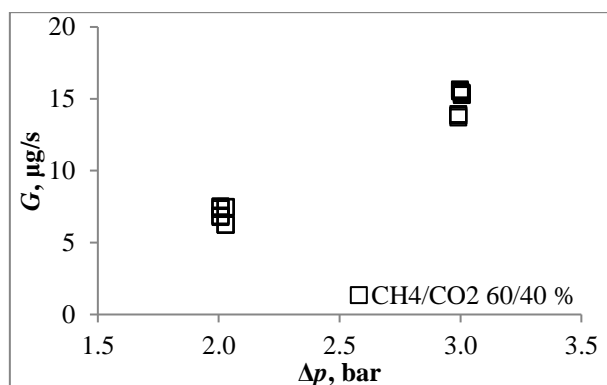
**41 pav.** Dujų masinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės  $\text{CH}_4$  – 9,46%;  $\text{CO}_2$  – 90,54%;



**42 pav.** Dujų masinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės  $\text{CH}_4$  – 19,72%;  $\text{CO}_2$  – 80,28%;



**43 pav.** Dujų masinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės  $\text{CH}_4$  – 35,35%;  $\text{CO}_2$  – 64,65%;



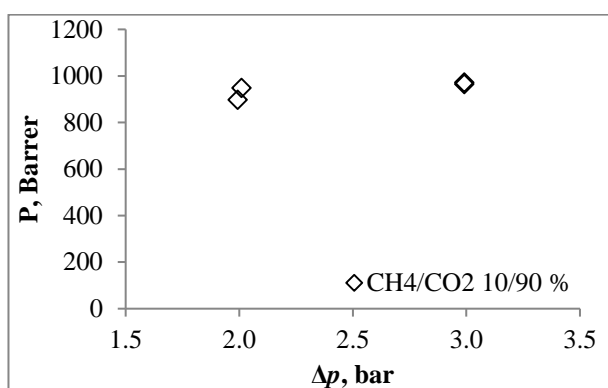
**44 pav.** Dujų masinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės  $\text{CH}_4$  – 60,05%;  $\text{CO}_2$  – 39,95%;

Iš 41 – 44 pav. galime matyti, jog prasiskverbusių per membraną dujų masinio debito priklausomybės nuo slėgio išsidėstę labai panašiai kaip ir tūrinio srauto priklausomybės, tačiau masinio debito

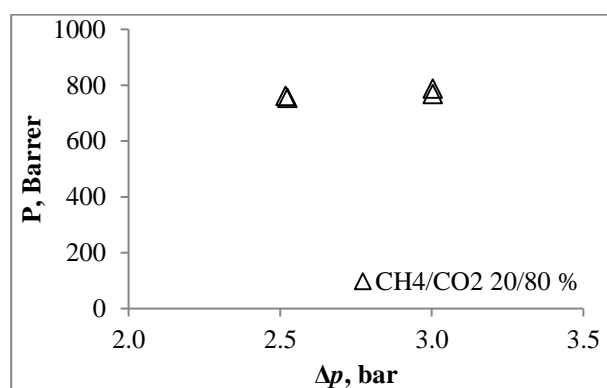
parametras svarbus tuo, jog į šį dydį išiskaičiuoja pratekėjusių sudėtis ir jis nėra taip stipriai priklausomas nuo aplinkos sąlygų kaip tūrinio srauto parametras.

#### 4.4. Membranos 275PPSU10GLY pralaidumas su skirtingų koncentracijų mišiniais

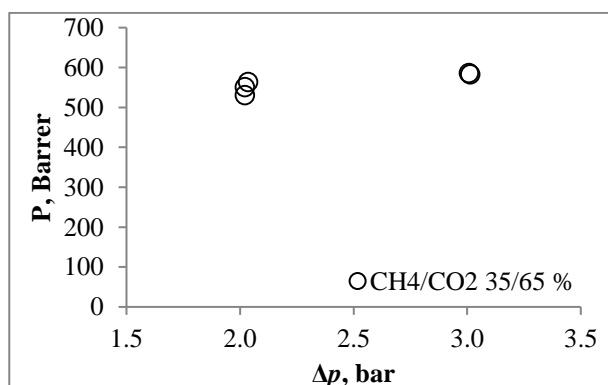
Išmatavus tūrinį dujų srautą, membranos storį, slėgių skirtumą prieš ir už membranos bei efektyvųji membranos plotą, galima apskaičiuoti membranos pralaidumą pagal gautus eksperimentinius rezultatus su skirtingų koncentracijų binariniais anglies dioksido ir metano mišiniais. Pralaidumas, kaip įprasta mokslinėje literatūroje, skaičiuojamas barreriais.



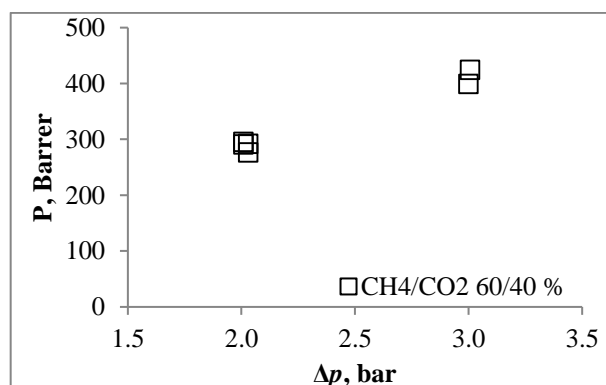
**45 pav.** Membranos 275PPSU10GLY pralaidumo priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranose. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH<sub>4</sub> – 9,46%; CO<sub>2</sub> – 90,54%;



**46 pav.** Membranos 275PPSU10GLY pralaidumo priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranose. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH<sub>4</sub> – 19,72%; CO<sub>2</sub> – 80,28%;



**47 pav.** Membranos 275PPSU10GLY pralaidumo priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranose. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH<sub>4</sub> – 35,35%; CO<sub>2</sub> – 64,65%;



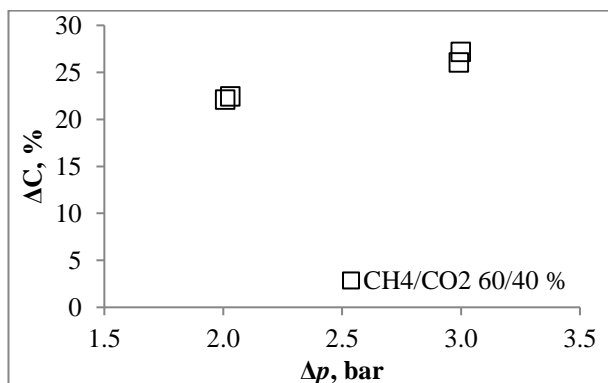
**48 pav.** Membranos 275PPSU10GLY pralaidumo priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranose. Dujų mišinio koncentracijos vertės CH<sub>4</sub> – 60,05%; CO<sub>2</sub> – 39,95%;

Kaip galime matyti iš 45 – 48 pav. nors kintant slėgių skirtumui pralaidumo vertės svyruoja, dažniausiai apžvalgiuose moksliniuose straipsniuose būna pateikiama viena membranos pralaidumo vertė. Apdorojant duomenis galima būtų skaičiuoti vidurkius šių, eksperimentų metu gautų, pralaidumo verčių, taip apskaičiuojant ir priimant vieną membranos pralaidumo vertę.

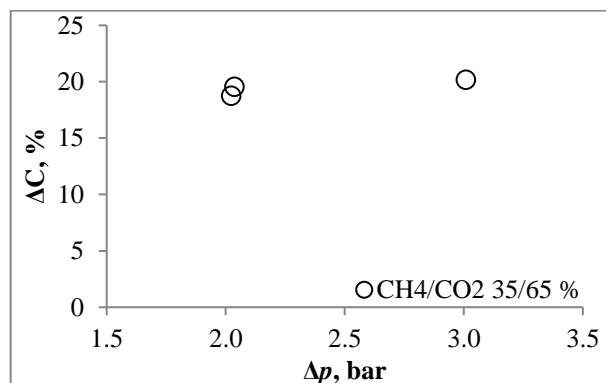
#### 4.5. Dujų koncentracijos pokyčio priklausomybė nuo slėgių skirtumo prieš ir už membraną

Polimerinių membranų efektyvumas nusakomas kaip gebėjimas pakeisti biudujų komponentų sudėtį, todėl norint sužinoti realų membranos poveikį pratekančioms dujoms reikalingi dujų sudėtis

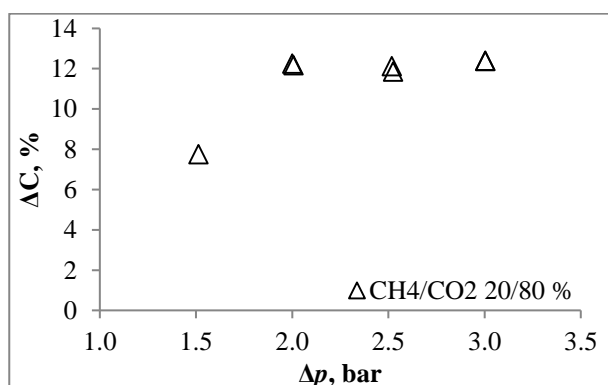
įtekėjime ir ištekėjime matavimai. Šie matavimai atliekami Agilent firmos dujiniu chromatografu (tipas 7890A). Kaip ir buvo manoma prieš atliekant eksperimentinius tyrimus, dujų sudėtis įtekėjime skiriasi lyginant su dujomis ištekėjime. Toliau bus pateikiami tiek metano, tiek anglies dioksido komponentų koncentracijos pokyčiai, kuomet lyginamos koncentracijos membranos bloko įtekėjime ir ištekėjime.



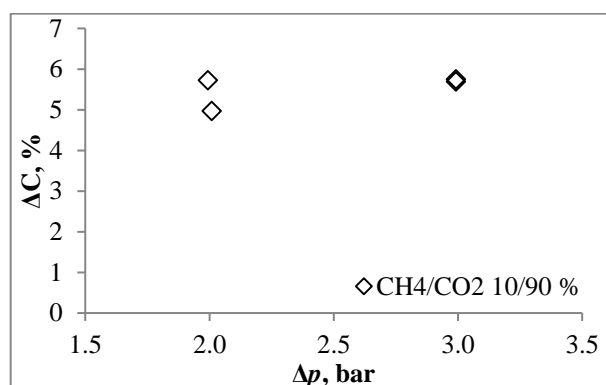
**49 pav.** Per polimerinę membraną prasiskverbusių dujų koncentracijos pokyčio priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės  $\text{CH}_4$  – 60,05%;  $\text{CO}_2$  – 39,95%;



**50 pav.** Per polimerinę membraną prasiskverbusių dujų koncentracijos pokyčio priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės  $\text{CH}_4$  – 35,35%;  $\text{CO}_2$  – 64,65%;



**51 pav.** Per polimerinę membraną prasiskverbusių dujų koncentracijos pokyčio priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės  $\text{CH}_4$  – 19,72%;  $\text{CO}_2$  – 80,28%;

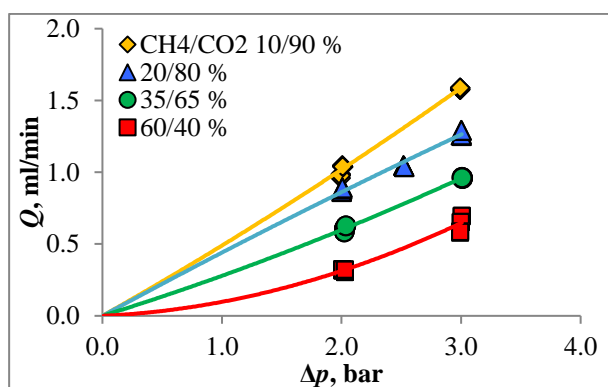


**52 pav.** Per polimerinę membraną prasiskverbusių dujų koncentracijos pokyčio priklausomybė nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Dujų mišinio koncentracijos vertės  $\text{CH}_4$  – 9,46%;  $\text{CO}_2$  – 90,54%;

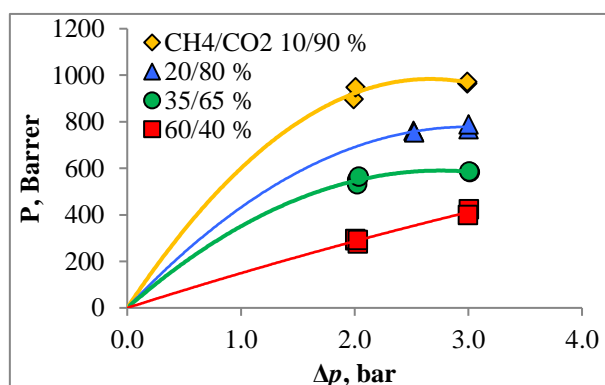
Koncentracijos pokyčio rezultatai buvo apdorojami matuojant abiejų komponentų koncentracijų vertes, tačiau siekiant išvengti didesnių matavimo neapibrėžčių, atsirandančių dėl išmatuotų dujų koncentracijų nebalanso, skaičiavimams buvo naudojama išmatuotoji anglies dioksido koncentracija, o metano koncentracija buvo apskaičiuojama iš 100% atėmus išmatuotąją anglies dioksido koncentraciją. Taip eliminuojamas nebalansas susidarantis dėl chromatografo matavimo netobulumo. Nors grafikuose matosi nemaža rezultatų sklaida, tačiau tendencija aiški – didėjant slėgių skirtumui membranas bloke, membranos efektyvumas didėja, t.y. koncentracijos pokytis, didinant slėgį – didėja. Grafikuose pateikt anglies dioksido komponento koncentracijos pokyčiai teigiami, tai reiškia, jog prasiskverbusios dujos per membraną turi daugiau anglies dioksido ir mažiau metano nei prieš atskyrimą.

#### 4.6. Eksperimentinių tyrimo rezultatų apibendrinimai

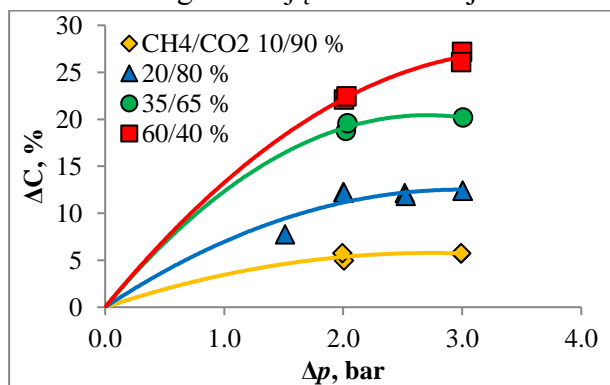
Eksperimentinių tyrimo rezultatų apibendrinimui visi gauti skirtingų parametrų rezultatai bus atvaizduojami viename grafike, taip siekiant palyginti skirtingos dujų koncentracijos įtekėjime poveikį. Eksperimentų metu prieš pradėdant visus matavimus visa įrenginio sistema buvo vakuuojama, taip pašalinant bet kokias dujas, kurios pakenktų rezultatų tikslumui, todėl pateikiami rezultatai tapo patikimesni. Siekiant patogesnio rezultatų palyginimo pav. 53 – 56 pateikiamos tūrinio srauto, masinio srauto, pralaidumo bei selektyvumo priklausomybės nuo slėgių skirtumo membranos bloke su visais eksperimentams naudotais mišiniais:



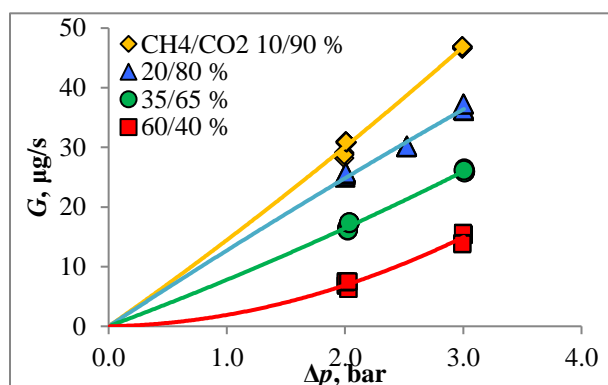
53 pav. Pratekančių dujų tūrinio srauto priklausomybė nuo slėgių skirtumo, esant skirtingoms dujų koncentracijoms



54 pav. Polimerinės membranos pralaidumo skirtingiems dujų mišiniais priklausomybė nuo slėgių skirtumo



55 pav. Prasiskverbusių dujų sudėties pokyčio priklausomybė nuo slėgių skirtumo, esant skirtingoms dujų koncentracijoms.



56 pav. Prasiskverbusių dujų masinio debito priklausomybė nuo slėgių skirtumo, esant skirtingoms dujų koncentracijoms.

Pav. 53 – 56 pateikimo tikslas – užtikrinti patogesnę eksperimentinių rezultatų palyginimą. Kaip nustatyta tyrimo metu, visi keturi parametrai ženkliai priklauso nuo dujų sudėties įtekėjime. Pavyzdžiui, dujų tūrinio srauto, masinio srauto bei pralaidumo parametrai didėjant anglies dioksido koncentracijai įtekėjime taip pat didėja. Šis reiškinys vyksta dėl to, jog kaip ir mokslinėje literatūroje nurodoma, anglies dioksido dujos per polimerinę membraną prasiskverbia lengviau nei metano. Dėl to kaip galima matyti 53 pav. didžiausios prasiskverbiančių dujų tūrinio srauto vertės pasiekiamos esant ~90% anglies dioksido dedamajai mišinyje ir analogiškai mažiausios, kuomet anglies dioksido koncentracija tik 40 %.

Priešingas variantas matomas dujų koncentracijos pokyčio grafike. Didėjant anglies dioksido koncentracijai įtekėjime, dujų sudėties pokytis mažėja, todėl didžiausias koncentracijos pokytis užfiksuojamas esant mažiausios anglies dioksido koncentracijos įtekėjime vertėms. Taip vyksta dėl



to, kad esant ~90% anglies dioksido vertei neįmanoma pakisti daugiau nei 10 %, todėl šis faktas apriboja dujų koncentracijos pokyčio augimą.

Atlikti tyrimai susiję su biodujų gerinimo problemų sprendimu atskiriant gerinamas biodujas membraninio proceso metu į 2 dalis:

1. naudinga dalis su padidinta metano koncentracija;
2. nenaudinga dalis su atitinkamai padidinta anglies dioksido koncentracija.

Pagal eksperimentinių bandymų metu gautas koncentracijos pokyčio priklausomybes nuo slėgio galima projektuoti kelių pakopų įrenginius, kurių dėka būtų galima išgryninti biodujose esantį metaną iki reikalingo grynumo.

Ištyrus metano ir anglies dioksido mišinių, imituojančių biodujas, prasiskverbimą per plokščią polimerinę membraną, nustatyta, kad membranos efektyvumas, nekintant dujų temperatūrai ir sudėčiai membranos įtekėjime, priklauso tik nuo slėgių skirtumo prieš ir už membranos, tačiau esant skirtingoms dujų koncentracijoms įtekėjime visi parametrai (tūrinis srautas, masinis srautas, pralaidumas ir selektyvumas) priklauso nuo anglies dioksido ir metano proporcijų dujų mišinyje.

Iš pateiktų optiniu mikroskopu darytų nuotraukų puikiai matosi du pagrindiniai polimerinės membranos sluoksniai – tankusis ir porėtasis. Tankiajame sluoksnyje matosi mažesnės poros, kurios išsidėstę tankiai viena prie kitos, o porėtajame sluoksnyje porų išsidėstymas daugiau chaotiškas ir pačios poros yra didesnės, bent jau vizualiai. Šios išvados daromos iš skerspjūvio nuotraukų. Iš priekinės dalies nuotraukų taip pat matosi tam tikros poros, tačiau ne visos. Norint pamatyti didesnę kiekį porų reikalingas galingesnis optinis mikroskopas arba kita apdorojimo metodika.

#### **4.7. Tyrimo trūkumai ir tolimesnė eiga**

Atliekant polimerinių membranų tyrimą buvo susidurta su keliomis problemomis. Gauti eksperimentiniai rezultatai, nors ir patikimi, tačiau jų neįmanoma palyginti su kitose mokslinėse publikacijose pateikiamais pralaidumo rezultatais. Taip yra dėl itin mažo įrenginio, skirto polimerinėms membranoms tirti, darbinio slėgio. Kaip pastebėta atliekant literatūros analizę, kai kurie polimerinių membranų pralaidumo rezultatai pateikiami net prie 120 bar(g), o Lietuvos energetikos institutui priklausančio įrenginio maksimalus darbinis slėgis siekia vos 5 bar(g). Įrenginio darbinis slėgis negali pasiekti aukštesnių verčių, dėl kelių priežasčių. Membranos modulyje esanti perforuota atraminė plokštelė turi per didelio diametro skylės, todėl slėgiant dujas gali būti sugadinta tyrimams naudojama polimerinė membrana. Taip pat įrenginyje naudojamos žarnelės nepritaikytos tokiam aukštam slėgiui, kuris reikalingas norint palyginti rezultatus su kitomis publikacijomis, todėl plėtojant tyrimą reikalinga atnaujinti visas įrenginio žarneles, pakeičiant jos aukštam slėgiui skirtomis. Praplėtus įrenginio darbinio slėgio ribas, pratekančių dujų tūriniai srautai ženkliai išaugtų, todėl tektų atnaujinti ir srauto matavimo sistemą, ją pakeičiant matuokliais gebančiais matuoti didesnius srautus. Kartu su srauto matuokliu turėtų būti pakeistas ir slėgio matuoklis, matuojantis perteklinį slėgį membranos bloko įtekėjime. Atlikus šiuos įrenginio pokyčius, būtų užtikrinta ne tik galimybė palyginti rezultatus su kitomis publikacijomis, bet ir galimybė tirti mažesniu pralaidumu pasižyminčias polimerines membranas. Plėtojant tyrimą, turėtų būti užtikrinta membranų gamybos galimybė. Užtikrinus galimybę tirti ir gaminti polimerines membranas būtų sudaromos sąlygos dirbti nepriklausomai nuo membranų gamintoju, taip sutaupant kaštus skirtus membranų pirkimui. Visi šie išvardinti tyrimo trūkumai ir jų sprendimo būdai numatomi tolimesnėje tyrimo eigoje.

## Išvados

1. Atlikus literatūros analizę, kurios metu apžvelgti pagrindiniai biodujų gerinimo būdai, daugiausiai dėmesio skiriant membraninėms technologijoms, pagrįstas magistro baigiamojo projekto metu atlikto tyrimo naujumas ir aktualumas.
2. sukurtas ir išanalizuotas eksperimentiniams tyrimams naudotų anglies dioksido ir metano mišinių gamybos metodas, paaiškinant kiekvieną gamybos metodo žingsnį bei visus reikalingus skaičiavimus;
3. išanalizuotas įrenginys, skirtas polimerinių membranų pralaidumo tyrimams, kartu su pratekėjusių dujų sudėties nustatymui naudojamu chromatografu. Prie įrenginio pateikiamos kiekvienos iš įrenginio dalių nuotraukos, matavimo priemonių matavimo ribos, neapibrėžtys bei visa įrenginio schema. Įrenginys patobulintas pakeičiant dujų tūrinio srauto matuoklį, kurio dėka nauji eksperimentiniai rezultatai pasižymi mažesne sklaida;
4. išanalizuoti dujų pralaidumo per polimerines membranas teoriniai pagrindai. Pateikiamos visos eksperimentinių tyrimo rezultatų apdorojimui naudojamos formulės bei lygtys. Taip pat pateikiamas skaičiavimo modelis skirtas apskaičiuoti pratekančių ir nepratekančių per membraną dujų parametrus, panaudojant eksperimentų metu gautas dujų tūrinio srauto, pralaidumo, koncentracijos pokyčio bei masinio srauto priklausomybes nuo slėgių skirtumo membranos bloke;
5. išanalizuoti ir aprašyti eksperimentinio tyrimo metu gauti rezultatai. Rezultatai pateikiami grafiškai kaip priklausomybės nuo slėgių skirtumo membranos bloke. Pagal gautus rezultatus nustatyta, jog eksperimentų rezultatai kinta priklausomai nuo koncentracijos įtekėjime bei slėgių skirtumo membranos bloke;
6. pateikiamos optiniu mikroskopu darytos nuotraukos, kuriomis atvaizduojama tyrimams naudotos polimerinės membranos struktūra. Pagal šias nuotraukas matoma polimerinės membranos struktūra sutampa su mokslinėse publikacijose pateikiamomis skirtingų polimerų membranų struktūromis;

## Literatūros sąrašas

1. Šiltnamio efektą sukeliančios dujos. <http://klimatas.gamta.lt/cms/index?rubricId=b9b37eae-b305-46a5-b794-d3d49c10c57d> [paskutinį kartą žiūrėta 2020-05-14]
2. Environmental Effects of Emissions. [https://dieselnet.com/tech/env\\_effect.php](https://dieselnet.com/tech/env_effect.php) [paskutinį kartą žiūrėta 2020-05-14]
3. Panwar N.L., Kaushik S.C., Kothari S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011, 15, p. 1513–1524.
4. Sahota S., Shah G., Ghosh P., Kapoor R., Sengupta S., Singh P., Vijay V., Sahay A., Vijay. V. L., Thakur S. I. Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives. *Bioresource Technology Reports*. 2018, 1, p. 79–88.
5. Scholz M., Melin T., Wessling N., Transforming biogas into biomethane using membrane technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, p. 199–212.
6. Khana, U. I., Othman D. H. M., Hashima H., Matsuura T., Ismail A.F., Rezaei-DashtArzhandib M., Wan Azeleeb I. Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilization and storage. *Energy Conversion and Management*. 2017, p. 277–294.
7. Bakraoui M., Karouach F., Ouhammou B., Aggour M., Essamri A., El Bari H. Biogas production from recycled paper mill wastewater by UASB digester: Optimal and mesophilic conditions. *Bioechnology Reports*. 2020, 25.
8. Dasgupta A., Chandel M. K. Enhancement of biogas production from organic fraction of municipal solid waste using alkali pretreatment. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2020.
9. Munoz R., Meier L., Diaz I., Jeison D. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Rev Environ Sci Biotechnol*. 2015
10. Ryckebosch E. Drouillon M. Vervaeren H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*. 2011, 35, p. 1633–1645.
11. Achinas S., Achinas V., Euverink G. J. W. A Technological Overview of Biogas Production from Biowaste. *Engeneering*. 2017, 3, p. 299–307.
12. Hosseinipour S. A., Mehrpooya M. Comparison of the biogas upgrading methods as a transportation fuel. *Renewable energy*. 2020.
13. W. M. Budzianowski, C. E. Wylock, P. A. Marciniak. Power requirements of biogas upgrading by water scrubbing and biomethane compression: Comparative analysis of various plant configurations. *Energy Conversion and Management*. 2017, 141, p. 2–19.
14. Angelidaki I., Treu L., Tsapekos P., Luo G., Companaro S., Wenzel H., Kougias G. P. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnology Advances*. 2018, p. 452–466
15. Bauer H., Persson T., Hulteberg C., Tamm D., Biogas upgrading – technology overview, comparison and perspectives for the future. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2013, 7, Issue 5.
16. Niesner J., Jecha D., Stehlik P., Biogas Upgrading Technologies: State of Art Review in European Region. *Chemical engineering transactions*. 2013, 35.
17. Vienna university of technology (Austria), Institute of Chemical Engineering., Biogas to biomethane technology review. 2012
18. Abdeen F. R.H, Mel M., Jami S. M., Ihsan I. S., Ismail F. A., A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2016, p. 693–702.

19. Srichat A., Suntivarakorn R., Kamwilaisak K. A Development of Biogas Purification System Using Calcium Hydroxide and Amine Solution. *Energy Procedia*. 2017, 138, p. 441–445.
20. Xiao Y., Yuan H., Pang Y., Chen S., Zhu B., Zou D., Ma J., Yu L., Li X., CO<sub>2</sub> Removal from Biogas by Water Washing System. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2014, p. 950–953.
21. Makaruk A., Miltner M., Harasek M., Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. *Separation and Purification Technology*. 2010, 74, p. 83–92.
22. Ozturk B., Demirciyeva F. Comparison of biogas upgrading performances of different mixed matrix membranes. *Chemical Engineering Journal*. 2013, 222, p. 209-217.
23. Beeskow-Strauch B., Schicks J. M., Zimmer M., Evaluation of CH<sub>4</sub> Gas Permeation Rates through Silicone Membranes and Its Possible Use as CH<sub>4</sub>-Extractor in Gas Hydrate Deposits. *Energies* 2015, p. 5090-5106.
24. Felder, R. M.; Huvard, G. S. *Permeation, diffusion and sorption of gases and vapors. Methods of Experimental Physics*, 1980, p. 283 – 397.
25. C. A. Scholes, S. E. Kentish, G. W. Stevens. Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. *Recent Patents on Chemical Engineering*. 2008, 1, p. 52–66.
26. Baker R. W. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2002, 41, p. 1393-1411
27. S. Sridhar, B. Smitha & T. M. Aminabhavi. Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes – A Review. *Separation & Purification Reviews*. 2007, 36, p. 113–174
28. Scholes C. A., Kentish S. A., Stevens G. W. Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. *Separation & Purification Reviews*. 2008, 1, p. 52-66.
29. Alqaheem Y., Alomair A. A. Microscopy and Spectroscopy Techniques for Characterization of Polymeric Membranes. *Membranes*. 2020, 10, p. 33.
30. S. Basu, A. Cano-Odena, I. F. J. Vankelecom. MOF-containing mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary gas mixture separations. *Separation and Purification Technology*. 2011, 81, p. 31–40.
31. H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, R. W. Baker. The Formation Mechanism Of Asymmetric Membranes. *Desalination*. 1975, 16, p. 179–203.
32. L. Qin, I. A. Mergos, H. Verweij. Obtaining accurate cross-section images of supported polymeric and inorganic membrane structures. *Journal of Membrane Science*. 2014, 14.
33. K. Zhou, S. Chaemchuen, F. Verpoort. Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO<sub>2</sub> capture. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, 79, p. 1414–1441.
34. N. Scarlat, J. F. Dallemand, F. Fahl. Biogas: Developments and perspectives in Europe. *Renewable Energy*. 2018, 129, p. 457–472.
35. M. Miltner, A. Makaruk, M. Harasek. Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions. *Journal of Cleaner Production*. 2017, 161, p. 1329–1337.
36. A. Molino, M. Migliori, Y. Ding, B. Bikson, G. Giordano, G. Braccio. Biogas upgrading via membrane process: Modelling of pilot plant scale and the end uses for the grid injection. *Fuel*. 2013, 107, p. 585–592.
37. Abedini R. Nezhadmoghadam A. Application of Membrane in Gas Separation Processes: its Suitability and Mechanisms. *Patroleum & Coal*. 2010, 52, p. 69–80.

38. Lloyd M. Robeson. Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes. *Journal of Membrane Science*, Vol. 62, 1991, p. 165-185.
39. Lloyd. M. Robeson. The Upper Bound Revisited. *Journal of Membrane Science*. 2008, 320, p. 390–400.
40. R. L. S. Canevesi, L. A. Andreassen, E. A. da Silva, C. E. Borba, C. A. Grande. Pressure swing adsorption for biogas upgrading with carbon molecular sieve. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2018, p. 1–40.

## **Priedai**

**1 priedas. Mokslinė publikacija žurnale „Polymers“**

Article

# A New Industrial Technology for Mass Production of Graphene/PEBA Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Selectivity with High Dispersion, Thermal and Mechanical Performance

Samy Yousef <sup>1,2,\*</sup> , Zahid Sarwar <sup>3</sup>, Justas Šereika <sup>4</sup>, Nerijus Striūgas <sup>5</sup>, Edvinas Krugly <sup>3</sup>, Paulius Pavelas Danilovas <sup>3</sup> and Dainius Martuzevicius <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Production Engineering, Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology, LT-51424 Kaunas, Lithuania

<sup>2</sup> Department of Materials Science, South Ural State University, Lenin Prospect 76, 454080 Chelyabinsk, Russia

<sup>3</sup> Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, LT-50254 Kaunas, Lithuania; zahid.sarwar@ktu.edu (Z.S.); edvinas.krugly@ktu.lt (E.K.); paudani@ktu.lt (P.P.D.); dainius.martuzevicius@ktu.lt (D.M.)

<sup>4</sup> Lithuanian Energy Institute, Laboratory of Heat Equipment Research and Testing, Breslaujos 3, LT-44403 Kaunas, Lithuania; Justas.Sereika@lei.lt

<sup>5</sup> Lithuanian Energy Institute, Laboratory of Combustion Processes, Breslaujos 3, LT-44403 Kaunas, Lithuania; Nerijus.Striugas@lei.lt

\* Correspondence: ahmed.saed@ktu.lt

Received: 19 March 2020; Accepted: 2 April 2020; Published: 5 April 2020



**Abstract:** Polyether block amide (PEBA) nanocomposite membranes, including Graphene (GA)/PEBA membranes are considered to be a promising emerging technology for removing CO<sub>2</sub> from natural gas and biogas. However, poor dispersion of GA in the produced membranes at industrial scale still forms the main barrier to commercialize. Within this frame, this research aims to develop a new industrial approach to produce GA/PEBA granules that could be used as a feedstock material for mass production of GA/PEBA membranes. The developed approach consists of three sequential phases. The first stage was concentrated on production of GA/PEBA granules using extrusion process (at 170–210 °C, depending on GA concentration) in the presence of Paraffin Liquid (PL) as an adhesive layer (between GA and PEBA) and assisted melting of PEBA. The second phase was devoted to production of GA/PEBA membranes using a solution casting method. The last phase was focused on evaluation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of the fabricated membranes at low and high temperatures (25 and 55 °C) at a constant feeding pressure (2 bar) using a test rig built especially for that purpose. The granules and membranes were prepared with different concentrations of GA in the range 0.05 to 0.5 wt.% and constant amount of PL (2 wt.%). Also, the morphology, physical, chemical, thermal, and mechanical behaviors of the synthesized membranes were analyzed with the help of SEM, TEM, XRD, FTIR, TGA-DTG, and universal testing machine. The results showed that incorporation of GA with PEBA using the developed approach resulted in significant improvements in dispersion, thermal, and mechanical properties (higher elasticity increased by ~10%). Also, ideal CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity was improved by 29% at 25 °C and 32% at 55 °C.

**Keywords:** polyether block amide; PEBA nanocomposite membranes; graphene; CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity; natural gas; biogas

## 1. Introduction

Natural gas is the cleanest and cheapest fossil fuel available at present. Its advantages made it a key player in the field of electricity generation and in majority of critical industrial sectors, including cements, iron and steel, etc. [1,2]. As demand for natural gas has been growing enormously recently, many energy-conversion technologies (e.g., Pyrolysis, fermentation, etc.) were employed to generate biogas from different types of waste in order to compensate the shortage in production of natural gas, and to dispose such waste simultaneously [3–5]. Usually, biogas obtained using such technologies contains many components, particularly 60–70 wt.% of Methane ( $\text{CH}_4$ ) as a main component, 30–40 wt.% of Carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) as a significant impurity in natural gas paths, and some trace elements (e.g., Nitrogen, ammonia, hydrogen sulphide, water vapor, etc.) [6,7]. However, presence of  $\text{CO}_2$  in obtained biogas can result in some serious technical problems, for example, reduced transportation capacity, lower natural-gas heating value, and corrosion of pipeline [8]. Therefore, the biogas conversion process is usually followed by biogas upgrading and gas separation [9]. Currently, amine technology is widely used for Carbon absorption, however, this technology has several limitations, including large capital and operating costs, high footprint, etc., [10,11].

In order to avoid the limitations of amine technology, polymer membrane-based approach has been developed as an alternative and effective solution for  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  gas separation [12]. These types of membranes are characterized by low cost, system compactness, process flexibility, less energy, simplicity during the operation and maintenance, good mechanical strength, and mastery to control thermodynamic solubility constraints [13]. Many examples can be found in literature, how polymer membranes have been utilized for gas separation, including Polyether block amide (PEBA), (PEO)-based polymers, perfluoropolymers, Pebax, PIMs, thermally rearranged, and iptycene-containing, etc. [14]. Among these polymer membranes, PEBA is classified as one of the most promising polymer membranes with high efficiency in  $\text{CO}_2$  separation due to its high  $\text{CO}_2$  permeability and  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  selectivity [15,16]. In order to improve their permeability and selectivity and make them fulfil the industrial requirements and increase stability for the long term, PEBA mixed-matrix composite membranes (MCM) were developed to address these aspects through mixing or modifying PEBA by other additives or chemical treatments [17,18].

With regard to such membranes, many different types of filler materials (e.g., MOF-801 nanocrystal,  $\text{TiO}_2$  nanoparticles,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles, nanozeolite, zeolite 13X nanoporous, carbon nanotubes,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.) were mixed or deposited onto a PEBA layer to create selective transport channels for gas separation [19–27]. Although many studies demonstrated that due to its unique properties, Graphene Oxide (GO) as a nanofiller has high  $\text{CO}_2$  selectivity [28,29], but its potential application with PEBA in gas separation has not been analyzed yet. Also, GO is typically synthesized from graphite in the form of monolayer or few layers contains a lot of defects (crumpled) and oxygen (~30 wt.%) what affect negatively on the characterizations of graphene, including the selectively performance. In contrast, Graphene nanosheets (GA) have several layers of carbon up to 10–20 or even more but a very low level of oxygen content [30], therefore, GA was used in the present research. Only one study was conducted using graphene to produce PEBA membrane for pervaporation of butanol aqueous media [31]. Also, recently graphene-based membranes have been employed in other fields like fuel cells, anion exchange membranes, etc. [32–34]. Although polymer nanocomposite membranes have been widely studied on the lab scale, however, they have not been commercialized yet due to their poor dispersion and because these types of membranes are mostly challenged by nanofiller distribution and production of defect-free membranes with a very thin selective film [35,36]. Therefore, our research group used twin screw extruder as an industrial technique to mix graphene with PEBA and to produce graphene/PEBA filaments, then we spun into fibrous membranes using melt electrospinning for cleanup of oil spills [37]. Also, 2 wt.% of Paraffin Liquid (PL) was added during the extrusion process to create an adhesive layer on the surface of PEBA pellets and to facilitate incorporation of nanofillers on the pellet surface with uniform dispersion [38]. The results revealed that the developed dispersion technique can improve thermal and mechanical properties of the obtained nanocomposite. Based on this, the dispersion



technique developed by our group was employed on GA/PEBA granules with uniform dispersion and to process GA/PEBA membranes using solution-casting method.  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  selectivity, morphology, physical, chemical, thermal, and mechanical behaviors of the synthesized membranes were investigated by using SEM, TEM, XRD, FTIR, TGA-DTG, and universal testing machine.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and Methodology

Polyether block amide (PEBA) in the form of granules was supplied by Arkema Group, France (product No Pebax 3533SP-01). Paraffin Liquid (PL) of pharmaceutical grade was supplied by PanReac AppliChem, Germany (Prproduct No 146257). Graphene nanosheets (GA) of 10–20 nm thickness and a few micrometers in length were synthesized using multi-roll milling technique [39]. The present research started with the preparation of GA/PEBA granules using a premix process (mechanical mixer) followed by the main mixing process using a twin screw extruder. After that, solution-casting method with magnetic stirring were used to synthesize GA/PEBA membranes from the obtained GA/PEBA granules. All preparation steps are presented in Figure 1.

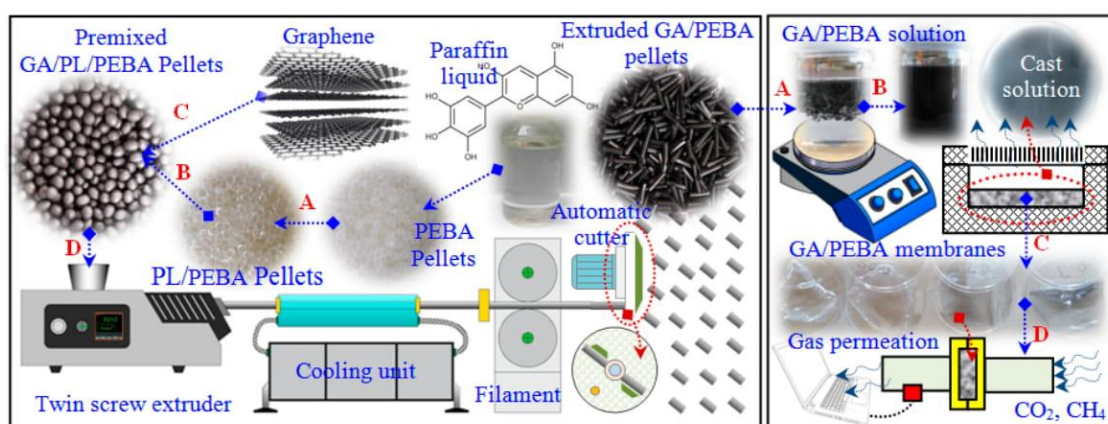
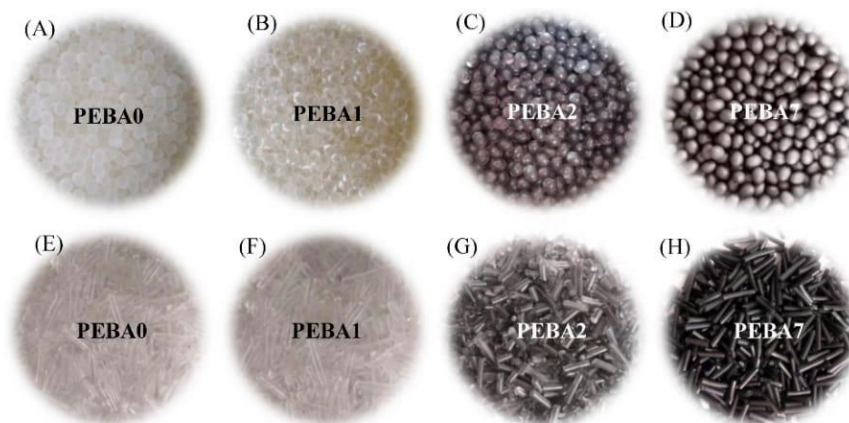


Figure 1. GA/PEBA membranes' fabrication flowchart based on the developed approach.

### 2.2. Preparation of GA/PEBA Granules

Two different types of mixing techniques were used at this stage to prepare GA/PEBA granules with uniform dispersion: premix and main mixing process. Both of them were selected based on the traditional production equipment of polymer products without needing for any special facilities or toxic chemicals. The premix process using a mechanical mixer in the presence of 0.2 wt.% of PL was used to establish a thin liquid film on the outer surface of PEBA pellets. When GA (with concentrations 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5 wt.%) was added to PEBA pellets coated by PL, the thin liquid film converted to adhesive layer started to attract GA particles and distribute them uniformly on the pellet surfaces under the mixing conditions (Figure 2A–D). Then the second mixing process (main mixing process) using a twin screw extruder was employed to produce GA/PEBA granules by feeding the pre-mixed pellets into a hopper of a twin screw extruder with die diameter of 16 mm at feeding time of 2 min, die temperature of 160–220 °C (based on the GA concentration), mixing time of 4 min., and mixing speed of 30 rpm. The die was connected to the water cooling system and automatic rotating collector unit to obtain GA/PEBA granules with different concentration of GA and each batch was given a code based on PL and GA *w/w* percent particularly, 0PL/0GA "PEBA0"; 0.2PL/0GA "PEBA1"; 0.2PL/0.05GA "PEBA2"; 0.2PL/0.1GA "PEBA3"; 0.2PL/0.2GA "PEBA4"; 0.2PL/0.3GA "PEBA5"; 0.2PL/0.4GA "PEBA6"; 0.2PL/0.5GA "PEBA7"). Figure 2E–H shows the received virgin PEBA pellets and PEBA nanocomposite granules (at the lowest and the highest

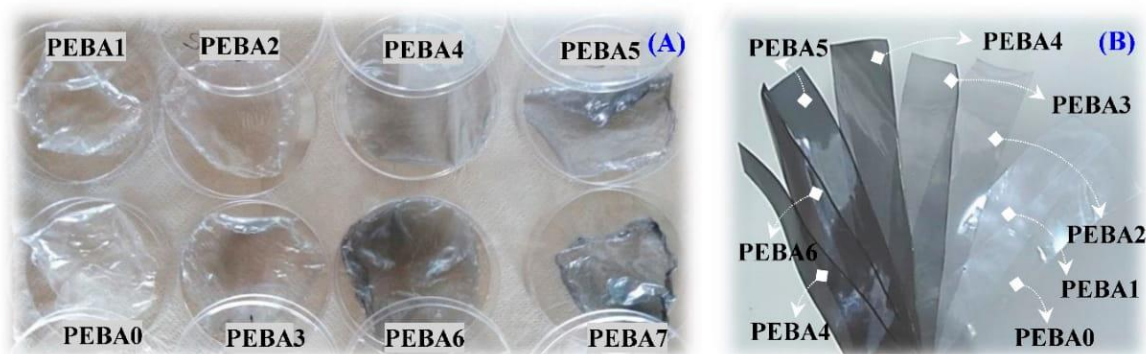
Graphene concentration, respectively) in the end of the extrusion process and after cutting by an automatic cutter.



**Figure 2.** Images of (A–D) the pre-mixed GA/PEBA pellets and (E–H) the extruded GA/PEBA granules.

### 2.3. Preparation of GA/PEBA Membranes

The solution-casting technique was utilized to fabricate GA/PEBA membranes from the obtained GA/PEBA granules at the end of the extrusion process. The initial experiments were performed to determine an appropriate liquid medium of GA/PEBA granules by using many different solvents, including concentrated and diluted ethanol, concentrated and diluted acetic acid, nitric acid, etc. The initial results showed that acetic acid and nitric acid can dissolve the extruded pellets. Since the acetic acid is classified as a green solvent and nitric acid as a toxic solvent, acetic acid was used in the main experiments to prepare GA/PEBA solutions with a solid to liquid ratio of 1 g (Pellets): 10 mL (Acetic Acid), applying magnetic stirring at 80 °C and 800 rpm for 30–40 min (based on the concentrations of GA) with a reflux condenser. The prepared solutions were poured individually into a Teflon mold with inner diameter of 90 mm, followed by solvent evaporation at room temperature for 4 h to avoid any thermal degradation in the obtained membranes. The dried thin films were peeled off from the Teflon die, then dried again in a vacuum oven for overnight at 25 °C to remove the residual solvent and to obtain membranes with a diameter of 90 mm and thickness in the range of 45–50  $\mu\text{m}$  so that permeability test could be performed, as showing in Figure 3A. One more thick film was fabricated from each batch again with diameter 90 mm and thickness 200  $\mu\text{m}$  for mechanical testing to be more stable during testing process. After that, manual cutter was employed to cut the mechanical tensile specimens (100 mm and width 10 mm) (Figure 3B).



**Figure 3.** Images of (A) the synthesized GA/PEBA membranes and (B) the prepared GA/PEBA mechanical samples.

#### 2.4. Membrane Characterizations

Morphology and dispersion of GA in the fabricated membranes were examined using Scanning electron microscope (SEM) and Transmission electron microscopy (TEM) after having them coated with a gold layer. Chemical structures of the membranes were analyzed using the Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR, Vertex70 spectrometer) and X-ray crystallography (XRD). Thermal behaviors of the obtained membranes in terms of thermal stability, crystallinity degree, and melting temperature were determined by Thermogravimetric, Derivative-Thermogravimetric analysis (TGA-DTG), TA instruments TGA Q500 and Differential Scanning Calorimeter (DSC mod. Q-100 supplied by TA Instruments). The DSC measurement was conducted on 5–8 mg of each batch in the temperatures range of 50–900 °C at a heating rate of 10 °C per minute in nitrogen ambient; then the crystallinity degree of each batch according to Equation (1) was calculated [40]. Mechanical tensile properties of the membranes were measured by the Lloyd Universal Testing Machine (model LR10K) with rubber fixation jaws with loading rate of  $200 \pm 10$  mm/min at ambient temperature.

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_c}{(1 - O)\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

where  $\Delta H_c$  is the apparent crystallization entropy of the tested filament and membrane samples,  $\Delta H_m^0$  is the melting enthalpy of 100% crystalline PEO and PA-6 which is equal to 166.4 J/g and 246 J/g respectively [41], while  $O$  represents the weight fraction of PL (0 and 0.2 wt.%) and GA (0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5 wt.%) in the PEBA composites. Since PA represents the main fraction by mass, we focused on its crystallinity only during DSC measurements.

#### 2.5. Setup of Gas Permeation and Membranes Holder

Gas permeation of the synthesized membranes was evaluated using a test rig built especially for that purpose. The setup consisted of two separated CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> sources with a controlled flow rate, membrane holder, and gas measurements as shown in Figure 4. The permeability of the prepared membranes embedded in the membrane holder was measured by a constant pressure method. The holder was composed from two flanges made from stainless steel (grade 316), two rubber O-rings used as a pressure-tight seal between the polymeric membrane and the metal flanges with the effective membrane diameter of about 90 mm. In order to minimize possible errors due to membrane thickness and to avoid any deformation or destruction of membranes under the applied testing pressure and flow rate, the tested membrane surface was supported by porous metal disc with an outer diameter of 100 mm and 927 holes with a diameter of 1.5 mm. Small holes were distributed circularly and equally on the circumference of the disc's surface. Also, the system had pressure regulators/transducer for adjusting of pressure during experiments and control valves/flow meter for adjusting of gas volumetric flow rate.

Gas permeability values of the prepared membranes were evaluated at a constant feeding pressure of 3 bar, effective area of the tested membrane of 16.38 cm<sup>2</sup>, and temperatures between 25 °C and 55 °C. The volumetric flow rate of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases in permeate side was evaluated by a bubble flow-meter and pure gas permeability were calculated according to Equation (2) and all effective parameters are defined in Table 1, while the ideal CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity ( $\alpha$ ) of the synthesized membranes was determined using Equation (3) [42]. To increase the results accuracy, the gas permeation experiments were repeated three times for each batch and the average values were listed.

$$P_i = 10^{10} \times \frac{273.15}{76} \times \frac{p}{T} \times \frac{Q_{i,l}}{\Delta p \cdot A} \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CH}_4}} \quad (3)$$

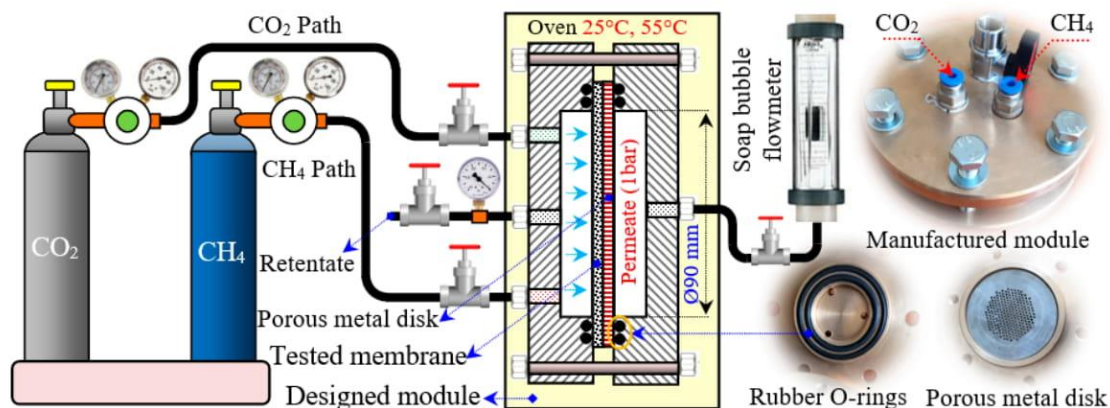


Figure 4. Scheme of the test rig used to perform gases permeation test.

Table 1. Definition of the effective parameters of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> permeability.

Parameter	Definition	Unit
Pi	CO <sub>2</sub> or CH <sub>4</sub> permeability	Barrer
T	Input temperature	K
p	Out pressure (Permeate)	cmHg
Δp	Pressure difference between input and output sides	cmHg
l	PEBA and composite membrane thickness	cm
A	PEBA and composite effective area	cm <sup>2</sup>
Qi	Volumetric flow rate of CO <sub>2</sub> or CH <sub>4</sub> gas	cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Dispersion and Morphology of the Synthesized Membranes

Figure 5A–H shows the surface morphology of all the synthesized membranes using SEM examination at 100 μm after they have been cleaned in ethanol emulsion using ultrasound. As shown in SEM images, the surface of pristine membrane (Figure 5A) contaminated by several debris in the form of small particles (indicated in the circles) was formed during solidification process and solvent evaporation caused the above defects. After adding PL (Figure 5B), the surface became smoother due to its modification [43]. Also, the number of particles decreased significantly and they became finer (indicated by arrows). After adding 0.05 and 0.1 wt.% GA to PL/PEBA matrix (Figure 5C,D), small particles started to appear again, especially at 0.1 wt.% as a result of poor dispersion. The amount of GA was not sufficient to cover all surface areas. At 0.2 and 0.3 wt. % of GA (Figure 5E,F), GA started to distribute uniformly and the surfaces became rough. However, few smooth surfaces appeared due to poor dispersion. At 0.4 wt.% of GA (Figure 5G), GA started to distribute uniformly and the surfaces became absolutely rough due to GA incorporated on the surface of the membranes, what leads to increased viscosity of the solution leading to increased surface tension and fast solidification [44,45]. When GA concentration reached the peak (Figure 5H), GA started to aggregate in the form of block particles which led to particle agglomeration owing to force interaction between GA particles.

Sine PEBA is classified as a very ductile material and this characteristic became even more evident after mixing PEBA with PL (highly plasticized) [38,43], it was hard to prepare fracture samples in liquid Nitrogen; therefore, sharp cutter was used to prepare fracture surfaces. Figure 5I–L shows the cross-section morphology of the synthesized membranes of pure PEBA and nanocomposite samples, particularly PEPA2 (poor dispersion) and PEPA4 (uniform dispersion). As shown in the SEM micrograph of the PEPA sample (Figure 5I), the fracture surface was completely deformed by numerous distortions and had many paths, the number of which was increasing with the addition of PL (Figure 5J). This means that the sample became plasticized and thus, in compliance with ductile

failure. After addition of 0.4 wt.% of GA (Figure 5K), the fracture surface became brittle with small amount of debris of uniform thickness, which means that the surface became harder and in compliance with brittle failure [46]. Also, some smaller particles were still sticking out from the damaged surface (inside the yellow squares), which manifests ductile phenomenon (winding or spline surface). At high concentration, brittle fracture reappeared relatively smooth and the surface became flat, harder, and having sharp edges, manifesting brittle phenomenon (Figure 5L).

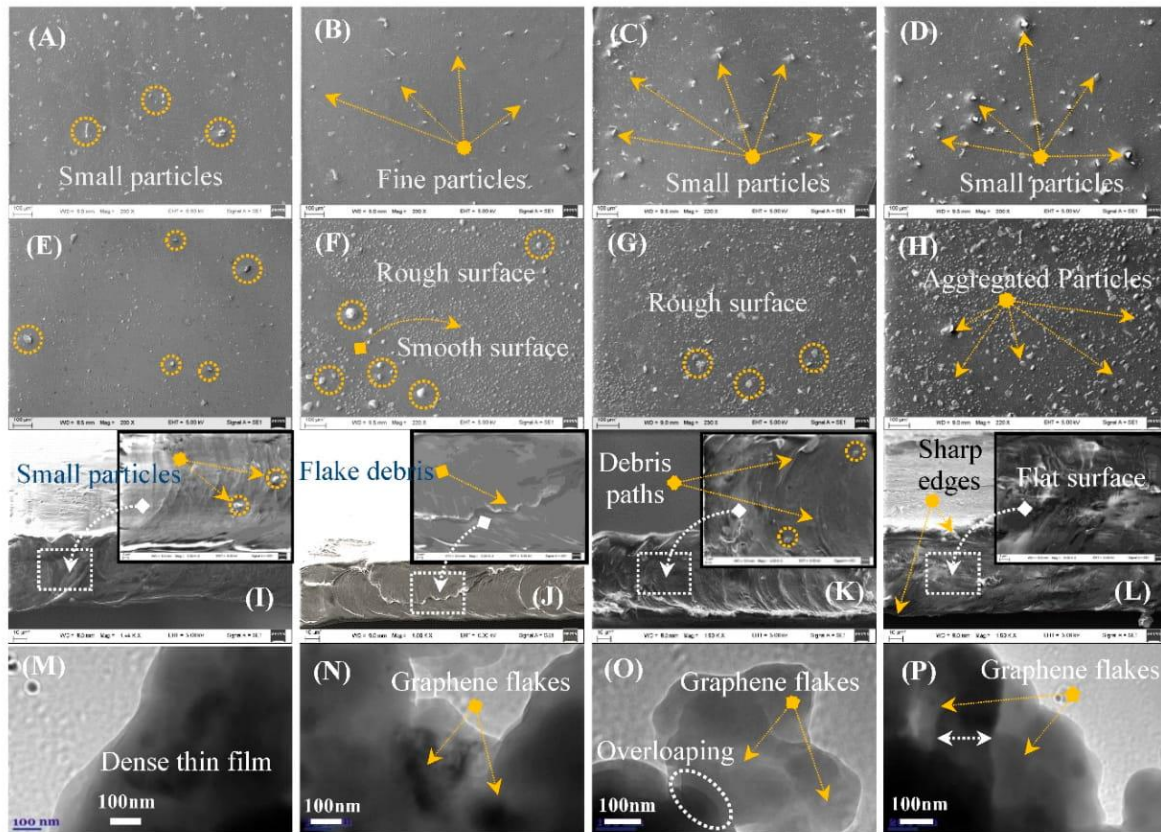


Figure 5. (A–L) SEM images and (M–P) TEM images.

Figure 5M–P shows surface microscopic morphology of all the synthesized membranes using TEM at 100  $\mu\text{m}$ . As shown in the TEM images, the pure sample had a dense-thick structure, while the PEPA1 sample contained several thin GA flakes. By raising the concentration of GA up to 0.4%, the amount of these flakes increased significantly in vertical and horizontal plane overlapping a little between GA layers (indicated by white ellipse). When GA concentration was the highest, the overlapping increased significantly causing the aggregation phenomenon. The TEM results confirmed that GA flakes with 0.4 wt.% concentration were dispersed successfully uniformly in the PEPA matrix [35].

### 3.2. Chemical Composition of the Synthesized Membranes

Figure 6A,B displays the FTIR spectra and XRD pattern of the pristine PEBA and composite membranes, respectively. FTIR results (Figure 6A) showed that the pristine sample exhibited several strong bands:  $1092\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  group (Segment I),  $1640$ ,  $1730$ , and  $3270\text{ cm}^{-1}$  indicating the  $-\text{HNCO}-$ ,  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ , and  $-\text{NH}-$  groups (Segment II),  $2858\text{ cm}^{-1}$  representing  $-\text{CH}_2-$  (Segment III), respectively. These existing segments corresponding to poly (ethylene oxide) (PEO), polyamide 6 (PA-6), and soft and hard segment in PEBA are considered to be the main components in PEGA. All the samples had the same peaks and groups [47]. All these groups did not alter in all the samples, even after having been mixed with PL. However, after mixing with GA, very weak

peaks appeared at  $3311\text{ cm}^{-1}$  and  $1726\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to hydroxyl and carbonyl groups of GA, respectively, which means that GA integrated with PEPA [39,44].

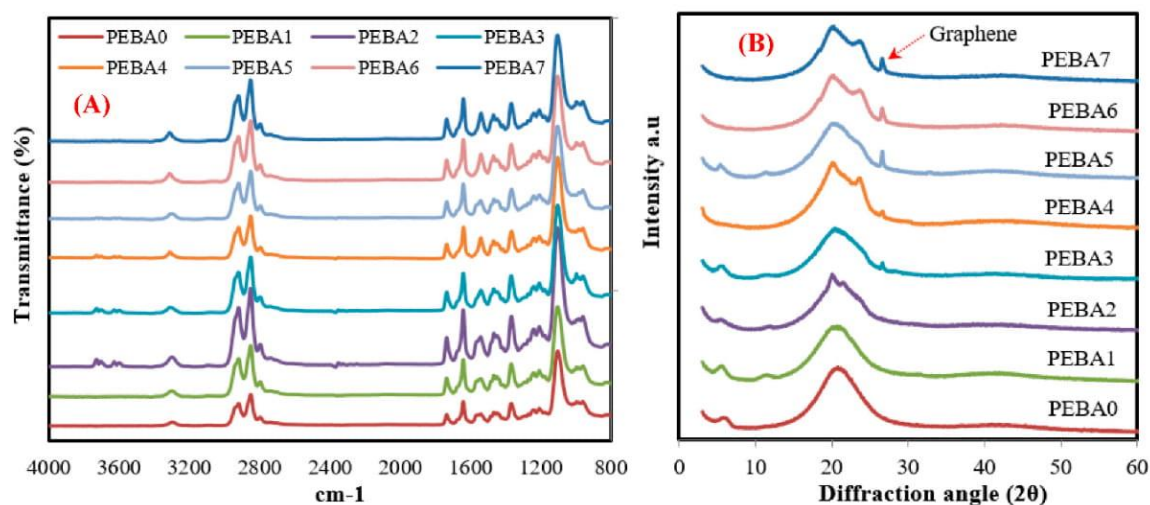


Figure 6. (A) FTIR and (B) XRD analysis of the synthesized membranes.

XRD pattern was used to confirm the FTIR results and to check crystallization peaks of the synthesized membranes. As mentioned before, PEPA is a semicrystalline copolymer that composed of crystal PA-6 and amorphous PEO segments. As displayed in XRD results (Figure 6B), an intensive crystallization peak notes in the XRD pattern of virgin PEBA in the scope from  $14^{\circ}$  to  $27^{\circ}$ , related to the hydrogen bonding between PA-6 chains (larger crystalline region) [48,49]. Also, no other characteristics were noted when PL was added to “PEBA1”, which means that crystallinity of virgin membrane was not affected by PL added to “PEBA1”. Interestingly, when GA was added, a single sharp peak belonging to GA was appeared at  $26.4^{\circ}$  and the intensity of this peak increased significantly by increasing the GA content. Also, PEBA nanocomposite membranes show reduced peak intensity of PA-6 segment with the increases of GA concentration, pointing to the smaller crystalline phase in the synthesized membranes [31]. In addition, incorporation of GA led to reduce crystallinity of these polymer segments by the disturbing arrangement of PA-6 chains, thereby providing a probability to improve gas permeation performance [50]. The presence of these peaks in XRD pattern of the synthesized membranes confirms that the developed approach helped strongly to distribute GA uniformly inside the matrix [35,51].

### 3.3. Thermal Properties of the Synthesized Membranes

Figure 7 showed DSC curves and calorimetric data of the synthesized membranes and explored effect of GA and PL fillers on glass transition temperatures, melting temperature ( $T_m$ ), and crystallinity ( $X_c$ ) of the pristine membrane. As shown, DSC measurements contained two soft domains in the range from  $-39$  to  $29^{\circ}\text{C}$  for PEO part and in the range from  $93$  to  $161^{\circ}\text{C}$  for PA-6 part, while melting enthalpy was in the range of  $24.3$ – $30.8\text{ J/g}$  for PEO fraction and in the range of  $10.9$ – $13.8\text{ J/g}$  for PA-6 fraction. Meanwhile, the melting temperature for each fraction was not affected significantly by adding PL and GA [52,53]. With regard to crystallinity degree ( $X_c$ ), it was noted that the average crystallinity of PEO and PA-6 ( $X_{c12}$ ) of the pristine membrane did not change by adding PL. This means that pristine membrane was prepared successfully by extrusion and casting process without any fusion defects [38] and these results compatible with XRD results. Also, it was noted that by adding GA to PL/PBPA membrane,  $X_{c12}$  increased significantly up to  $0.4\text{ wt. \%}$  of GA and thus improving by  $\sim 52\%$  (from  $9.9\%$  to  $21.2\%$ ) for both domains (PEO and PA-6). This increase due to GA resulted in high surface area to volume ratio, leading to fast interaction and better incorporating of GA with PEO and PA molecules.

This led to reduced friction between PEBA chains and GA, meaning better bonding between their molecular structures, and thus improving the crystallinity degree of the obtained membranes [38].

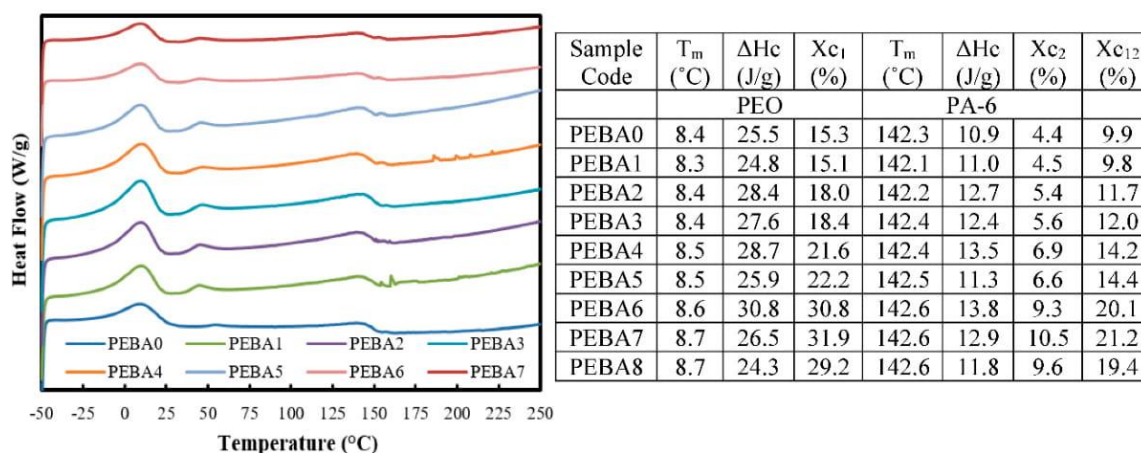


Figure 7. Typical DSC curves and calorimetric data of the synthesized membranes.

Figure 8 shows TGA and DTG results of the synthesized membranes, where PEBA showed one-stage decomposition corresponding to the random-chain disengage mechanism of the basic PEO and PA-6 chain located in the range (378–493 °C). As PL/PEBA and GA/PL/PEBA showed two-step decomposition, the first step represents PL decomposition in the range 218–377 °C with average weight loss of 2% (the exact amount added during the mixing process) [54], while the second decomposition is related to PEO and PA-6 in the range (378–493 °C). However, all samples had the same total weight loss, thus indicating that the presence of GA nanofiller does not affect significantly the thermal degradation behavior in the synthesized membranes; however, thermal stability in the form of mass loss was improved and this result is in agreement with results in the literature [41].

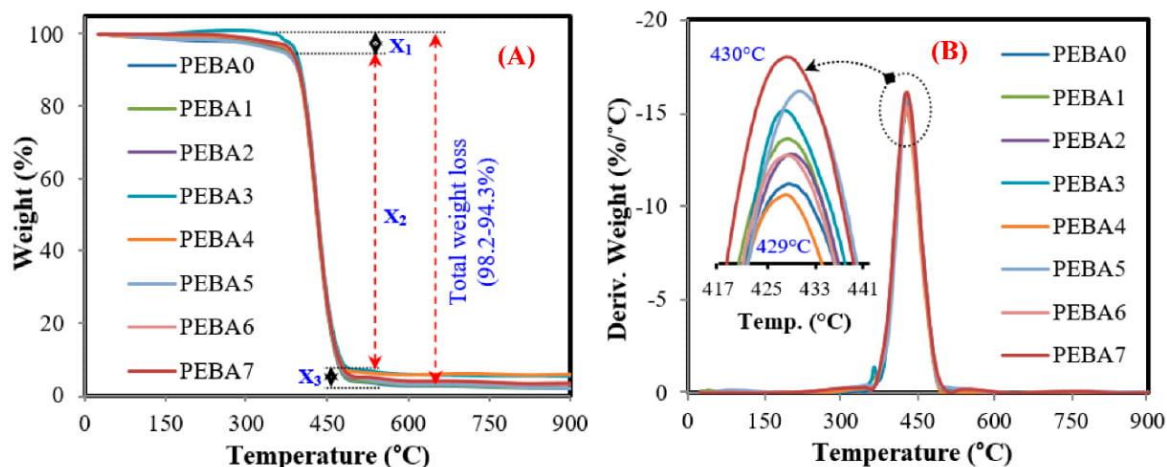


Figure 8. (A,B) typical TGA and DTG curve analysis of the synthesized membranes, respectively.

### 3.4. Mechanical Tensile Properties of the Synthesized Membranes

The stress-strain curves and mechanical properties of the synthesized membranes are presented in Figure 9. It seems that by adding PL, tensile strength and elasticity modulus were reduced by 7% and 6%, respectively, while the strain increased a little by 4% due to plasticity effect [55]. By adding GA to PL/PEBA samples, tensile strength and stain decreased when compared to a virgin sample, while the elasticity modulus increased and membranes became of more rigid and hard structure than the virgin PEBA membrane. This happened because mixing of GA with PEPA restricted the molecular

rearrangement of polymer chains during the casting and solidification process [41]. The nanocomposite membranes manifested less changes in mechanical properties when compared to pure membrane because of good miscibility and higher interaction between GA nanofiller and PL/PEPA composite. Meanwhile, mechanical properties of membranes were enhanced and became more elastic, and the elastic modulus increased drastically.

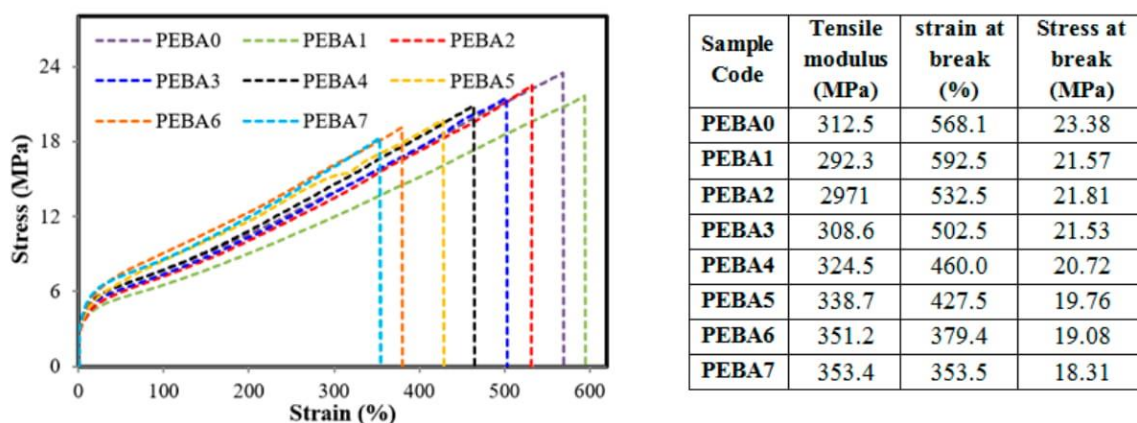
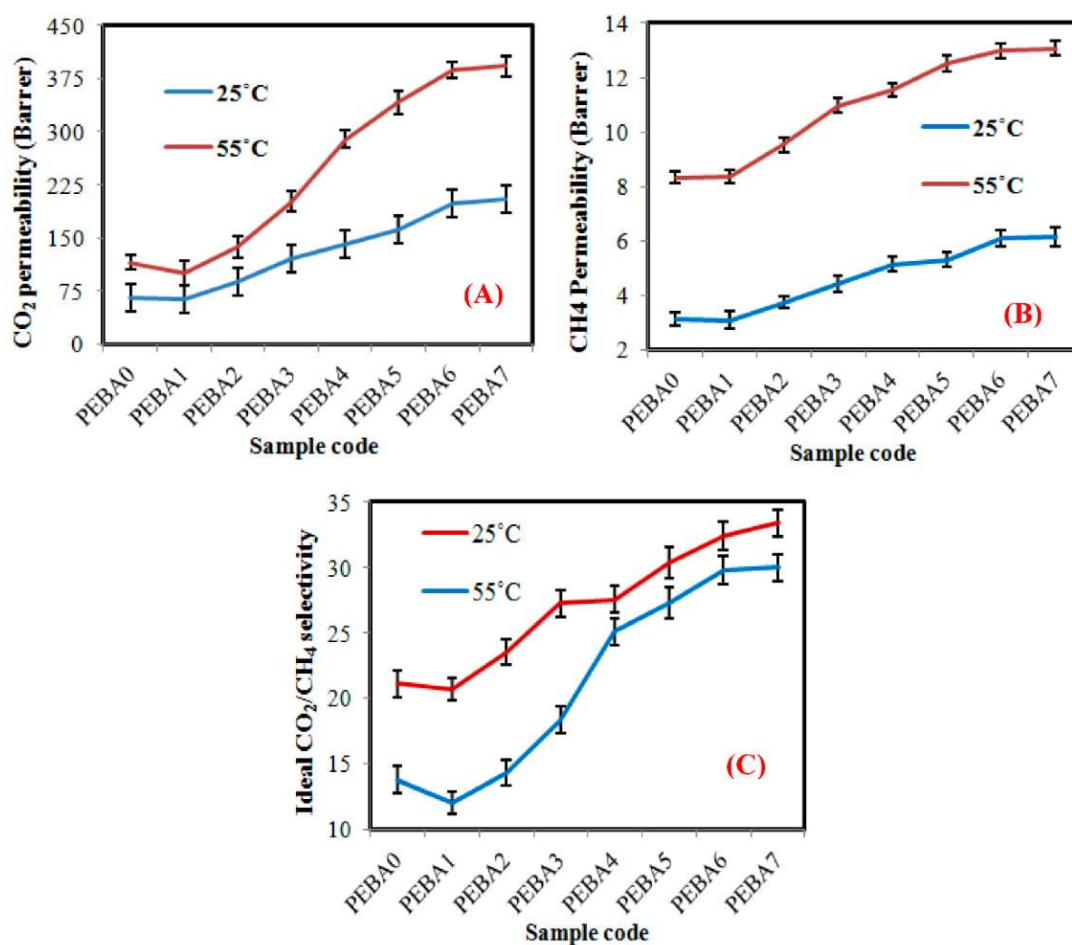


Figure 9. Stress-Strain curves of the synthesized membranes.

### 3.5. Gas permeation Performance

Figure 10 illustrates the effect of PL adding and GA loading on the permeability of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases and on the ideal CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of the synthesized membranes at 2 bar and various temperatures (25 and 55 °C). As shown in the figure, at the lowest temperature (25 °C), the permeability of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases of the neat PEBA are estimated by 66 and 3.1 Barrer, respectively. These results agree with the literature, where polymer membranes, including PEBA are characterized by their high-free volume, which considers the main responsible for permeability [56]. Also, the amount and distribution of free volume in the substrate may influence the way of molecules pack together and its permeability [57]. In addition, it seems that permeability of the specified gases was not affected significantly by PL addition, as a result of the molecular structure of PEBA chain, which is composed of compact homochiral sheets. This form makes it difficult for molecules to pack and rearrange and fill space [17], even at the lowest concentration of GA (PEBA2). When GA loading was increased from 0.05 to 0.4 wt.%, permeability of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases increased from 88.12 to 197.86 Barrer (increasing by ~56%) and from 3.74 to 6.10 (increasing by ~39%) Barrer, respectively (Figure 10A), where the presence of GA restricts the conformational freedom of PEBA chains in its vicinity, which may frustrate PEBA chain ability to group together and cause a curvature of the surface at the nanoscale [58], thus increments of the PEBA amorphous structure, fractional free volume and chain mobility as a result of decreasing in the crystallinity of the synthesized membranes (confirmed by the XRD and FTIR results), which causes a significant increase in CO<sub>2</sub> permeability and a little in CH<sub>4</sub> permeability of the synthesized membranes [59]. This can contribute to better affinity of GA to CO<sub>2</sub> than CH<sub>4</sub> and also to create selective voids at GA/PEBA interface, improving by 54% in the ideal CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity when compared to pure membrane (Figure 10B). When the biggest GA amount was loaded (PEBA7), GA started to cluster together in the form of aggregated particles that the obstructed permeability of CO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> gases inside the PEBA matrix [42]. These results agree with SEM and TEM results. At the highest temperature (55 °C), the permeability of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases of the virgin and the nanocomposite membranes, increased almost similar to the membranes tested at a lower temperature. It is because synthesized membranes became more elastic under the applied temperature, which led to changing the dense structure into a fibrous structure, thus gases could pass smoothly, especially in case of polymer nanocomposite [60]. Also, the ideal CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity at the high temperature was improved significantly from 21.10 (PEBA0) to 32.43 (PEBA7), improving by ~35%.





**Figure 10.** (A,B) CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> permeability and (C) Ideal CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of the synthesized membranes at 2 bar and various temperatures (25 and 55 °C).

As mentioned in the introduction section, recently, several types of polymer membranes have been developed for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation (e.g., PDMS, Pebax 1657, Pebax, PIM-1, Matrimid®, PSF, PI, SPEEK, PSF, etc.) [59]. Among the reviewed membranes, PDMS exhibited a lowest CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity enhancement (3.2) [61], while Pebax 1657 gave a higher CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity enhancement (9.3) [15]. For other polymer types, there exist conflicting results in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity. For example, the obtained results by Castro-Muñoz al. (2019) showed that the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of Matrimid® membrane is estimated by ~17 [62], while the obtained results by Abdollahi al. (2018) was ~31 [63]. Since Pebax membranes have a chemical structure and composition similar to PEBA with reasonable and accurate CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity values, therefore Pebax was used in the present research for comparison.

It is obvious that the results of the present work are very similar to the results listed in the literature, which reported that the adding of GA to Pebax membranes can be enhanced CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity upto 28% [59]. According to the presented results, the suggested approach can be classified as a promising cost-quantitative technology for producing nanocomposite membranes with uniform dispersion and high ideal CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity upto 32% and improved from 25 to 48% (based on the type of polymer and filler materials), when compared to results in the literature [59]. Also, the developed membranes are characterized by good CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity stability even at high temperatures, which were estimated by 29% at 25 °C and 32% at 55 °C, which means that these membranes can be used in warm and cold ambient with the same selectivity performance.

#### 4. Conclusions

In the present research, the authors introduce novel Graphene/PEBA nanocomposite membranes that were first prepared to improve Carbon Dioxide permeability and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity. The extrusion process in presence of paraffin liquid was employed to produce GA/PEBA granules with uniform dispersion. Also, the crystallinity degree and fractional free volume of the fabricated GA/PEBA membranes were controlled preferentially, resulting in larger interchain spaces leads to achieve the better Carbon Dioxide permeability. The results show that only the addition of 0.4 wt.% of graphene could enhance the permeability of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases effectively, which indicates great economic effects. The highest Carbon Dioxide permeability of 387 Barrer and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of 32 was occurring at the optimal graphene loading of 0.4 wt.% at 55 °C. Finally, the developed membranes can provide a potentially suitable strategy to solve the limited application in boronate ester-linked graphene, and also it can be used to purify biogas obtained from pyrolysis and fermentation process.

**Author Contributions:** S.Y.; Preparation and testing of membranes, writing—original draft preparation. Z.S.; Preparation and testing of membranes, writing—original draft preparation. J.Š.; Gas permeability experiments and testing; N.S.; investigation, review and editing; E.K.; Preparation and testing of membranes; P.P.D.; DSC analysis; D.M.; investigation, validation, review and editing. All authors have read and agree to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research received no external funding.

**Conflicts of Interest:** The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### References

1. Alhajeri, N.S.; Dannoun, M.; Alrashed, A.; Aly, A.Z. Environmental and economic impacts of increased utilization of natural gas in the electric power generation sector: Evaluating the benefits and trade-offs of fuel switching. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2019**, *71*, 102969. [[CrossRef](#)]
2. Gómez, H.O.; Calleja, M.C.; Fernández, L.A.; Kiedrzyńska, A.; Lewtak, R. Application of the CFD simulation to the evaluation of natural gas replacement by syngas in burners of the ceramic sector. *Energy* **2019**, *185*, 15–27. [[CrossRef](#)]
3. Yousef, S.; Eimontas, J.; Striūgas, N.; Tatariants, M.; AbdelNaby, M.A.; Tuckute, S.; Kliucininkas, L. A sustainable bioenergy conversion strategy for textile waste with self-catalysts using mini-pyrolysis plant. *Energy Convers. Manag.* **2019**, *196*, 688–704. [[CrossRef](#)]
4. Abad, V.; Avila, R.; Vicent, T.; Font, X. Promoting circular economy in the surroundings of an organic fraction of municipal solid waste anaerobic digestion treatment plant: Biogas production impact and economic factors. *Bioresour. Technol.* **2019**, *283*, 10–17. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Yousef, S.; Tatariants, M.; Tichonovas, M.; Kliucininkas, L.; Lukošiuūtė, S.-I.; Yan, L. Sustainable green technology for recovery of cotton fibers and polyester from textile waste. *J. Clean. Prod.* **2020**, *254*, 120078. [[CrossRef](#)]
6. Shin, M.S.; Jung, K.-H.; Kwag, J.-H.; Jeon, Y.-W. Biogas separation using a membrane gas separator: Focus on CO<sub>2</sub> upgrading without CH<sub>4</sub> loss. *Process. Saf. Environ. Prot.* **2019**, *129*, 348–358. [[CrossRef](#)]
7. Vats, N.; Khan, A.A.; Ahmad, K. Observation of biogas production by sugarcane bagasse and food waste in different composition combinations. *Energy* **2019**, *185*, 1100–1105. [[CrossRef](#)]
8. Spitoni, M.; Pierantozzi, M.; Comodi, G.; Polonara, F.; Arteconi, A. Theoretical evaluation and optimization of a cryogenic technology for carbon dioxide separation and methane liquefaction from biogas. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2019**, *62*, 132–143. [[CrossRef](#)]
9. Omar, B.; El-Gammal, M.; Abou-Shanab, R.; Fotidis, I.A.; Angelidaki, I.; Zhang, Y. Biogas upgrading and biochemical production from gas fermentation: Impact of microbial community and gas composition. *Bioresour. Technol.* **2019**, *286*, 121413. [[CrossRef](#)]
10. Hu, G.; Smith, K.H.; Wu, Y.; Mumford, K.A.; Kentish, S.E.; Stevens, G.W. Carbon dioxide capture by solvent absorption using amino acids: A review. *Chin. J. Chem. Eng.* **2018**, *26*, 2229–2237. [[CrossRef](#)]
11. Wilberforce, T.; Baroutaji, A.; Soudan, B.; Al-Alami, A.H.; Olabi, A. Outlook of carbon capture technology and challenges. *Sci. Total. Environ.* **2019**, *657*, 56–72. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

12. Zhai, H. Advanced Membranes and Learning Scale Required for Cost-Effective Post-combustion Carbon Capture. *iScience* **2019**, *13*, 440–451. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Xie, K.; Fu, Q.; Qiao, G.G.; Webley, P.A. Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO<sub>2</sub> capture. *J. Membr. Sci.* **2019**, *572*, 38–60. [[CrossRef](#)]
14. Han, Y.; Ho, W.W. Recent advances in polymeric membranes for CO<sub>2</sub> capture. *Chin. J. Chem. Eng.* **2018**, *26*, 2238–2254. [[CrossRef](#)]
15. Jeong, S.; Sohn, H.; Kang, S.W. Highly permeable PEBAX-1657 membranes to have long-term stability for facilitated olefin transport. *Chem. Eng. J.* **2018**, *333*, 276–279. [[CrossRef](#)]
16. Karamouz, F.; Maghsoudi, H.; Yegani, R. Synthesis and characterization of high permeable PEBA membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2016**, *35*, 980–985. [[CrossRef](#)]
17. Sun, J.; Li, Q.; Chen, G.; Duan, J.; Liu, G.; Jin, W. MOF-801 incorporated PEBA mixed-matrix composite membranes for CO<sub>2</sub> capture. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *217*, 229–239. [[CrossRef](#)]
18. Shen, J.; Liu, G.; Huang, K.; Li, Q.; Guan, K.; Li, Y.; Jin, W. UiO-66-polyether block amide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *J. Membr. Sci.* **2016**, *513*, 155–165. [[CrossRef](#)]
19. Pazirotfeh, M.; Abdolmajidi, M.; Samipoorgiri, M.; Dehghani, M.; Mohammadi, A.H. Separation and transport specification of a novel PEBA-1074/PEG-400/TiO<sub>2</sub> nanocomposite membrane for light gas separation: Molecular simulation study. *J. Mol. Liq.* **2019**, *291*, 111268. [[CrossRef](#)]
20. Asghari, M.; Mosadegh, M.; Harami, H.R. Supported PEBA-zeolite 13X nano-composite membranes for gas separation: Preparation, characterization and molecular dynamics simulation. *Chem. Eng. Sci.* **2018**, *187*, 67–78. [[CrossRef](#)]
21. Luna, A.D.J.M.; De León, G.C.; Rodríguez, S.P.G.; López, N.C.F.; Camacho, O.P.; Mercado, Y.A.P. Na<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> aqueous ion exchange in natural clinoptilolite zeolite for polymer-zeolite composite membranes production and their CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2018**, *54*, 47–53. [[CrossRef](#)]
22. Yousef, S.; Mohamed, A. Mass production of CNTs using CVD multi-quartz tubes. *J. Mech. Sci. Technol.* **2016**, *30*, 5135–5141. [[CrossRef](#)]
23. Harami, H.R.; Asghari, M.; Mohammadi, A.H. Magnetic nanoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- incorporated PEBA membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation: Experimental study and grand canonical Monte Carlo and molecular dynamics simulations. *Greenh. Gases Sci. Technol.* **2019**, *9*, 306–330. [[CrossRef](#)]
24. Amedi, H.R.; Aghajani, M. Aminosilane-functionalized ZIF-8/PEBA mixed matrix membrane for gas separation application. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *247*, 124–135. [[CrossRef](#)]
25. De Lorenzo, L.; Tocci, E.; Gugliuzza, A.; Drioli, E. Assembly of nanocomposite PEBAX membranes: A complementary study of affinity and clusterization phenomena. *J. Membr. Sci.* **2012**, *421*, 75–84. [[CrossRef](#)]
26. Azizi, N.; Mohammadi, T.; Behbahani, R.M. Synthesis of a new nanocomposite membrane (PEBAX-1074/PEG-400/TiO<sub>2</sub>) in order to separate CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub>. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2017**, *37*, 39–51. [[CrossRef](#)]
27. Azizi, N.; Mohammadi, T.; Behbahani, R.M. Comparison of permeability performance of PEBAX-1074/TiO<sub>2</sub>, PEBAX-1074/SiO<sub>2</sub> and PEBAX-1074/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Chem. Eng. Res. Des.* **2017**, *117*, 177–189. [[CrossRef](#)]
28. Li, W.; Samarasinghe, S.; Bae, T.-H. Enhancing CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance and mechanical strength of mixed-matrix membrane via combined use of graphene oxide and ZIF-8. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *67*, 156–163. [[CrossRef](#)]
29. Li, W.; Chuah, C.Y.; Nie, L.; Bae, T.-H. Enhanced CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity and mechanical strength of mixed-matrix membrane incorporated with NiDOBDC/GO composite. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *74*, 118–125. [[CrossRef](#)]
30. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J.W.; Potts, J.R.; Ruoff, R.S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906–3924. [[CrossRef](#)]
31. Tang, W.; Lou, H.; Li, Y.; Kong, X.; Wu, Y.; Gu, X. Ionic liquid modified graphene oxide-PEBA mixed matrix membrane for pervaporation of butanol aqueous solutions. *J. Membr. Sci.* **2019**, *581*, 93–104. [[CrossRef](#)]
32. Vinothkannan, M.; Kim, A.R.; Kumar, G.G.; Yoo, D.J. Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high temperature and low humidity proton exchange membrane fuel cells. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 7494–7508. [[CrossRef](#)]
33. Kim, A.R.; Vinothkannan, M.; Yoo, D.J. Sulfonated fluorinated multi-block copolymer hybrid containing sulfonated(poly ether ether ketone) and graphene oxide: A ternary hybrid membrane architecture for

- electrolyte applications in proton exchange membrane fuel cells. *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 1247–1260. [CrossRef]
34. Chu, J.Y.; Lee, K.H.; Karthikeyan, S.; Yoo, D.J. Graphene-mediated organic-inorganic composites with improved hydroxide conductivity and outstanding alkaline stability for anion exchange membranes. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *164*, 324–332. [CrossRef]
35. Zhu, W.; Qin, Y.; Wang, Z.; Zhang, J.; Guo, R.; Li, X. Incorporating the magnetic alignment of GO composites into Pebax matrix for gas separation. *J. Energy Chem.* **2019**, *31*, 1–10. [CrossRef]
36. Ali, A.; Pothu, R.; Siyal, S.H.; Phulpoto, S.; Sajjad, M.; Thebo, K.H. Graphene-based membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2019**, *2*, 83–88. [CrossRef]
37. Sarwar, Z.; Yousef, S.; Tatarants, M.; Krugly, E.; Čiužas, D.; Danilovas, P.P.; Baltusnikas, A.; Martuzevicius, D. Fibrous PEBA-graphene nanocomposite filaments and membranes fabricated by extrusion and additive manufacturing. *Eur. Polym. J.* **2019**, *121*, 109317. [CrossRef]
38. Yousef, S.; Visco, A.; Galtieri, G.; Nocita, D.; Espro, C. Wear behaviour of UHMWPE reinforced by carbon nanofiller and paraffin oil for joint replacement. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *73*, 234–244. [CrossRef]
39. Yousef, S.; Mohamed, A.; Tatarants, M. Mass production of graphene nanosheets by multi-roll milling technique. *Tribol. Int.* **2018**, *121*, 54–63. [CrossRef]
40. Yousef, S.; Tatarants, M.; Bendikiene, R.; Denafas, G. Mechanical and thermal characterizations of non-metallic components recycled from waste printed circuit boards. *J. Clean. Prod.* **2017**, *167*, 271–280. [CrossRef]
41. Shin, J.E.; Lee, S.K.; Cho, Y.H.; Park, H.B. Effect of PEG-MEA and graphene oxide additives on the performance of Pebax®1657 mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *J. Membr. Sci.* **2019**, *572*, 300–308. [CrossRef]
42. Azizi, S.; Azizi, N.; Homayoon, R. Experimental Study of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Permeability Values through Pebax®-1074/Silica Mixed Matrix Membranes. *Silicon* **2018**, *11*, 2045–2057. [CrossRef]
43. Yousef, S.; Visco, A.; Galtieri, G.; Njuguna, J. Flexural, impact, rheological and physical characterizations of POM reinforced by carbon nanotubes and paraffin oil. *Polym. Adv. Technol.* **2016**, *27*, 1338–1344. [CrossRef]
44. Dai, Y.; Ruan, X.; Yan, Z.; Yang, K.; Yu, M.; Li, H.; Zhao, W.; He, G. Imidazole functionalized graphene oxide/PEBAX mixed matrix membranes for efficient CO<sub>2</sub> capture. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *166*, 171–180. [CrossRef]
45. Subadra, S.P.; Yousef, S.; Griskevicius, P.; Makarevicius, V. High-performance fiberglass/epoxy reinforced by functionalized CNTs for vehicle applications with less fuel consumption and greenhouse gas emissions. *Polym. Test.* **2020**, *86*, 106480. [CrossRef]
46. Yousef, S. Polymer Nanocomposite Components: A Case Study on Gears. In *Lightweight Composite Structures in Transport: Design, Manufacturing, Analysis and Performance*; 2016; Available online: <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-325-6.00016-5> (accessed on 7 April 2020).
47. Chen, J.; Wang, J.; Ni, A.; Chen, H.; Shen, P. Synthesis of a Novel Phosphorous-Nitrogen Based Charring Agent and Its Application in Flame-retardant HDPE/IFR Composites. *Polymers* **2019**, *11*, 1062. [CrossRef]
48. Li, M.; Zhang, X.; Zeng, S.; Bai, L.; Gao, H.; Deng, J.; Yang, Q.; Zhang, S. Pebax-based composite membranes with high gas transport properties enhanced by ionic liquids for CO<sub>2</sub> separation. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 6422–6431. [CrossRef]
49. Sridhar, S.; Suryamurali, R.; Smitha, B.; Aminabhavi, T.M. Development of crosslinked poly(ether-block-amide) membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *297*, 267–274. [CrossRef]
50. Peng, D.; Wang, S.; Tian, Z.; Wu, X.; Wu, Y.; Wu, H.; Xin, Q.; Chen, J.; Cao, X.; Jiang, Z. Facilitated transport membranes by incorporating graphene nanosheets with high zinc ion loading for enhanced CO<sub>2</sub> separation. *J. Membr. Sci.* **2017**, *522*, 351–362. [CrossRef]
51. Jamil, N.; Othman, N.H.; Alias, N.H.; Shahrudin, M.Z.; Roslan, R.A.; Lau, W.J.; Ismail, A.F.; Azwa, R. Mixed matrix membranes incorporated with reduced graphene oxide (rGO) and zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8) nanofillers for gas separation. *J. Solid State Chem.* **2019**, *270*, 419–427. [CrossRef]
52. Yousef, S.; Khattab, A.; Zaki, M.; Osman, T.A. Wear Characterization of Carbon Nanotubes Reinforced Polymer Gears. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2013**, *12*, 616–620. [CrossRef]
53. Dong, L.; Zhang, H.; Chen, M.; Wu, X.; Shi, D. Multi-functional polydopamine coating: Simultaneous enhancement of interfacial adhesion and CO<sub>2</sub> separation performance of mixed matrix membranes. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 9148–9159. [CrossRef]

54. Mianowski, A.; Siudyga, T. Thermal analysis of polyolefin and liquid paraffin mixtures. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *74*, 623–630. [[CrossRef](#)]
55. Visco, A.; Yousef, S.; Galtieri, G.; Nocita, D.; Pistone, A.; Njuguna, J. Thermal, Mechanical and Rheological Behaviors of Nanocomposites Based on UHMWPE/Paraffin Oil/Carbon Nanofiller Obtained by Using Different Dispersion Techniques. *JOM* **2016**, *68*, 1078–1089. [[CrossRef](#)]
56. Pazani, F.; Aroujalian, A. Enhanced CO<sub>2</sub>-selective behavior of Pebax-1657: A comparative study between the influence of graphene-based fillers. *Polym. Test.* **2020**, *81*, 106264. [[CrossRef](#)]
57. Thanakkasaranee, S.; Kim, D.; Seo, J. Preparation and characterization of poly(ether-block-amide)/polyethylene glycol composite films with temperature- dependent permeation. *Polymers* **2018**, *10*, 225. [[CrossRef](#)]
58. Althumayri, K.; Harrison, W.J.; Shin, Y.; Gardiner, J.M.; Casiraghi, C.; Budd, P.M.; Bernardo, P.; Clarizia, G.; Jansen, J.C. The influence of few-layer graphene on the gas permeability of the high-free-volume polymer PIM-1. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2016**, *374*, 20150031. [[CrossRef](#)]
59. Goh, K.; Karahan, H.E.; Yang, E.; Bae, T.-H. Graphene-Based Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation: Key Challenges and Perspectives. *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 2784. [[CrossRef](#)]
60. Szekely, P.; Dvir, T.; Asor, R.; Resh, R.; Steiner, A.; Szekely, O.; Ginsburg, A.; Mosenkis, J.; Guralnick, V.; Dan, Y.; et al. Effect of Temperature on the Structure of Charged Membranes. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 14501–14506. [[CrossRef](#)]
61. Heidari, M.; Hosseini, S.S.; Nasrin, M.O.; Ghadimi, A.; Ghadimi, S.A. Synthesis and fabrication of adsorptive carbon nanoparticles (ACNs)/PDMS mixed matrix membranes for efficient CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *209*, 503–515. [[CrossRef](#)]
62. Castro-Muñoz, R.; Fila, V.; Martin-Gil, V.; Muller, C. Enhanced CO<sub>2</sub> permeability in Matrimid®5218 mixed matrix membranes for separating binary CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *210*, 553–562. [[CrossRef](#)]
63. Abdollahi, S.; Mortaheb, H.R.; Ghadimi, A.; Esmaeili, M. Improvement in separation performance of Matrimid®5218 with encapsulated [Emim][Tf 2 N] in a heterogeneous structure: CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *J. Membr. Sci.* **2018**, *557*, 38–48. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).