



Kvalita vnitřních prostor s ohledem na šíření škodlivých látek

Disertační práce

Studijní program: P2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 3901V003 – Aplikovaná mechanika
Autor práce: **Ing. Tomáš Kořínek**
Vedoucí práce: prof. Ing. Karel Fraňa, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechanical Engineering ■

Indoor environmental quality with regard to the spread of harmful substances

Dissertation

Study programme: P2301 – Mechanical Engineering

Study branch: 3901V003 – Applied Mechanics

Author: **Ing. Tomáš Kořínek**

Supervisor: prof. Ing. Karel Fraňa, Ph.D.



Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Disertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé disertační práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS STAG se shodují.

9. 5. 2019

Ing. Tomáš Kořínek
Kořínek

Anotace

Anotace:

Práce se zabývá možností snížení zdraví škodlivých látek v místnosti pomocí procesu adsorpce. Kvalita vnitřního ovzduší byla analyzována pomocí měření v učebnách a kancelářích. V práci je dále popsán proces adsorpce z pohledu možné metody pro zachycení zdraví škodlivých látek v prostoru. Byly posouzeny možné parametry ovlivňující účinnost snižování zdraví škodlivých látek. Proces snižování zdraví škodlivých látek pomocí adsorpce byl odzkoušen pomocí numerických simulací a experimentu, kde výsledky byly vzájemně porovnány.

Klíčová slova: adsorpce, oxid uhličitý, kvalita vnitřního ovzduší, numerická simulace

Annotation:

This study deals with a possibility of reducing of health risk species using an adsorption. Indoor air quality is analysed using own measurements. Adsorption as possible method for capturing of health risk species is closure described in this work. Parameters which influence efficiency of reducing of health risk species are assesed. Adsorption process is experimentaly and numericaly validated.

Keywords: adsorption, carbon dioxide, indoor air quality, numerical simulation

Tato práce byla podpořena v rámci Studentské Grantové Soutěže na FS TUL 2019 grantem č. 21227 poskytnutým Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České Republiky.

Cíle disertační práce

- Měření koncentrací znečišťujících látek ve vnitřních prostorech a statistické posouzení kvality.
- Posouzení procesu adsorpce z pohledu možnosti snížení zdraví škodlivých látek v prostoru.
- Návrh a sestavení experimentu pro snižování zdraví škodlivých látek v prostoru pomocí adsorpce.
- Proměření adsorpce CO_2 na vhodném adsorbentu pro různé vstupní parametry.
- Implementace vhodného modulu pro numerický výpočet zachycení zdraví škodlivých látek v prostoru a jeho validace s experimentem.

Rád bych poděkoval všem dobrým lidem.

Obsah

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Úvod | 13 |
| 1.1 | Kvalita ovzduší ve vnitřních prostorech a její vliv na člověka | 14 |
| 2 | Měření CO₂ ve vnitřních prostorech | 16 |
| 2.1 | Výsledky z měření CO ₂ ve vnitřních prostorech | 17 |
| 3 | Snižování CO₂ | 22 |
| 4 | Adsorpce | 23 |
| 4.1 | Adsorpční rovnováha | 23 |
| 4.2 | Adsorpční teplo | 24 |
| 4.3 | Adsorpční izotermy | 25 |
| 4.3.1 | Langmuirova izoterma | 26 |
| 4.3.2 | Tóthova izoterma | 27 |
| 4.3.3 | Henryho izoterma | 27 |
| 4.3.4 | Freundlichova izoterma | 28 |
| 4.3.5 | Freundlichova-Langmuirova izoterma | 28 |
| 4.3.6 | Dubinin-Astakhova izoterma | 29 |
| 4.3.7 | BET izoterma | 29 |
| 4.4 | Kinetika adsorpce | 30 |
| 4.5 | Adsorbenty | 31 |
| 4.6 | Způsoby regenerace adsorpčních vlastností materiálu | 38 |
| 5 | Měření adsorpce na aktivním uhlí | 39 |
| 5.1 | Zařízení pro měření adsorpce | 39 |
| 5.1.1 | První verze | 40 |
| 5.1.2 | Druhá verze | 41 |
| 5.1.3 | Třetí verze | 42 |
| 5.1.4 | Čtvrtá verze | 43 |
| 5.2 | Průběh měření | 47 |
| 5.3 | Kalibrace senzorů | 48 |
| 5.4 | Výsledky z měření | 49 |
| 5.4.1 | TSA smyčka s $dT=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 49 |
| 5.4.2 | TSA smyčka s $dT=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 50 |
| 5.4.3 | TSA smyčka s $dT=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 51 |
| 5.4.4 | Porovnání TSA smyček | 52 |
| 6 | Numerická simulace | 54 |
| 6.1 | Matematický model | 54 |
| 6.1.1 | Large Eddy Simulation | 56 |
| 6.1.2 | Partially Averaged Navier-Stokes | 57 |
| 6.1.3 | Turbulentní přenos tepla | 59 |
| 6.1.4 | Turbulentní přenos hmoty | 60 |
| 6.2 | Validace PANS pro přestup tepla/hmoty | 61 |
| 6.3 | Implementace matematického modelu adsorpce do OpenFOAM | 62 |
| 6.4 | Zjednodušená simulace adsorpce na aktivním uhlí | 64 |
| 6.4.1 | Vliv adsorpce na změnu teploty | 64 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6.4.2 | Simulace pracovní smyčky TSA | 69 |
| 6.5 | Možnosti zpřesnění numerické simulace | 72 |
| 6.6 | Reálná struktura aktivního uhlí | 73 |
| 6.6.1 | Segmentování snímků struktury aktivního uhlí | 75 |
| 6.6.2 | Úprava a vyhlazení geometrie struktury aktivního uhlí | 76 |
| 6.6.3 | Tvorba sítě pro strukturu aktivního uhlí | 80 |
| 6.6.4 | Nastavení numerické simulace | 82 |
| 6.6.5 | Výsledky pro reálnou strukturu | 83 |
| 6.7 | Náhrada reálné struktury aktivního uhlí | 86 |
| 6.7.1 | Tvorba náhradní struktury | 87 |
| 6.7.2 | Algoritmus tvorby náhradní struktury | 88 |
| 6.7.3 | Nastavení numerické simulace | 91 |
| 6.7.4 | Výsledky ze simulací při použití náhradní struktury | 91 |
| 6.7.5 | Nastavení simulace TSA smyčky pomocí náhradní struktury | 97 |
| 6.7.6 | Porovnání simulace pracovní smyčky TSA pomocí náhradní struktury s experimentem | 98 |
| 7 | Závěr | 102 |
| 8 | Další směr výzkumu | 103 |

Seznam použitých symbolů a zkratek

| Symbol | Jednotka | Definice |
|--------------|-----------------------|---|
| A | m^2 | plocha |
| C | - | konstanta BET izotermy |
| dT | K | teplotní diference |
| D_{mol} | m^2s^{-1} | koeficient molekulární difuze |
| D | m | charakteristický rozměr |
| D_{aCO_2} | m^2s^{-1} | koeficient molekulární difuze vzduch-CO ₂ |
| E | J | aktivační energie |
| F | J | Helmholtzova energie |
| f | $kgm^{-2}s^{-2}$) | externí síly |
| f_k | - | poměr nevyřené turbulenti kinetické energie ku celkové |
| f_ϵ | - | poměr nevyřené rychlosti disipace ku celkové |
| f_ω | - | poměr nevyřené specifické rychlosti disipace ku celkové |
| h | s^{-1} | koeficient konvektivního toku hmoty |
| H | J | entalpie |
| J_k | $mol\ m^{-2}\ s^{-1}$ | tok hmoty při adsorpci |
| K | - | Langmuirova konstanta |
| K_e | - | Henryho konstanta |
| k | m^2s^{-2} | turbulentní kinetická energie |
| k_u | m^2s^{-2} | nevyřešená turbulenti kinetická energie |
| L_k | m^2s^{-2} | koeficient difuze při adsorpci |
| M_{AC} | kg/mol | molekulární hmotnost aktivního uhlí |
| n | mol | molární množství |
| n_F | - | Freundlichův parametr |
| Nu | - | Nusseltovo číslo |
| p | Pa | tlak |
| P_{ku} | m^4s^{-3} | produkce turbulenti kinetické energie |
| Pe | - | Pecletovo číslo |
| Pe_t | - | turbulentní Pecletovo číslo |
| Pr | - | Prandtlovo číslo |
| Pr_t | - | turbulentní Prandtlovo číslo |
| p_s | Pa | saturační tlak |
| q | $molg^{-1}$ | adsorpční kapacita |
| q^* | $molg^{-1}$ | adsorpční kapacita |
| q_{max} | $molg^{-1}$ | maximální adsorpční kapacita |
| q_a | Jkg^{-1} | diferenciální adsorpční teplo |
| q_k | Jkg^{-1} | kondenzační teplo |
| Q_{teplo} | J | integrální adsorpční teplo |
| R | $Jkg^{-1}K^{-1}$ | univerzální plynová konstanta |
| r | - | residuum |
| r_H | - | residuum entalpie |
| r_p | - | residuum tlaku |
| Re | - | Reynoldsovo číslo |
| S | JK^{-1} | entropie |
| S_{visc} | K | sutherlandova konstanta |
| Sc | - | Schmidtovo číslo |
| Sc_t | - | turbulentní Schmidtovo číslo |
| Sh | - | Sherwoodovo číslo |

Seznam použitých symbolů a zkratek

| Symbol | Jednotka | Definice |
|-----------|------------------|----------------------------------|
| T | K | teplota |
| T_{sub} | K | teplota sublimace |
| U | J | vnitřní energie |
| u | ms^{-1} | rychlost |
| V | m^3 | objem |
| Y | - | hmotnostní podíl |
| y^+ | - | bezrozměrná vzdálenosti od stěny |

| Symbol | Jednotka | Definice |
|-----------------|-------------------------------|---|
| δ_{ij} | - | Kroneckerovo delta |
| ΔH_a | J | adsorpční teplo |
| ε | m^2s^{-3} | rychlost disipace |
| ε_u | m^2s^{-3} | nevyřešená rychlost disipace |
| λ | $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ | koeficient tepelné vodivosti |
| μ | Pas^{-1} | dynamická viskozita |
| μ_i | Jmol^{-1} | chemický potenciál |
| ν | m^2s^{-1} | kinematická viskozita |
| ν_{sgs} | m^2s^{-1} | subgridní viskozita |
| ν_t | m^2s^{-1} | turbulentní viskozita |
| ν_u | m^2s^{-1} | vírová viskozita |
| ω | s^{-1} | specifická rychlost disipace |
| ω_u | s^{-1} | nevyřešená specifická rychlost disipace |
| π | Pam^{-2} | povrchový tlak |
| ϕ | - | relaxační faktor |
| ρ | kgm^{-3} | hustota |
| ρ_{AC} | kgm^{-3} | hustota aktivního uhlí |
| τ | Pa | tenzor vazkých sil |
| τ_t | s | turbulentní časové měřítko |
| Θ | K | fluktuace teploty |
| ζ | Pas^{-1} | objemová viskozita |

Modelové konstanty turbulentních modelů pak jsou β^* , Γ_{ku} , $\Gamma_{\omega u}$, C_1 , C_2 , $C_{\epsilon 1}$, $C_{\epsilon 2}$, $C_{\epsilon 2}^*$, $C_{\mu}\sigma_{\omega 2}$, $\sigma_{\omega ku}$

Seznam použitých symbolů a zkratek

| Zkratka | Definice |
|-----------------|--|
| AC | aktivní uhlí |
| CFL | Courant Friedrich Lewy podmínka |
| CIFC | Chlorofluorouhlík |
| CH ₄ | Metan |
| CO ₂ | Oxid uhličitý |
| CPU | Central Processing Unit |
| ESA | Electric Swing Adsorption |
| H ₂ | Vodík |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| LDF | Linear Driving Force |
| LES | Large Eddy Simulation |
| LUST | Linear Upwind Stabilised Transport |
| MEA | mono-ethanol-amin |
| MOF | Metal Organic Framework |
| N ₂ | Dusík |
| NaOH | Hydroxid sodný |
| NDIR | Non-Dispersive Infra-Red |
| O ₂ | Kyslík |
| PANS | Partially-Averaged Navier-Stokes |
| PISO | Pressure Implicit with Splitting Operators |
| PSA | Pressure Swing Adsorption |
| RANS | Reynolds-Averaged Navier-Stokes |
| SIMPLE | Semi Implicit Method for Pressure Linked Equations |
| SST | Shear Stress Transport |
| TSA | Temperature Swing Adsorption |
| TUL | Technická Univerzita v Liberci |
| UART | Universal Asynchronous Receiver Transmitter |
| VOC | Volatile Organic Compound |
| VSA | Vacuum Swing Adsorption |
| WALE | Wall Adapting Local Eddy viscosity |
| WHO | World Health Organisation |

Seznam obrázků

| | | |
|----|---|----|
| 1 | Průběh koncentrace CO ₂ ve třídě během jednoho dne[38]. | 15 |
| 2 | Raspberry Pi v úpravě pro měření CO ₂ v místnosti. | 16 |
| 3 | Průběh koncentrace CO ₂ v kanceláři během jednoho dne. | 17 |
| 4 | Průběh koncentrace CO ₂ v kanceláři během 3 po sobě následujících dnů. | 18 |
| 5 | Průběh koncentrace CO ₂ v kanceláři na TU-Dresden během 14 po sobě následujících dnů. | 19 |
| 6 | Průběh koncentrace CO ₂ ve výuce. | 19 |
| 7 | Průběh koncentrace CO ₂ ve výuce během dvou vyučovacích bloků. | 20 |
| 8 | Adsorpce a desorpce na adsorbentu. | 23 |
| 9 | Klasifikace adsorpčních izoterm [2]. | 25 |
| 10 | Langmuirova izoterma, vlevo závislost na maximální adsorpční kapacitě a vpravo závislost na konstantě K. | 26 |
| 11 | Tóthova izoterma. | 27 |
| 12 | Henryho izoterma. | 27 |
| 13 | Freundlichova izoterma. | 28 |
| 14 | Freundlichova-Langmuirova izoterma. | 28 |
| 15 | Průběhy Dubinin-Astakhov adsorpčních izoterm, vlevo závislost na q_{max} , vpravo závislost na poměru RT/E | 29 |
| 16 | Průběhy BET adsorpčních izoterm, vlevo $C>1$, vpravo $C<1$ | 30 |
| 17 | Aktivní uhlí ve formě a peletek a monolitu | 31 |
| 18 | Zeolit ve formě kuliček a peletek | 32 |
| 19 | Zeolit vyrobený 3D tiskem [64] | 32 |
| 20 | Snímek adsorbentu MOF z mikroskopu [53] | 33 |
| 21 | Struktura MOF [17] | 33 |
| 22 | Schéma zařízení pro měření adsorpce CO ₂ na aktivním uhlí. | 39 |
| 23 | Model první verze zařízení pro měření adsorpce. | 40 |
| 24 | Model druhého zařízení pro měření adsorpce. | 41 |
| 25 | Model třetí verze zařízení pro měření adsorpce. | 42 |
| 26 | Ukázka z měření adsorpce na aktivním uhlí pro třetí verzi zařízení. | 42 |
| 27 | Čtvrtá verze zařízení pro měření adsorpce CO ₂ | 43 |
| 28 | Boční pohled na komoru s aktivním uhlím. | 44 |
| 29 | Čelní pohled na komoru s aktivním uhlím. | 44 |
| 30 | Porovnání naměřeného průběhu teploty s teoretickým průběhem. | 45 |
| 31 | Ukázka z kalibrace senzoru. | 48 |
| 32 | Průběh teploty a výstupní koncentrace CO ₂ během pracovní smyčky pro $dT=10$ °C. | 49 |
| 33 | Průběh teploty a výstupní koncentrace CO ₂ během pracovní smyčky pro $dT=15$ °C. | 50 |
| 34 | Průběh teploty a výstupní koncentrace CO ₂ během pracovní smyčky pro $dT=20$ °C. | 51 |
| 35 | Průběh teploty během pracovní smyčky. | 52 |
| 36 | Průběh výstupní koncentrace CO ₂ | 52 |
| 37 | Adsorbované a desorbované CO ₂ v aktivním uhlí pro jednotlivé smyčky. | 53 |
| 38 | Porovnání výpočtu viskozity směsi | 55 |
| 39 | Výpočetní doména pro validaci turbulentního modelu. | 61 |
| 40 | Průběh Nusseltova čísla podél válce. | 62 |

| | | |
|----|--|----|
| 41 | Znázornění volby místa s adsorbentem. | 63 |
| 42 | Znázornění adsorpce (vlevo) a desorpce (vpravo) pomocí kontur hmotnostní koncentrace CO ₂ | 63 |
| 43 | Geometrie výpočetní domény pro zjednodušený přístup. | 64 |
| 44 | Průběh teploty pracovní smyčky TSA. | 65 |
| 45 | Průběh koncentrace CO ₂ | 66 |
| 46 | Průběh adsorpční kapacity. | 66 |
| 47 | Průběh teploty pro různé teplotní smyčky. | 67 |
| 48 | Průběh výstupní koncentrace CO ₂ pro různé teplotní smyčky. | 68 |
| 49 | Detail špičky průběhu koncentrace CO ₂ | 68 |
| 50 | Průběh aktuální adsorpce pro různé teplotní smyčky. | 69 |
| 51 | Adsorbované množství CO ₂ pro různé teplotní smyčky. | 69 |
| 52 | Průběh teploty pro numerickou simulaci. | 70 |
| 53 | Průběh koncentrace CO ₂ z numerické simulace a experimentu pro dT=10 °C. | 71 |
| 54 | Průběh koncentrace CO ₂ z numerické simulace a experimentu pro dT=15 °C. | 71 |
| 55 | Průběh koncentrace CO ₂ z numerické simulace a experimentu pro dT=20 °C. | 72 |
| 56 | Reálná struktura aktivního uhlí z počítačové tomografie. | 73 |
| 57 | Snímky z tomografu před a po úpravě. | 74 |
| 58 | Průběh segmentace. | 75 |
| 59 | Princip kvadratického kolapsu hran (vlevo) a princip úhlu mezi normálami (vpravo). | 76 |
| 60 | Ostrý přechod v geometrii aktivního uhlí. | 77 |
| 61 | Princip Laplacova vyhlazení. | 78 |
| 62 | Vyhlazení struktury Laplacovým filtrem. | 79 |
| 63 | Základní vstupní síť do programu <i>SnappyHexMesh</i> | 80 |
| 64 | Výpočetní doména, vlevo 3D pohled, vpravo čelní pohled. | 81 |
| 65 | Půdorys a spodní pohled na výpočetní doménu. | 81 |
| 66 | Detail výpočetní sítě před o po vyhlazení okrajů. | 82 |
| 67 | Kontury normované koncentrace, vlevo příčný řez a vpravo podélný řez. | 83 |
| 68 | Kontury podélné rychlosti, vlevo příčný řez a vpravo podélný řez. | 84 |
| 69 | Kontury příčné rychlosti v podélném řezu, vlevo vodorovná a vpravo svislá. | 84 |
| 70 | Kontury příčné rychlosti v příčném řezu, vlevo vodorovná a vpravo svislá. | 85 |
| 71 | Reálná struktura kovové sítě [75]. | 86 |
| 72 | Náhradní struktura kovové sítě [75]. | 86 |
| 73 | Schéma náhradní struktury. | 87 |
| 74 | Náhradní struktury B2 (vlevo) a B4 (vpravo). | 88 |
| 75 | Schéma blokové struktury. | 88 |
| 76 | algoritmus tvorby náhradní struktury. | 89 |
| 77 | Výstup z programu tvorby struktur pro rychlou kontrolu vytvořené struktury. | 90 |
| 78 | Ukázka vygenerované sítě pomocí vytvořeného algoritmu. | 91 |
| 79 | Kontury normované podélné složky rychlosti pro náhradní strukturu B1 (vlevo) a B2 (vpravo). | 92 |
| 80 | Kontury normované podélné složky pro náhradní strukturu B1(vlevo) a B3(vpravo). | 93 |
| 81 | Kontury normované příčné složky rychlosti pro náhradní strukturu B1 (vlevo) a B2 (vpravo). | 94 |
| 82 | Kontury normované příčné složky rychlosti pro náhradní strukturu B1 (vlevo) a B3 (vpravo). | 94 |

| | | |
|----|---|-----|
| 83 | Závislost Sherwoodova čísla na pozici prvku. | 95 |
| 84 | Kontury normované koncentrace pro náhradní strukturu B1 a B2. | 96 |
| 85 | Kontury normované koncentrace pro náhradní strukturu B1 a B3. | 96 |
| 86 | Vygenerovaná struktura pro simulaci TSA smyčky. | 97 |
| 87 | Kontury okamžité podélní složky rychlosti. | 98 |
| 88 | Kontury okamžité příčné složky rychlosti. | 99 |
| 89 | Kontury okamžité koncentrace CO ₂ během desorpce | 100 |
| 90 | Porovnání okamžitých kontur koncentrace CO ₂ během desorpce (vlevo) a adsorpce (vpravo). | 100 |
| 91 | Průběh koncentrace CO ₂ z numerické simulace pro náhradní strukturu a experimentu pro dT=10 °C. | 101 |

Seznam tabulek

| | | |
|----|---|----|
| 1 | Účinky CO ₂ na lidský organismus | 14 |
| 2 | Parametry senzoru pro měření koncentrace CO ₂ | 17 |
| 3 | Souhrnné výsledky z měření koncentrace CO ₂ ve vnitřních prostorech. | 21 |
| 4 | Souhrn vlastností adsorbentů. | 34 |
| 5 | Parametry aktivního uhlí | 35 |
| 6 | Parametry zeolitů | 36 |
| 7 | Parametry MOFů | 37 |
| 8 | Parametry senzoru K30-FR pro měření koncentrace CO ₂ | 45 |
| 9 | Parametry termistoru pro měření teploty | 46 |
| 10 | Parametry nastaveného experimentu | 47 |
| 11 | Sutherlandovy koeficienty pro výpočet viskozity | 55 |
| 12 | Varianty pro test nezávislosti sítě na reálné struktuře | 83 |
| 13 | Varianty vytvořených náhradních struktur | 87 |
| 14 | Varianty pro test nezávislosti sítě | 92 |
| 15 | Vlastnosti přenosu hmoty (Sherwoodovo číslo) jednotlivých struktur. | 95 |

1 Úvod

Kvalita vnitřního ovzduší musí být brána v potaz vzhledem k tomu, že lidé tráví 90 % času právě ve vnitřních prostorech. Je-li někde zmíněna problematika kvality ovzduší, v drtivé většině se týká venkovního prostředí, ovšem americká agentura pro ochranu prostředí prokázala, že ve vnitřním prostředí se nachází 2-5x více znečišťujících než ve venkovním prostředí. Právě dlouhodobý pobyt v prostředí s vysokou hodnotou znečišťujících látek má významný vliv na zdraví člověka. Světová zdravotnická organizace (WHO) společně s Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny došla k závěru, že majoritní podíl na vzniku rakoviny má právě vnitřní prostředí na rozdíl od genetických faktorů. WHO dále uvádí, že 3 miliony lidí ročně umře z důsledku znečištěného venkovního vzduchu. Z pohledu vnitřního znečištění je toto číslo vyšší a to konkrétně 4.3 miliony. To vychází z toho, že 92 % obyvatel žije v prostředí kde jsou překročeny limity týkající se zdraví škodlivých látek. Tato práce se zabývá kvalitou vnitřního ovzduší a zejména možnostmi snížení zdraví škodlivých látek v místnosti.

První kapitola této práce obsahuje krátké seznámení se zdraví škodlivými látkami, které se mohou ve vnitřních prostorech nacházet. Následuje kapitola věnovaná vlastnímu měření kvality ovzduší v místnostech, a to konkrétně měření koncentrace CO_2 . Jsou zde uvedeny výsledky z měření koncentrace CO_2 v kancelářích a z výuky. V závěru této kapitoly je uveden souhrn z provedených měření.

Další kapitola se zabývá možnostmi snížení množství CO_2 v místnosti pomocí adsorpce. První část této kapitoly je věnována teoretickému seznámení s adsorpcí. Je zde vyjádřena adsorpční rovnováha, teplo při adsorpci, a také samotný popis materiálu pomocí adsorpčních izoterm. Následuje seznámení s možnostmi regenerace materiálu použitému k zachycení CO_2 . Uveden je zde i popis tří nejčastějších materiálů používaných k adsorpci CO_2 .

Po kapitole věnující se seznámení s adsorpcí navazuje kapitola týkající se vlastního experimentu. Je zde uveden popis několika etap, kterými experiment prošel. Uvedeny jsou zejména nedostatky konkrétní varianty experimentu, které bylo potřeba odstranit pro zajištění požadavků kladených na experiment. Nechybí zde také průběh samotného měření a jsou zde popsány i kalibrační procedury použitých přístrojů a senzorů. Poslední část v této kapitole je věnována výsledkům měření a krátké diskusi.

Následující kapitola je zaměřena na numerickou simulaci adsorpce CO_2 na aktivním uhlí. První část kapitoly je věnována matematickému modelu. Jsou zde uvedeny ústřední rovnice popisující adsorpci CO_2 na aktivním uhlí, a to včetně použitého způsobu řešení turbulence. V této kapitole je také uveden postup implementace kinetického modelu adsorpce do open-source softwaru OpenFOAM. Jsou zde ukázány výsledky ze simulace při použití zjednodušeného modelu založeného na principu porézního média. Následuje popis získání skutečné geometrie struktury aktivního uhlí a tvorba výpočetní sítě pro tuto strukturu. Dále je zde uvedeno zjednodušení simulace při použití náhradní struktury místo skutečné. Vysvětlen je princip tvorby náhradní struktury a tvorba výpočetní sítě. Další podkapitola se týká porovnání výsledků pro jednotlivé náhradní struktury a porovnání s výsledky pro reálnou geometrii. V této kapitole jsou také obsaženy informace týkající se nastavení okrajových podmínek, volba vhodného algoritmu, nastavení simulace apod. V závěru kapitoly je popsána simulace adsorpce při použití náhradní struktury a je zde uvedeno i porovnání s výsledky získanými z experimentu.

1.1 Kvalita ovzduší ve vnitřních prostorách a její vliv na člověka

Tím jak v poslední době dochází k rekonstrukcím starších budov z důvodu zvýšení tepelné izolace, tak dochází ke snížení infiltrace čerstvého vzduchu skrze okna. Právě díky tomu došlo ke zvýšení množství zdraví škodlivých látek v místnosti při srovnání se situací před 20 lety.

Znečišťující látky mohou být jak v plynné formě, tak ve formě částic. Nejčastější znečišťující látky v místnosti jsou azbest, cigaretový kouř, olovo, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, ozon, radon a dále skupina látek označována zkratkou VOC (Volatile Organic Compound, v češtině je to těkavá organická látka). Mezi VOC patří benzen, dichlor metan formaldehyd, chlorofluorouhlík (CFC), tetrachlorethylen. VOC se vyznačují tím, že mají vysokou hodnotu výparného tlaku a to při teplotě odpovídající typické pokojové teplotě. Jejich vysoký výparný tlak má za následek nízký bod varu, díky tomu dochází k snadnému odpařování případně sublimaci do okolního vzduchu. Právě třeba formaldehyd, který je obsažen ve spoustě lepidel, barev, mořidel atd., má teplotu varu $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$. Další zdraví škodlivé látky vznikají při vaření a vytápění, při kterém se používá fosilní palivo. Při tepelném zpracování potravin může docházet k tvorbě zdravých škodlivých látek ze samotných surovin, nejčastěji z oleje použitého ke smažení [76].

Oxid uhličitý (CO_2) je znečišťující látka, u které dochází nejčastěji k překročení limitů a to díky tomu, že sám člověk je jejím zdrojem. V tabulce 1 jsou uvedeny účinky prostředí s vysokou hodnotou CO_2 na člověka. Ideální vnitřní prostředí je s úrovní koncentrace CO_2 pod 1000 ppm, kdy se neprojevují žádné nežádoucí účinky. Koncentrace CO_2 do 2000 ppm, lze brát jako přijatelné pokud jim není člověk vystaven po delší dobu. Pouhá změna prostředí, případně správné vyvětrání místnosti způsobí to že účinky brzo odezní. Účinky vyšších koncentrací CO_2 jsou již mnohem závažnější, asi nejčastější zkušenost lidí je bolest hlavy při koncentracích CO_2 vyšších než 2000 ppm. Těchto koncentrací se běžně dosahuje v špatně odvětraných ložnicích, kde člověk pocítí bolest hlavy zejména ráno při vstávání. Nad 5000 ppm jsou již velice závažné nežádoucí účinky, které výrazně ovlivňují zdraví člověka. Sám jsem mohl pocítit tyto účinky a to při nesprávné manipulaci s tlakovou lahví CO_2 během experimentu. Nejednalo se o krátkodobé účinky a bolest hlavy s nevolností odezněla až po několika hodinách na čerstvém vzduchu.

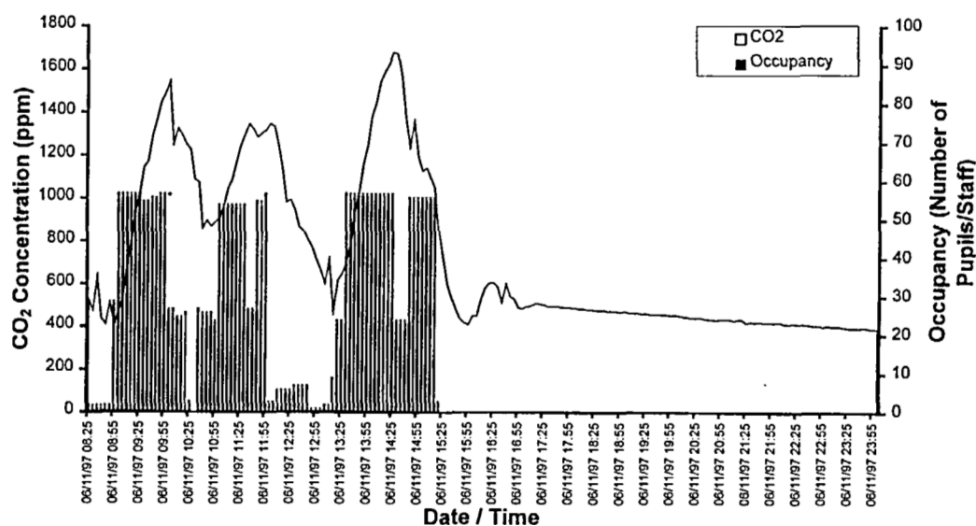
Tabulka 1: Účinky CO_2 na lidský organismus

| Hodnota CO_2 | Účinky |
|-----------------------|---------------------------------|
| do 1000 ppm | bez účinků na lidský organismus |
| 1000 - 2000 ppm | únava, snížená koncentrace |
| 2000 - 5000 ppm | bolesti hlavy |
| nad 5000 ppm | nevolnost, zvýšený tep |
| nad 15000 ppm | dýchací potíže |
| nad 40000 ppm | ztráta vědomí |

Složení vydechaného vzduchu je 16 % O_2 , 79 % N_2 , 4 % CO_2 . Průměrně je vydechnuto 0.5 l v jednom výdechu, kdy počet cyklu výdech nádech je 14-18 za minutu. Z toho lze dopočítat, že člověk vydechne 0,28-0,36 l/min CO_2 . Uvážíme-li izolovanou místnost o objemu 36 m³ a jednu osobu v místnosti, dostaneme, že se hodnota koncentrace CO_2 v dané místnosti zvýší o 600 ppm/hod. Vezmeme-li v potaz, že požadovaná koncentrace CO_2 je cca 400 ppm, tak již za jednu hodinu dojde k dosažení koncentrace CO_2 mající vliv na osobu v dané místnosti.

Již bylo několikrát dokázáno, že největší problém s vysokými koncentracemi CO₂ je ve školách. Některá měření ukazují dlouhodobé překročení limitních koncentrací na základních školách prvního stupně [11]. Zde bylo dosaženo průměrné koncentrace CO₂ 2000 ppm a maximální hodnota vyšplhala během měření až na 4100 ppm. Myslím, že je na místě zdůraznit, že se jedná o děti ve věku 6-11 let, které ještě nemají ponětí o tom, že by mohli být vystaveni tak vysokým koncentracím a jaký mají na ně vliv. Tyto vysoké koncentrace nejsou ojedinělé a výsledky z mnoha provedených měření to jen potvrzují.

Trochu starší studie [38] porovnává množství žáků (studentů) a koncentraci CO₂. Na obr. 1 je vyobrazen jeden z výstupů této studie.



Obrázek 1: Průběh koncentrace CO₂ ve třídě během jednoho dne[38].

Velký vliv na takto vysoké hodnoty CO₂ má nedostatečná informovanost lidí, kteří takové prostředí okupují. Několikrát se mi potvrdilo, že až po informování dané osoby o stavu vzduchu v dané místnosti, se mi začala svěřovat, že se často cítí unavená, bolí jí hlava a špatně se soustředí. Z tohoto poznatku lze odvodit nejjednodušší způsob pro zajištění snížení CO₂ v místnosti a to je dostatečná informovanost lidí o kvalitě vzduchu ve vnitřním prostředí.

Vysoké koncentrace CO₂ se ovšem netýkají pouze škol. Některé studie ukazují, že i v domácnostech je dosaženo vysokých hodnot[33], konkrétně šlo o měření CO₂ v ložnicích přes noc (21:00-7:00) a to jak během zimního, tak také letního období. Studie, která zahrnovala 79 domácností ukazuje, že v 66 % případů dosáhla přes noc koncentrace CO₂ více než 1000 ppm. Při tzv. 20 minutovém průměru se ukázalo, že v 46 % domácností bylo dosaženo víc jak 2000 ppm, v 24 % nad 3000 ppm a dokonce v 10 % nad 4000 ppm. Ve studii je také uvedeno, že vyšších koncentrací CO₂ bylo dosaženo v prostorách, kde spaly děti.

2 Měření CO₂ ve vnitřních prostorách

Součástí této práce jsou vlastní měření koncentrace CO₂ ve vnitřních prostorách. Tato měření lze rozdělit do dvou skupin, kde první skupinu tvoří měření během výuky a tu druhou měření v kancelářích. Měření byla prováděna průběžně během celého roku, s tím že pro vyhodnocení se rozdělovala podle toho, v jakém semestru probíhala. Během měření koncentrace CO₂ byl senzor vždy umístěn v oblasti blízko nějaké osoby, ale v dostatečné vzdálenosti, aby nedocházelo ke zkreslení údajů z důsledku přímé expozice vydechovaným vzduchem. Byl proveden i test, při kterém bylo v místnosti umístěno senzorů více. Výsledkem testu bylo, že průměrné hodnoty CO₂ se prakticky shodovaly. Jediný rozdíl byl v případě, kdy se jeden ze senzorů nacházel v blízkosti otevřeného okna nebo dveří.

Pro měření byl využit NDIR (Non-Dispersive InfraRed) senzor COZIR od firmy Gas Sensing Solutions. Parametry tohoto senzoru jsou uvedeny v tabulce 2. Ukládání hodnot koncentrace CO₂ bylo ve většině případů nastaveno po 5 sekundách. O záznam se staral počítač Raspberry Pi doplněný dotykovým displejem pro snadnější ovládání. Zařízení je na obr. 2. Přístroj byl také doplněn o externí baterii a bylo možné jej umístit nezávisle na elektrické zásuvce.



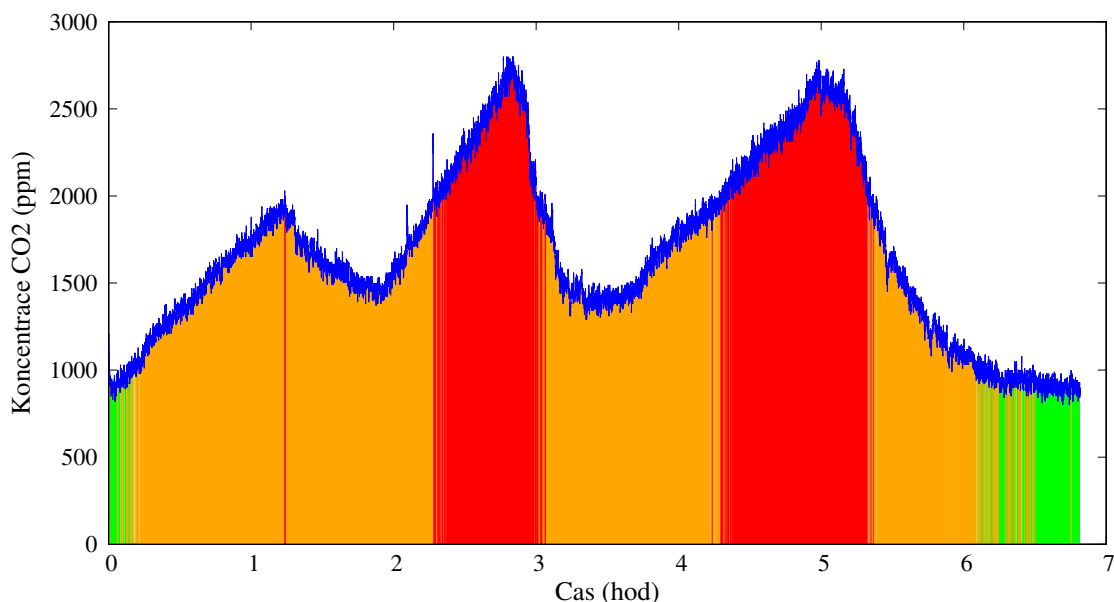
Obrázek 2: Raspberry Pi v úpravě pro měření CO₂ v místnosti.

Tabulka 2: Parametry senzoru pro měření koncentrace CO₂

| | |
|---|-------------------------|
| Typ senzoru | COZIR Wide Range CO2 |
| Výrobce | Gas Sensing Solutions |
| Způsob měření koncentrace CO ₂ | NDIR |
| Rozsah měření | 0-50 000 ppm |
| Warm-up time | < 10 s |
| Podmínky měření | teplota 0-50 °C |
| Podmínky měření | vlhkost 0-95 % |
| Podmínky měření | tlak 0,95 - 10 bar |
| Přesnost | ±70 ppm +/- 5 % z čtení |
| Frekvence | 2 Hz |
| Napájení | 3,2 - 5V |
| Spotřeba energie | 3,5 mW |

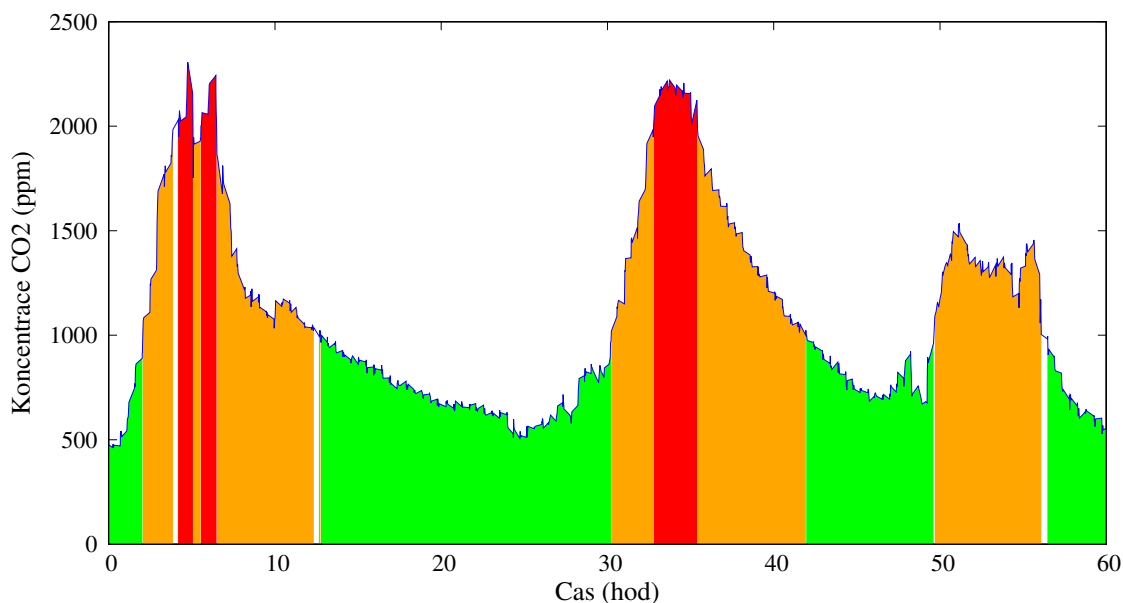
2.1 Výsledky z měření CO₂ ve vnitřních prostorách

Jedno z měření, které se týkalo měření CO₂ v kanceláři, je zobrazeno na obrázku 3. Během tohoto měření se v kanceláři střídalo několik osob. V prvních dvou hodinách se v kanceláři nacházely 2 osoby a za 75 minut došlo ke zvýšení koncentrace CO₂ o 1000 ppm. Následně bylo otevřeno okno do režimu větrání. V čase 2 hodiny od začátku měření se v místnosti vyskytovala třetí osoba a okno bylo zavřeno, zde došlo během jedné hodiny k nárůstu o 1500 ppm. Po této části bylo opět okno otevřeno do režimu větrání a po dobu 30 minut se v místnosti nikdo nenacházel. Po této pauze bylo okno opět uzavřeno a po dobu 2 hodin se v místnosti nacházely 2 osoby. Následně došlo k otevření okna do režimu větrání a v místnosti se již nacházela pouze jedna osoba. Koncentrace CO₂ do 1000 ppm byla pouze 12 % celkového času, v rozmezí 1000-2000 ppm byla 63 % celkového času a 25 % času byla koncentrace CO₂ vyšší než 2000 ppm.



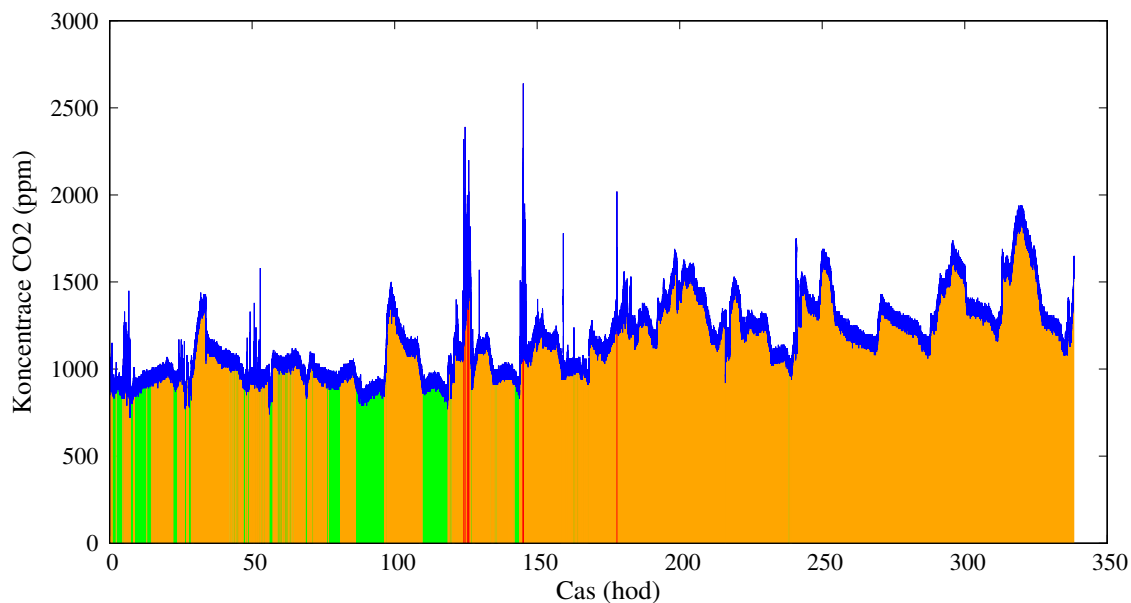
Obrázek 3: Průběh koncentrace CO₂ v kanceláři během jednoho dne.

Na obrázku 4 je zobrazen průběh koncentrace v kanceláři během několika dní. Jsou zde barevně označeny časové úseky ve kterých došlo k překročení limitních hodnot koncentrace. Zeleně jsou zobrazeny úseky, kdy byla koncentrace nižší než 1000 ppm, oranžově jsou zobrazeny úseky s koncentrací nižší než 2000 ppm a červeně je úsek s koncentrací vyšší než 2000 ppm. Procentuálně vychází 54 % času, kdy byla koncentrace do 1000 ppm, 38 % času v rozmezí 1000-2000 ppm a 6 % času nad 2000 ppm. Ovšem když se data zredukuje pouze na úseky, kdy se zaměstnanci nacházeli v kanceláři, tak dojde k naprosto jinému rozdělení. V první oblasti do 1000 ppm vychází 48,5 %, 37 % času je koncentrace CO₂ rozmezí 1000-2000 ppm a 13,5 % je koncentrace CO₂ vyšší než 2000 ppm.



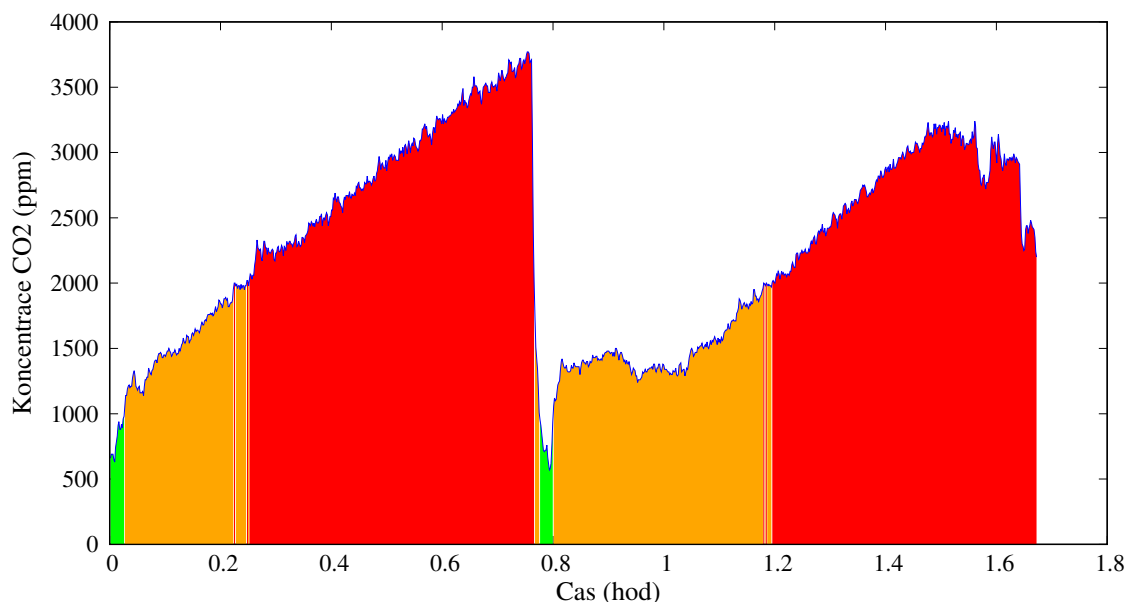
Obrázek 4: Průběh koncentrace CO₂ v kanceláři během 3 po sobě následujících dnů.

Během stáže, kterou jsem absolvoval na TU-Dresden jsem měl možnost pokračovat v měřeních v kancelářích. Na obrázku 5 je zobrazen průběh ze 14 denního měření, které probíhalo v říjnu. Důvod, proč zde toto měření zmiňuji je jev, ke kterému došlo během měření. Z grafu je možnost vidět, jak postupně docházelo k nárůstu koncentrace CO₂ na začátku pracovní doby (začátkem pracovní doby je místo, kde dochází ke zvýšení koncentrace CO₂). Tento jev má jednoduché vysvětlení a to nedostatečné vyvětrání místnosti po skončení pracovní doby.



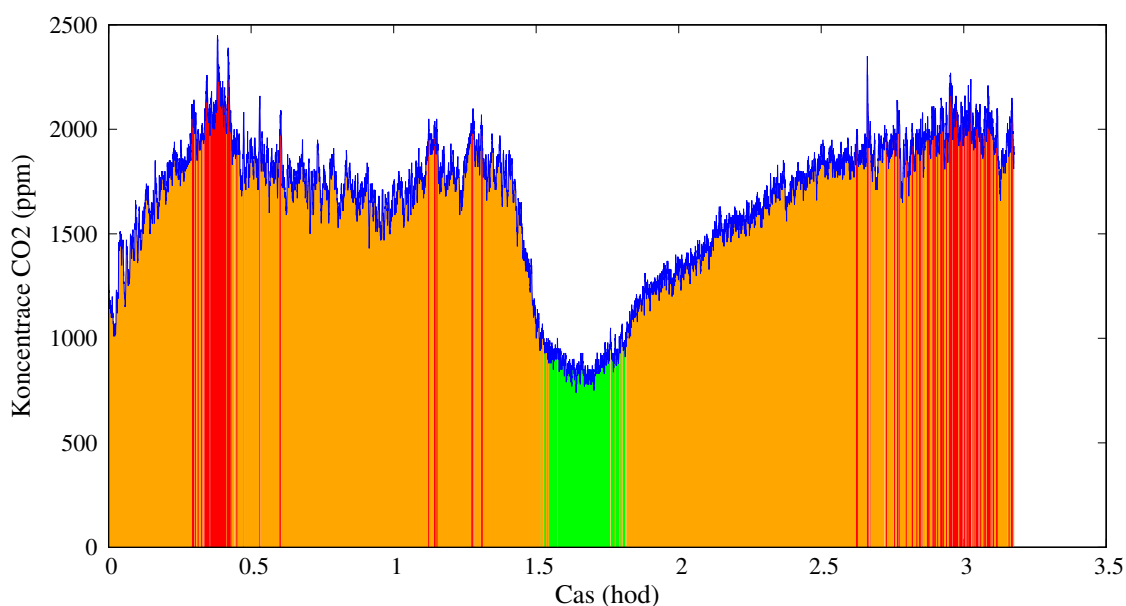
Obrázek 5: Průběh koncentrace CO₂ v kanceláři na TU-Dresden během 14 po sobě následujících dnů.

Dále bylo provedeno několik krátkých měření, kdy délka měření odpovídala jedné, případně dvěma vyučovacím blokům. Tato měření byla prováděna v několika učebnách. Příklad z měření během jednoho vyučovacího bloku je zobrazen na obrázku 6. Během výuky bylo v učebně 27 lidí a výuka probíhala v zimním semestru. Zde byla koncentrace CO₂ do 1000 ppm pouze 3 % času, 37 % času byla hodnota v rozmezí 1000-2000 ppm a 60 % času byla koncentrace CO₂ vyšší než 2000 ppm.



Obrázek 6: Průběh koncentrace CO₂ ve výuce.

Zajímavé jsou i údaje z měření dvou po sobě jdoucích vyučovacích bloků. Ty jsou zobrazeny na obrázku 7. Během měření byla otevřena okna do režimu větrání a dveře do místnosti byly zavřeny. Zde se v prvním bloku nacházelo 25 lidí a ve druhém bloku se nacházelo 15 lidí. Při tomto měření došlo ke zvláštní situaci, kde v první části došlo k nárůstu koncentrace CO_2 na hodnotu kolem 2000 ppm a následně k malému poklesu a víceméně ke stabilizaci koncentrace CO_2 uvnitř. Zvláštní je na tom faktu především to, že během tohoto bloku nedošlo k žádné změně podmínek, nebylo nijak manipulováno s okny ani s dveřmi. V druhém bloku došlo k prakticky normálnímu průběhu koncentrace CO_2 , pouze se postupně snižujícím přírůstkem CO_2 . Procentuálně pro celé měření vychází pouze 9 % v oblasti do 1000 ppm, 81 % v rozmezí 1000-2000 ppm a 10 % v oblasti s koncentrací CO_2 vyšší než 2000 ppm. Oproti předchozím časovým průběhům je zde vidět větší kolísání hodnot, to bylo způsobeno nastavením filtrování, kde místo 16 hodnot, zde byly využity k filtrování pouze 4 hodnoty.



Obrázek 7: Průběh koncentrace CO_2 ve výuce během dvou vyučovacích bloků.

Zobrazené výsledky z měření ve výuce se týkaly vždy jedné místnosti. Objem místnosti ve výsledku neměl takový vliv na průběh koncentrace CO_2 , jaký jsem původně očekával. Mnohem větší vliv na měřené hodnoty měl lidský faktor a to jak z pohledu vyučujícího, tak z pohledu samotných studentů. Toto se zejména projevovalo během zimního semestru, kdy byla místnost před začátkem výuky zřídka vyvětrána.

Celkově bylo provedeno více jak 2000 hodin měření v kancelářích a přibližně 200 hodin měření ve výuce. Souhrnná statistika z měření je v obrázku 3. Průměrná hodnota byla vypočtena tak, že pro jednotlivé měření byl vypočten průměr a následně byly zprůměrovány jednotlivé průměry. Toto bylo provedeno z důvodu různých délek trvání jednotlivých měření. Tímto způsobem tak měly jednotlivé záznamy stejnou váhu a nedošlo tak k ovlivnění výsledné hodnoty kvůli dlouhým záznamům jednotlivých měření. V třetí řádce tabulky je uvedena hodnota 20 minutového průměru koncentrace CO_2 . Ta se vypočte z měření tak, že vždy pro 20 minutový interval je vypočtena průměrná hodnota a následně je brána právě maximální hodnota z daného měření. Hodnoty v třetí řádce jsou tedy zprůměrované všechny maximální 20ti minutové průměry z jednotlivých měření. V řádce

4 je pak uvedena pouze maximální hodnota 20 minutového průměru, který byl naměřen. V posledním řádku tabulky je pak maximální hodnota, která byla během všech měření naměřena.

Tabulka 3: Souhrnné výsledky z měření koncentrace CO₂ ve vnitřních prostorech.

| | kancelář zima | kancelář léto | výuka zima | výuka léto |
|--|------------------|------------------|------------|------------|
| průměrná hodnota koncentrace CO ₂ (ppm) | 1630 | 1300 | 1730 | 1240 |
| maximální průměrná hodnota koncentrace CO ₂ (ppm) | 2580 | 1970 | 3247 | 2150 |
| 20 minutový průměr koncentrace CO ₂ (ppm) | 2230 | 1680 | 2630 | 1780 |
| maximální 20 minutový průměr koncentrace CO ₂ (ppm) | 4650 | 3810 | 5320 | 3370 |
| maximální hodnota CO ₂ (ppm) | 4980 | 4260 | 5730 | 3670 |

Podíváme-li se blíže na jednotlivé hodnoty, můžeme jasně vidět, že během zimního semestru byly obecně naměřeny vyšší koncentrace CO₂ než v semestru letním. Dále při pohledu na výsledky průměrných hodnot se může zdát, že to s úrovní CO₂ ve vnitřních prostorech není tak hrozné. Mnohem více vypovídající je ovšem údaj 20 minutových průměrů, který více sděluje o úrovni CO₂ v dané místnosti, zejména pak při měření během výuky.

3 Snížení CO₂

Metody snížení CO₂ (zachytávání CO₂) lze rozdělit do několika skupin. První možností je snížení CO₂ pomocí absorpce [14]. Jedná se o proces, při kterém atomy, molekuly nebo ionty jedné látky vstupují do objemu druhé látky (kapalina nebo pevná látka). Absorpce může být jak fyzikálního, tak chemického charakteru. Pro zachytávání CO₂ se například používá hydroxid sodný (NaOH) [74], který dokáže zachytit 1,39 kg CO₂ na 1 kg NaOH. Tento materiál má avšak nevýhodu v tom, že po zachycení CO₂ se nedá regenerovat. Existují i další látky, které se využívají k absorpci CO₂, jako třeba mono-ethanol-amin (MEA). Právě MEA umožňuje opětovnou regeneraci, ale v porovnání s NaOH nemá tak velkou absorpční kapacitu (1 kg CO₂ zachytí 1,39 kg MEA). Ačkoli se jedná o velmi používanou látku, tak má jednu výraznou negativní vlastnost a to že podporuje korozi materiálu.

Další metodou je membránová separace CO₂ [39] [40], kde je momentálně největší výzkum v oblasti polyimidových membrán. Existují ale i další materiály jako poly-ether oxidy, uhlíková molekulární síta atd. U membrán je velice důležité, pro jaké prostředí se budou používat. Jedná se zejména o složení směsi plynů z které budeme CO₂ zachycovat. Obecně by ale membrána měla disponovat vlastnosti jako vysoká permeabilita CO₂, vysoká selektivita CO₂/N₂, levná výroba, nízká cena, teplotní a chemická stabilita a hlavně odolnost proti stárnutí.

Relativně novou technologií je kryogenní separace CO₂ [59], která se používá zejména pro odstranění CO₂ ze zemního plynu. Tato metoda nepotřebuje žádnou chemickou látku k procesu separace ale využívá termofyzikálních vlastností. CO₂ má teplotu sublimace při atmosferickém tlaku $T_{sub} = -78,5^{\circ}C$ (CO₂ neexistuje při atmosferickém tlaku v kapalně formě) a metan (CH₄) má $T_{sub} = -182^{\circ}C$.

Poslední metoda, kterou zde zmíním je způsob snížení CO₂ pomocí adsorpce [49]. Hodně výzkumu týkající se adsorpce je v současné době právě zaměřeno na zachytávání CO₂ ze spalin [50] [68] [43] [65]. Výzkum v oblasti využití adsorpce pro zachytávání CO₂ ve vnitřním prostředí je spíše okrajový a zabývá se především testováním současných materiálů [36], [32]. V dohledné době asi nelze očekávat, že by se situace změnila, neboť prioritní bude snížení emisí CO₂ ze spalin.

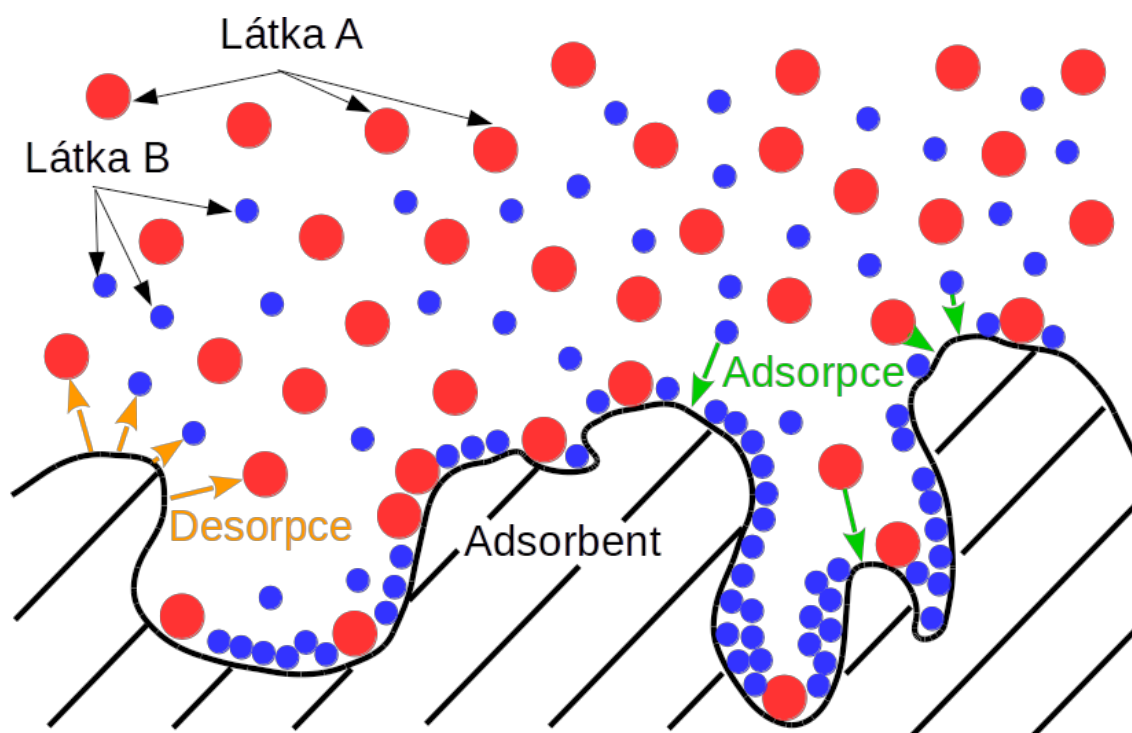
Přitom zachytáváním CO₂ by se daly zároveň snížit energetické nároky na systém větrání a vytápění [32]. Výsledky ze studií ukazují, že pomocí adsorpce by se dalo ušetřit 30-60 % energie na systému vytápění a větrání. Je nutné ovšem podotknout, že tato možnost je stále ve fázi vývoje a je potřeba tuto metodu prověřit pro široké spektrum podmínek. Nicméně se jedná o jeden z možných směrů snížení energetické náročnosti budov a právě adsorpcí, se budu v této práci dále věnovat.

Výborný přehled o způsobech zachytávání CO₂ je v knize od autorů Metze a spol [44]. Tato kniha mi velice pomohla ze zorientovat v oblasti způsobů separace CO₂ a zájemcům o tuto problematiku ji vřele doporučuji.

4 Adsorpce

Pojmem adsorpce nazýváme děj, při kterém dochází k zachytávání jedné látky na povrchu druhé látky. Obrácený proces, tedy děj při kterém dochází k uvolňování jedné látky z povrchu druhé, je nazýván desorpce. Při fyzikální adsorpci (fyzisorpce) se jedná o ulpívání molekul plynu (adsorbátu) na povrchu pevné látky (adsorbentu) z důsledku přitažlivých Van der Waalsových sil. Tento druh adsorpce umožňuje ulpívání adsorbátu na povrchu adsorbentu i ve více vrstvách.

Chemická adsorpce (chemisorpce) je na rozdíl od fyzikální adsorpce zprostředkována silnými vazbami. Příkladem chemické adsorpce je adsorpce vodíku na povrchu platinových kovů. Při této adsorpci dochází k ulpívání adsorbátu na adsorbentu pouze v jedné vrstvě. Zjednodušený popis adsorpce a desorpce je na obrázku 8.



Obrázek 8: Adsorpce a desorpce na adsorbentu.

4.1 Adsorpční rovnováha

Adsorpční rovnováha se dá popsat pomocí Helmholtzovy energie F [61].

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1)$$

kde n_i je počet molů složky i , p je tlak, S je entropie, T je teplota, V je objem, μ_i je chemický potenciál složky i . N značí celkový počet složek v systému.

Zavedením nové proměnné nazývané povrchový tlak (v zahraniční literatuře označován jako "spreading pressure"), který značí rozdíl mezi povrchovým napětím čistého povrchu a povrchovým napětím povrchu pokrytého adsorbátem [56]. Tento tlak je definován jako:

$$\pi = - \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V,n}, \quad (2)$$

kde A je povrch a U je vnitřní energie. Pro lepší představu je níže uveden definiční vztah pro tlak:

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n}. \quad (3)$$

Nahrazením tlaku za povrchový tlak dostaneme

$$dF = -SdT - \pi dA + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i. \quad (4)$$

Po integraci při konstantním π , T a μ je Helmholtzova energie

$$F = -\pi A + \sum_{i=1}^N \mu_i n_i. \quad (5)$$

Diferencováním získáme

$$dF = -\pi dA - d\pi A + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i. \quad (6)$$

Z výše uvedené rovnice lze získat Gibbsovu rovnici dosazením za dF

$$-Ad\pi + SdT + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i. \quad (7)$$

Pro rovnováhu za izotermních podmínek dostaneme rovnici, která spojuje chemický potenciál a povrchový tlak:

$$-Ad\pi + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0. \quad (8)$$

4.2 Adsorpční teplo

Jde o teplo uvolněné během procesu adsorpce. Toto teplo je kladné a jedná se tedy exotermní proces. Při zvyšující se teplotě adsorbentu (při konstantním tlaku) dochází k poklesu množství adsorbované látky v adsorbentu.

Adsorpční tepla mohou být diferenciální, případně integrální [4]. Diferenciální adsorpční teplo je teplo uvolněné při adsorpci jednoho molu adsorbátu v takovém množství adsorbentu, kde adsorbované množství vztažené na jednotkovou hmotnost adsorbentu (q) je téměř konstantní. Diferenciální teplo klesá s rostoucím adsorbovaným množstvím, kde pro fyzikální adsorpci přibližně odpovídá kondenzačnímu teplu adsorbované látky. Diferenciální teplo závisí na stupni obsazení povrchu. V souvislosti s obsazeností povrchu jsou zavedeny dvě hodnoty adsorpčních tepel a to první diferenciální adsorpční teplo a poslední diferenciální adsorpční teplo. V případě prvního jde o množství tepla, které se uvolní při

adsorpci na čistém povrchu. V případě posledního jde o teplo teplo uvolněné na téměř obsazeném povrchu. Diferenciální adsorpční teplo se vypočítá z následujícího vztahu

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_q = -\frac{q_a(q)}{RT^2}, \quad (9)$$

kde p je tlak, q je naadsorbované množství látky v adsorbentu, q_a je diferenciální adsorpční teplo, R je univerzální plynová konstanta, T je teplota. Po integraci dostaneme vztah

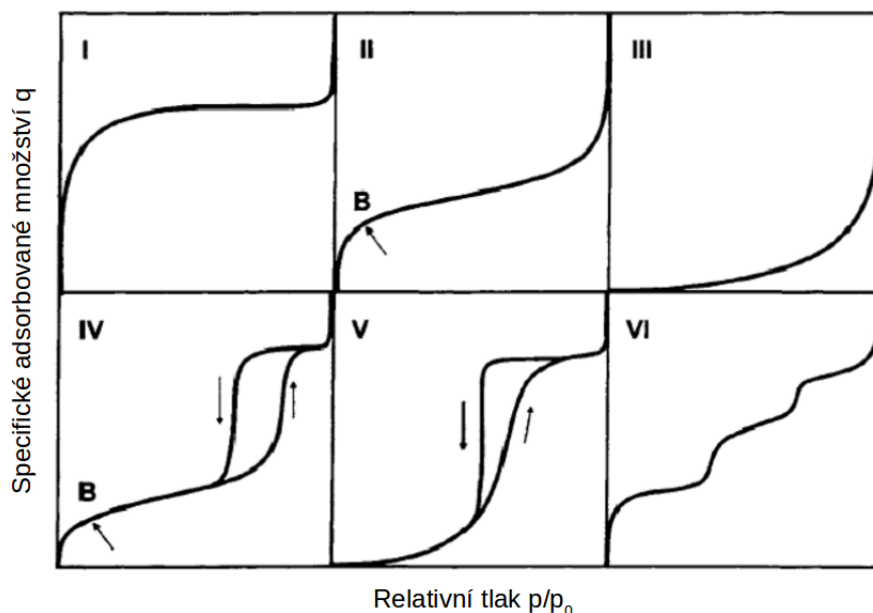
$$q_a = R \left(\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (10)$$

Integrální adsorpční teplo je teplo uvolněné při adsorpci 1 molu adsorbátu na množství čistého adsorbentu, kde je adsorbované množství rovno q . Toto teplo se stanovuje experimentálně při izotermních případně adiabatických podmínkách. Mezi diferenciálním a integrálním adsorpčním teplem platí vztah

$$Q_{teplo}(q) = \frac{1}{q} \int_0^q q_a(q) dq. \quad (11)$$

4.3 Adsorpční izotermy

Existuje mnoho způsobů výpočtu parametrů adsorpce. Nejčastěji jsou měřeny adsorpční izotermy, neboli závislost adsorbovaného množství na tlaku při konstantní teplotě. Dále se měří také adsorpční izobary, neboli závislost adsorbovaného množství na teplotě při konstantním tlaku. Z experimentů vyplynulo několik základních typů adsorpčních izoterm. Na obrázku 9 je zobrazena základní klasifikace podle IUPAC z roku 1985. V některých literaturách bývá klasifikace rozšířena na 9 izoterm a to rozdělením I, II a IV na 2 varianty [55].



Obrázek 9: Klasifikace adsorpčních izoterm [2].

Níže jsou uvedeny nejčastěji používané izotermy v oblasti, kterou jsem se zabýval. Každá z těchto izoterm se hodí pro popis jiného druhu adsorbentu. Nelze tedy říci, že

by existovala jedna obecná adsorpční izoterma, ale je potřeba pro každý materiál najít vhodnou adsorpční izoterma na základě dat získaných z experimentu. Rovnice adsorpčních izoterm jsou ve své podstatě stavové rovnice.

4.3.1 Langmuirova izoterma

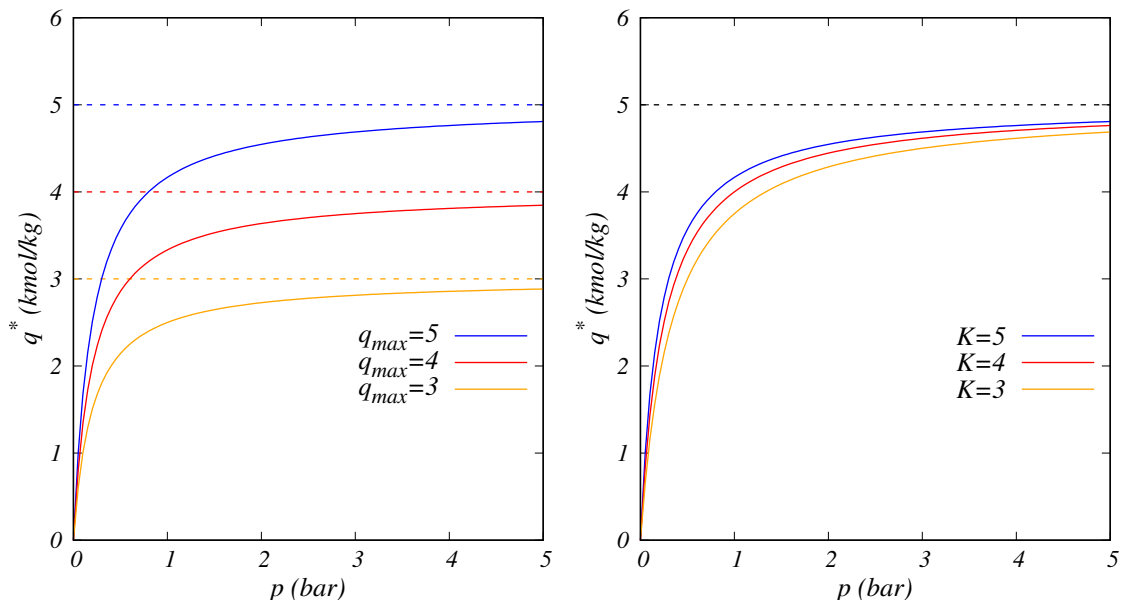
Tato izoterma popisuje jednovrstvou adsorpci, hodí se tedy spíše pro popis chemické adsorpce. Předpokladem je, že adsorbované molekuly se vzájemně neovlivňují a pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu. V oblasti nízkých tlaků je izoterma prakticky lineární a v oblasti vysokých tlaků se blíží limitní hodnotě. Jde o jednu z nejstarších používaných izoterm.

$$q^* = q_{max} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (12)$$

kde K se vypočte pomocí

$$K = K_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right), \quad (13)$$

konstanta K_0 je pak určena z experimentu.

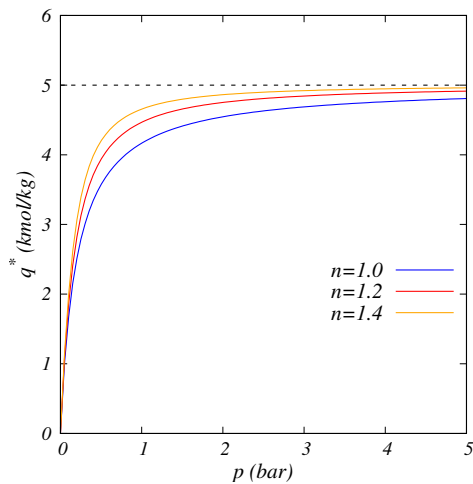


Obrázek 10: Langmuirova izoterma, vlevo závislost na maximální adsorpční kapacitě a vpravo závislost na konstantě K .

4.3.2 Tóthova izoterma

Jedná se o rozšíření Langmuirovy izotermy. Využití najde zejména pro více vrstvou adsorpci a heterogenní systémy.

$$q^* = q_{max} \frac{Kp}{(1 + (Kp)^n)^{1/n}}. \quad (14)$$



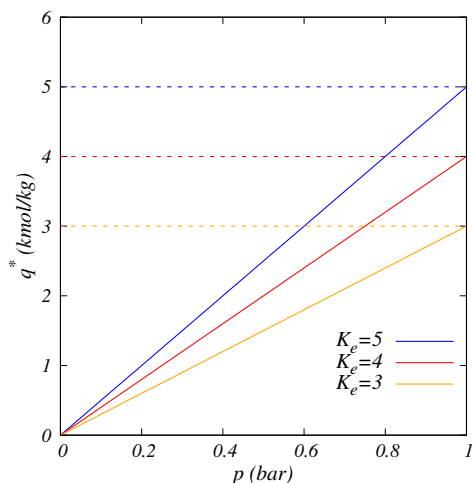
Obrázek 11: Tóthova izoterma.

4.3.3 Henryho izoterma

Jde o nejjednodušší izoterma, která je dána lineární závislostí. Tento typ izotermy je platný pouze pro nízké tlaky.

$$q^* = K_e p, \quad (15)$$

kde K_e je Henryho konstanta.

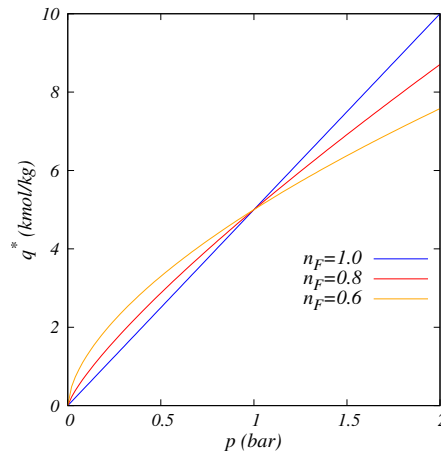


Obrázek 12: Henryho izoterma.

4.3.4 Freundlichova izoterma

Tato izoterma je dána empirickým rozšířením Henryho adsorpce. Na rozdíl od Langmuirovy izotermy není v oblasti nízkých tlaků lineární a v oblasti vysokých tlaků se neblíží limitní hodnotě. Byla použita například pro adsorpce vodných roztoků na kokosovém práchu modifikovaném pryskyřicí [7]. Kde n_F je Freundlichův parametr $0 < n_F < 1$.

$$q^* = K_e p^{n_F}. \quad (16)$$

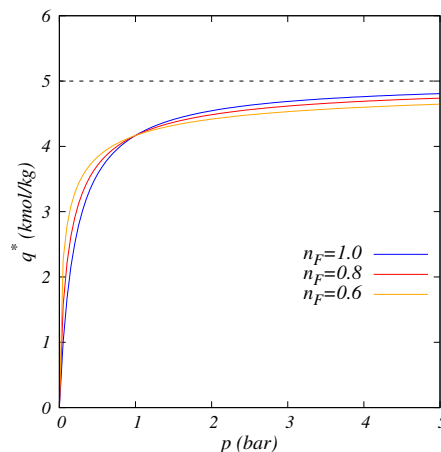


Obrázek 13: Freundlichova izoterma.

4.3.5 Freundlichova-Langmuirova izoterma

Izoterma, která vznikla empirickým rozšířením Langmuirovy izotermy.

$$q^* = q_{max} \frac{K p^{n_F}}{1 + K p^{n_F}}. \quad (17)$$



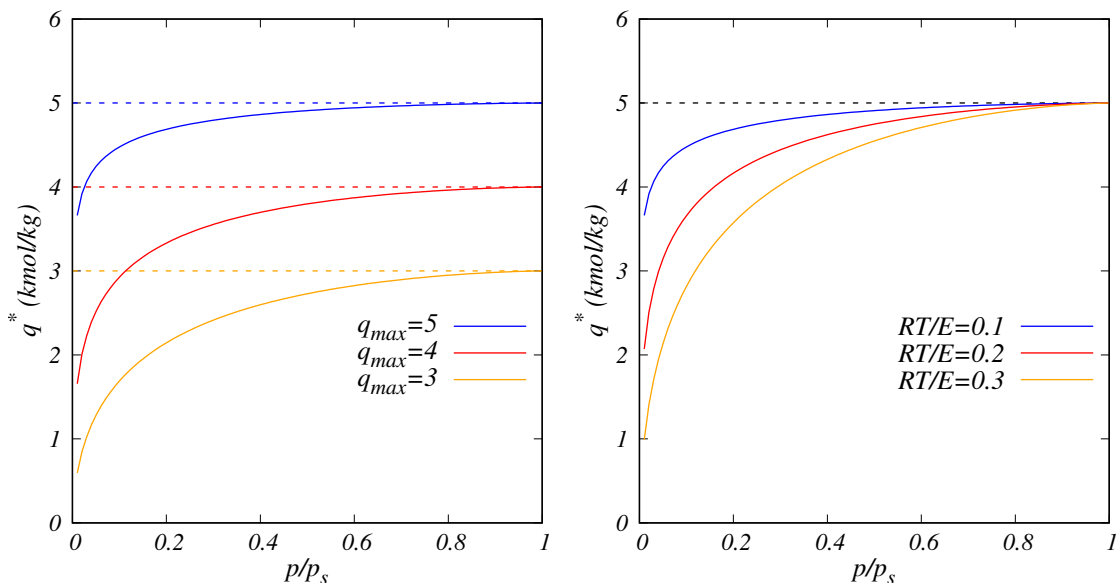
Obrázek 14: Freundlichova-Langmuirova izoterma.

4.3.6 Dubinin-Astakhova izoterma

Jde o izotermu, která je nejčasteji spojována s popisem adsorpční rovnováhy pro aktivní uhlí[8].

$$q^* = q_{max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{p_s}{p} \right) \right]^n \right], \quad (18)$$

q_{max} je maximální hodnota adsorpce na saturačním tlaku, E aktivační energie $E = 25 \text{ MJ/kmol}$, R univerzální plynová konstanta $R = 8314 \text{ J/kmolK}$, T teplota, p_s saturační tlak, p tlak, n Astakhov exponent $n = 1.5$.



Obrázek 15: Průběhy Dubinin-Astakhov adsorpčních izoterm, vlevo závislost na q_{max} , vpravo závislost na poměru RT/E .

4.3.7 BET izoterma

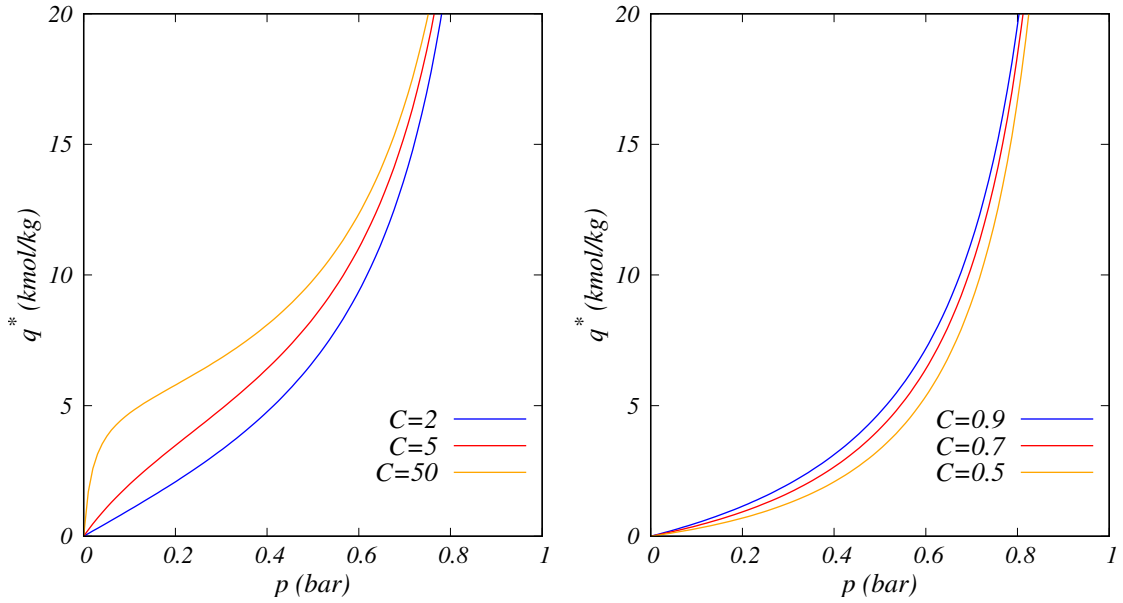
Tato izoterma dostala svůj název podle autorů Brunauera, Emmeta a Tellera. Jde v podstatě o rozšíření Langmuirovy izotermu na vícevrstvou adsorpci. Tato izoterma bývá často doporučována pro případy, kdy je potřeba stanovit specifický povrch adsorbentu. Většina komerčních analyzátorů pro měření adsorpce vyhodnocuje data pomocí této izotermu.

$$q^* = q_{max} \frac{C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C - 1) \left(\frac{p}{p_s}\right)\right]}. \quad (19)$$

Konstanta C je dána vztahem

$$C = \exp \left(- \frac{q_a - q_k}{RT} \right), \quad (20)$$

kde q_a je adsorpční teplo a q_k je kondenzační teplo. Tvar izotermu závisí na velikosti tepel. V případě že $|q_a| > |q_k|$ vyjde konstanta $C > 1$. Pokud je $|q_a| < |q_k|$ je konstanta $C < 1$. Obrázek 16 pak ukazuje rozdíl tvaru BET izoterm.



Obrázek 16: Průběhy BET adsorpčních izoterm, vlevo $C > 1$, vpravo $C < 1$.

4.4 Kinetika adsorpce

Pro kinetický popis bývá nejčastěji používán model Linear Driving Force (LDF)[20]. Kde jeho použitelnost pro numerickou simulaci adsorpce byla několikrát ověřena [60][25] a i přes svoji jednoduchost je dosaženo velice dobré shody s experimentem.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k(q^* - q), \quad (21)$$

kde k je koeficient přenosu hmoty při adsorpci. Další model, který lze použít pro popis kinetiky adsorpce vychází z difuze. Tok hmoty při adsorpci je pak vyjádřen ve formě

$$J_k = -L_k q_k \frac{\partial \mu_k}{\partial x_i}, \quad (22)$$

kde L_k je koeficient difuze. Dosazením za chemický potenciál získáme upravený tvar rovnice

$$J_k = -L_k RT q_k \frac{\partial \ln p_k}{\partial x_i}, \quad (23)$$

kde R je univerzální plynová konstanta, T je teplota p_k je tlak

4.5 Adsorbenty

Materiál, na kterém dochází k ulpívání (zachycení) další látky (kapaliny či plynu) se nazývá adsorbent. Adsorbenty lze jednoduše popsat jako materiály s velkým specifickým povrchem. Třeba aktivní uhlí má specifický povrch více jak 1000 m^2 na 1 gram materiálu. Modifikací výrobního procesu lze docílit požadovaných adsorpčních vlastností a lze tedy vytvořit z jednoho materiálu více druhů adsorbentů [49]. To je velice výhodné pro výrobní proces z pohledu jednotné vstupní suroviny pro tvorbu adsorbentů.

Za jeden z nejuniverzálnějších adsorbentů lze považovat aktivní uhlí. To bývá vyráběno v několika podobách (práškové, granulované, extrudované, monolit). Několik prací testovalo aktivní uhlí ve formě monolitu [68] [36], ale obecně nebylo dosaženo takových parametrů jako třeba pro práškové nebo granulované aktivní uhlí. Další typ aktivnímu uhlí jsou aktivované uhlíkové textilie [47], které například byly zkoušeny zde na TUL na textilní fakultě. Jednou z jejich největších výhod jsou dobré mechanické vlastnosti. Právě třeba monolit aktivního uhlí byl velmi křehký a tím byla limitována jeho použitelnost. Uhlíkové textilie jsou dobře tvárné a lze je snadno vrstvit. Ukázka aktivního uhlí je na obrázku 17, kde vlevo jsou peletky a vpravo monolit aktivního uhlí. Monolit aktivního uhlí má oproti jiným formám jednu velkou výhodu a to že pro jeho zahřívání se dá využít Joulova jevu, díky tomu, že je monolit celistvý. Tato výhoda je blíže vysvětlena v podkapitole týkající se regenerace adsorpčních vlastností.

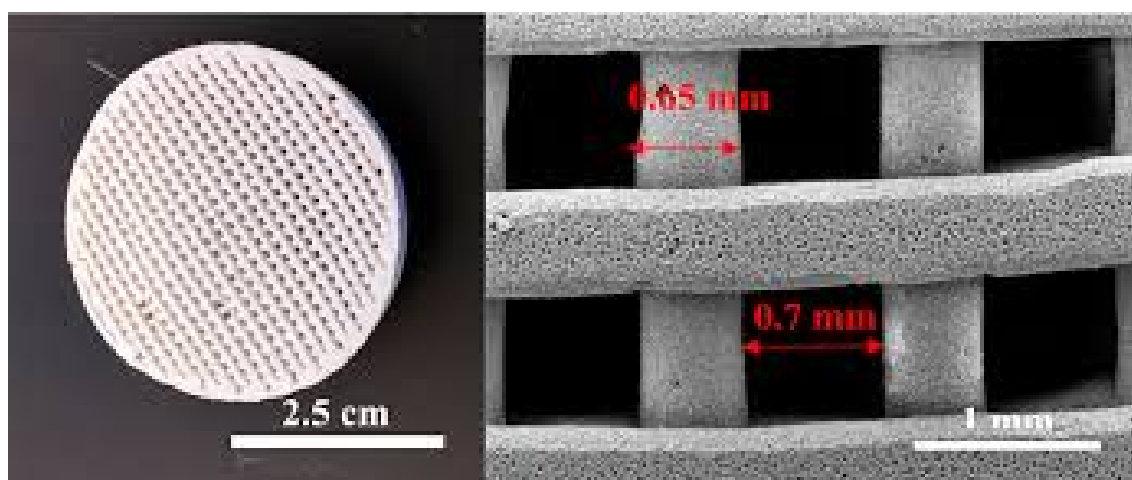


Obrázek 17: Aktivní uhlí ve formě a peletek a monolitu

Dalším velmi často používaným adsorbentem jsou zeolity [25]. Velice zajímavý je způsob tvorby monolitu a to pomocí 3D tisku [64]. Touto metodou byla sice snížena maximální adsorpční kapacita na 90 % oproti práškovému zeolitu zato však umožňuje tvorbu monolitu přímo na míru dané aplikaci. Bohužel na rozdíl od aktivního uhlí mají zeolity nevýhodu v podobě degradace adsorpční kapacity s růstem počtu cyklů [54]. Zeolity byly hojně testovány pro použití při zachytávání CO_2 ze spalin [43]. Ukázka zeolitu je na obrázku 18. Zeolit vyrobený pomocí technologie 3D tisku je zobrazen na obrázku 19. Je pozoruhodné jak se technologie 3D tisku začíná uplatňovat i v celku netradičních odvětvích a právě aplikace této technologie při tvorbě adsorbentů vypadá velice slibně.



Obrázek 18: Zeolit ve formě kuliček a peletek

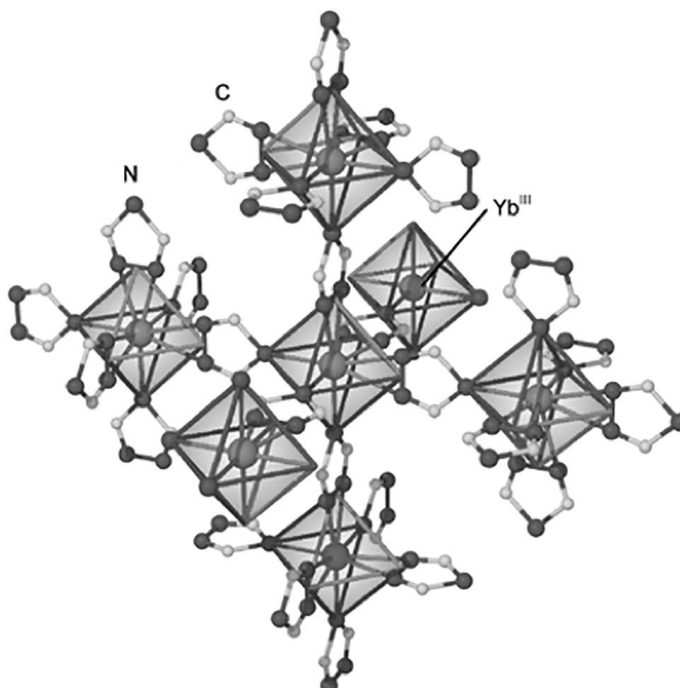


Obrázek 19: Zeolit vyrobený 3D tiskem [64]

Nejnovější a také nejslibnější skupinou adsorbentů jsou kovové organické struktury (Metal Organic Framework - MOF) [53] [16] [42]. Ty jsou zatím ve fázi testování adsorpčních vlastností a jejich širší nasazení lze očekávat v průběhu několika let. Jedná se zejména o převedení technologie výroby těchto materiálů z laboratorního prostředí do průmyslového měřítka. V současné době je jejich výroba příliš nákladná, a proto se při výzkumu nových struktur také zohledňuje možnost masové výroby. Ukázka snímku materiálu z mikroskopu je na obrázku 20 a krystalická struktura je na obrázku 21.



Obrázek 20: Snímek adsorbentu MOF z mikroskopu [53]



Obrázek 21: Struktura MOF [17]

Souhrnný přehled o třech jmenovaných skupinách adsorbentů je v tabulce 4.5. Přehled základních vlastností jednotlivých materiálů je uveden v tabulce 5 pro aktivní uhlí, v tabulce 6 pro zeolity a v tabulce 7 pro MOF. Tabulky byly převzaty z přehledového článku Ben-Mansoura a spol. [5].

Tabulka 4: Souhrn vlastností adsorbentů.

| Specifikace | Zeolity | Aktivní uhlí | MOF |
|----------------------------------|---|---|--|
| Aplikace | produkce H_2 | vysokotlaká adsorpce CO_2 ze spalin | zachytávání CO_2 |
| Selektivita CO_2/N_2 | nízká | střední pro CO_2 nad N_2 | vysoká |
| Energetická náročnost regenerace | výrazná | při nižších teplotách než pro zeolity, méně energeticky náročnější než u MOF | málo náročná ale limitována nižšími teplotami |
| Kapacita | střední | nižší než u zeolitů pro nízké tlaky a vyšší pro vysoké tlaky | vysoká |
| Stabilita ve vlhkém prostředí | snížená kapacita | nehraje roli | nestabilní |
| Cena | velmi nízká | úměrná | vysoká |
| Výhody | velké mikropóry a mezopóry, střední adsorpce CO_2 při normálních podmínkách | vysoká vodivost, velmi tepelně a chemicky stabilní, lehký, s velkými specifickým povrchem, malá energetická náročnost | možnosti ovlivnění velikosti pórů, velký specifický povrch |
| Nevýhody | adsorpce vlhkosti (nízká adsorpce CO_2), energeticky náročné | horší adsorpční vlastnosti v porovnání se zeolity a MOF | zatím ekonomicky nevýhodný, náročná a komplikovaná příprava, citlivý na vlhkost, nepoužitelný pro vysoké teploty (zničení struktury) |

Tabulka 5: Parametry aktivního uhlí

| Adsorbent | Teplota (°C) | Tlak (kPa) | Kapacita CO ₂ (mol/kg) | Povrch BET (m ² /g) | Selektivita CO ₂ /N ₂ | Reference |
|-------------------------|--------------|------------|-----------------------------------|--------------------------------|---|---------------------------------|
| Aktivní uhlí | | | | | | |
| NCLK3 | 25 | 120 | 3.5 | - | 30 (při 130 kPa, 50 C) | González a spol. [21] |
| NCHA29 | 25 | 120 | 2.3 | - | 20 (při 130 kPa, 50 C) | González a spol. [21] |
| NaSB31 | 25 | 4000 | 27 | 3024 | - | Marco-Lozar a spol. [41] |
| KL31 | 25 | 4000 | 22 | 2540 | - | Marco-Lozar a spol. [41] |
| KA21 | 25 | 4000 | 17.5 | 2156 | - | Marco-Lozar a spol. [41] |
| NORIT R2030CO2 | 30 | 120 | 2.4 | 942 | 7 | Plaza a spol. [50] |
| Carbon fiber composites | 25 | 101.3 | 3.1 | 490.6 | - | Thiruvengkatachari a spol. [65] |
| Olive stones | 50 | 120 | 0.61 | 1113 | 18 | González a spol. [22] |
| Almond shells | 50 | 120 | 0.58 | 822 | 20 | González a spol. [22] |
| No1KCl-a-600 | 25 | 120 | 2.03 | 1091 | 2.54 (oproti CH ₄) | Gil a spol. [18] |
| No1KCl-a-1000 | 25 | 120 | 1.91 | 804 | 2.69 (oproti CH ₄) | Gil a spol. [18] |
| No2OS-1000 | 25 | 120 | 1.83 | 1233 | 2.26 (oproti CH ₄) | Gil a spol. [18] |
| Cu/Zn-16% AC | 30 | 100 | 1.98 | 730.53 | - | Hosseini a spol. [28] |
| Cu/Zn-20% AC | 30 | 100 | 2.26 | 599.41 | - | Hosseini a spol. [28] |
| Cu-16% AC | 30 | 100 | 1.99 | 645.21 | - | Hosseini a spol. [28] |

Tabulka 6: Parametry zeolitů

| Adsorbent | Teplota (°C) | Tlak (kPa) | Kapacita CO₂ (mol/kg) | Povrch BET (m²/g) | Selekti -vita CO₂/N₂ | Reference |
|------------------|-------------------------|-----------------------|---|---|---|---------------------|
| Zeolity | | | | | | |
| Zeolite 13X | 50 | 100 | 3 | 585.5 | - | Dantas a spol. [12] |
| Zeolite 13X-APG | 30 | 100 | 4.3 | - | - | Wang a spol. [70] |
| Zeolite A5 | 30 | 100 | 3 | 499 | - | Wang a spol. [70] |
| LEZ -13X | 50 | 101.3 | 4.6 | 12.7 | - | Cho a spol. [10] |
| LEZ -A5 | 50 | 101.3 | 5.2 | 16.8 | - | Cho a spol. [10] |
| ZSM - 5 | 25 | 120 | 0.7 | - | 4.6 | Hefti a spol. [27] |
| Zeolite 13X | 25 | 120 | 4.5 | - | 28 | Hefti a spol. [27] |

Tabulka 7: Parametry MOFů

| Adsorbent | Teplota (°C) | Tlak (kPa) | Kapacita CO ₂ (mol/kg) | Povrch BET (m ² /g) | Selekti-vita CO ₂ /N ₂ | Reference |
|-----------------------------------|--------------|------------|-----------------------------------|--------------------------------|--|-------------------------|
| MOF | | | | | | |
| HKUST-1 | 30 | 1000 | 8.07 | 1326 | - | Ye a spol. [73] |
| MIL-101(Cr) | 30 | 1000 | 7.19 | 2549 | - | Ye a spol. [73] |
| Zn ₂ (hfpbb) 2(ted) | 25 | 101.3 | 0.4545 | - | 40 | Xu a spol. [72] |
| CPM-5 | 0-25-40 | 105 | 3-2.3-1 | - | 14.2 (pri 0 C) - 16.1 | Sabouni a spol. [57] |
| MOF-177 | 40 | 100 | 0.65 | 4690 | 3 | Mason a spol. [42] |
| Mg ₂ -MOF-74 | 40 | 100 | 7.5 | 1800 | 63 | Mason a spol. [42] |
| IRMOF-1 | 25 | 3500 | 11.1 | 2833 | - | Millward a spol. [45] |
| IRMOF-3 | 25 | 3500 | 10.3 | 2160 | - | Millward a spol. [45] |
| IRMOF-6 | 25 | 3500 | 10.5 | 2516 | - | Millward a spol. [45] |
| IRMOF-11 | 25 | 3500 | 8.9 | 2096 | - | Millward a spol. [45] |
| HKUST-1 | 25 | 3500 | 7.3 | 1781 | - | Millward a spol. [45] |
| Zn-MOF-74 | 25 | 3500 | 7.1 | 816 | - | Millward a spol. [45] |
| MOF-505 | 25 | 3500 | 0.70 | 1547 | - | Millward a spol. [45] |
| Cu-TDPAT | 25 | 100 | 0.59 | 1938 | - | Li a spol. [37] |
| Na-rhoZMOF | 25 | 100 | 6.2 | - | 440 | Nalaparaju a spol. [48] |
| Mg-rhoZMOF | 25 | 100 | 8 | - | 680 | Nalaparaju a spol. [48] |
| Al-rhoZMOF | 25 | 100 | 8 | - | 590 | Nalaparaju a spol. [48] |
| MIL-53(Al) | 30 | 1000 | 5 | - | 5.5 | Nalaparaju a spol. [9] |
| MIL-100(Fe) | 30 | 101.3 | 0.67 | 1894 | 4.6 | Xian a spol. [71] |
| MIL-101(Cr) | 30 | 101.3 | 1.05 | 3360 | 5.5 | Xian a spol. [71] |

4.6 Způsoby regenerace adsorpčních vlastností materiálu

Způsoby uvolňování CO_2 lze odvodit ze stavové rovnice adsorpce. Adsorpční kapacita materiálu závisí především na teplotě a tlaku. Změnou těchto parametrů docílíme změnu maximálního množství, které je schopen materiál adsorbovat. Lze tedy snížením tlaku nebo zvýšením teploty uvolnit z materiálu (adsorbentu) naadsorbovaný plyn případně jinou látku. Tento druh regenerace je ale možný pouze v případě, že se jedná o fyzikální adsorpci. U adsorpce chemického původu jsou vazby mnohem silnější a často je regenerace adsorbentu nemožná.

První způsob regenerace se uskutečňuje pomocí změny tlaku. Tento způsob je označován jako Pressure Swing Adsorption (PSA) [25]. V tomto případě je snížení adsorpční kapacity docíleno snížením tlaku v systému s adsorbentem. V případě, že je dosaženo prakticky nulové hodnoty tlaku, dojde k uvolnění veškerého adsorbátu z adsorbentu. Tento způsob je označován jako Vacuum Swing Adsorption (VSA) [26].

Druhý způsob regenerace je dosažen pomocí změny teploty a bývá označován jako Temperature Swing Adsorption (TSA) [66], [58]. Zvýšením teploty adsorbentu totiž klesá jeho maximální adsorpční kapacita a dojde tedy k uvolnění přebytečného plynu z adsorbentu. V poslední době se hojně využívá dalšího způsobu označovaného jako Electric Swing Adsorption (ESA) [36] [54] [23]. Tento způsob je založen na Joulově jevu, kdy dochází k zahřívání adsorbentu díky jeho zapojení ke zdroji elektrického napětí. Jde tedy o variantu TSA cyklu. Regenerace adsorbentu pomocí ESA se využívá zejména pro adsorbenty ve formě monolitu. Může se jednat o monolity vyrobené extrudováním, případně technologií 3D tisku. U adsorbentů ve formě prášku či pelet je tento způsob regenerace prakticky nemožný.

5 Měření adsorpce na aktivním uhlí

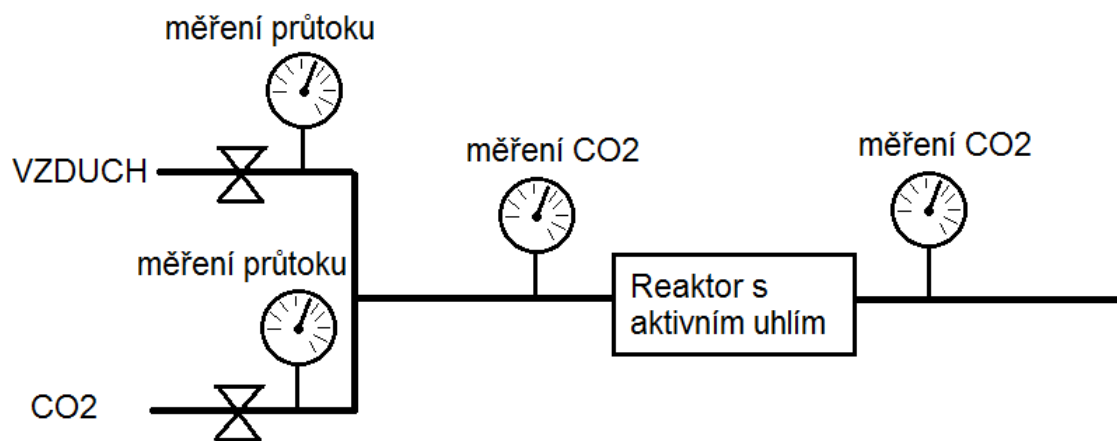
Tato kapitola se zabývá sestavením experimentu pro měření adsorpce CO_2 na aktivním uhlí. Aktivní uhlí bylo vybráno z důvodu jeho bezztrátové regenerace, dostupnosti a nízké pořizovací ceně. Aktivní uhlí jsem použil ve formě pelet. Pro regeneraci aktivního uhlí byl zvolen princip TSA, tedy regenerace materiálu změnou teploty adsorbentu. Změnu teploty můžeme docílit jednak změnou teploty směsi, která bude proudit aktivním uhlím, případně aktivní uhlí vyhřívat kontaktně. Kontaktně vyhřívat aktivní uhlí by se dalo pomocí topných spirál či patron. Důvod volby principu TSA je mnohem menší náročnost na zařízení v porovnání s PSA. U principu PSA je totiž potřeba zařízení na změnu tlaku. V případě použití principu TSA ke snížení CO_2 z okolního vzduchu ve vnitřních prostorách by byla implementace zařízení mnohem snazší, a také by nebylo tak hlučné.

5.1 Zařízení pro měření adsorpce

Pro měření adsorpce CO_2 pomocí smyčky TSA bylo potřeba sestavit jednoduché zařízení. Požadavky na toto zařízení byly:

- regulace teploty aktivního uhlí
- regulace množství přiváděného vzduchu
- regulace množství CO_2 v přiváděném vzduchu.
- měření vstupní a výstupní koncentrace CO_2

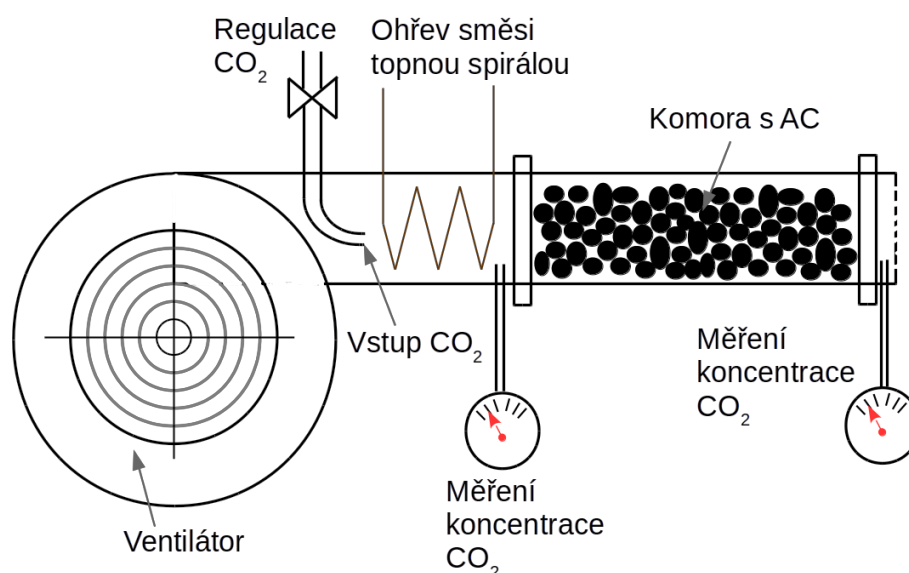
Zjednodušené schéma zařízení je na obrázku 5.1. V rámci této práce bylo postupně navrženo a vyhotoveno několik verzí zařízení a to z důvodu postupné eliminace nedokonalostí jednotlivých verzí zařízení.



Obrázek 22: Schéma zařízení pro měření adsorpce CO_2 na aktivním uhlí.

5.1.1 První verze

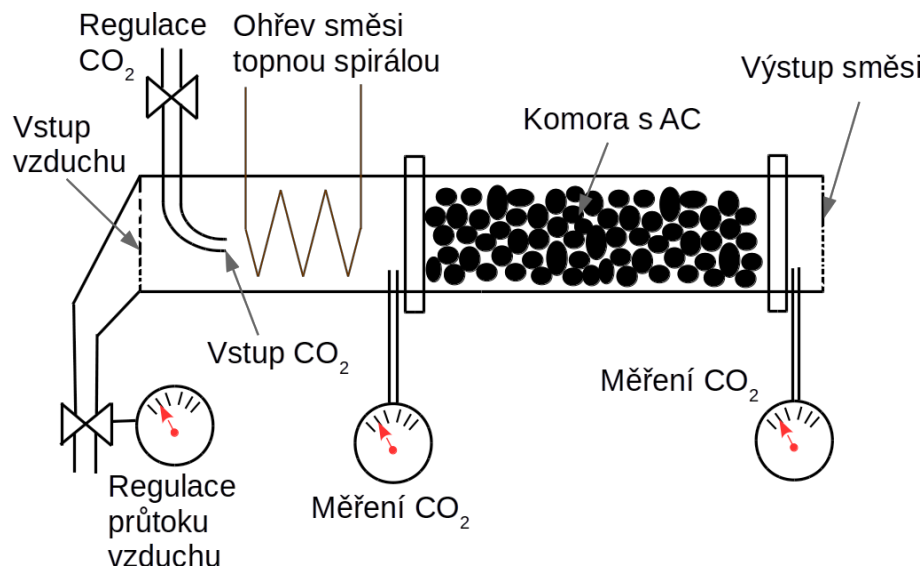
První verze zařízení se skládala z komory s aktivním uhlím (AC) a ventilátoru, který přiváděl vzduch do komory. Mezi ventilátorem a komorou byl dodatečný vstup CO_2 , ten sloužil ke zvýšení koncentrace CO_2 v přiváděném vzduchu. Hodnota koncentrace CO_2 byla měřena senzory před a za adsorpční komorou. Data ze senzorů pro měření koncentrace CO_2 byla ukládána pomocí softwaru GasLab. Zvýšení teploty aktivního uhlí bylo prováděno vzduchem, který proudil do komory. Ten byl ohříván za pomoci topné spirály umístěné v prostoru mezi ventilátorem a komorou. V této verzi se objevilo hned několik nedostatků. Tím nejzásadnějším nedostatkem byla omezená regulace průtoku vzduchu komorou. Regulace byla prováděna na ventilátoru pomocí změny otáček. Regulace byla velmi citlivá a bylo prakticky nemožné opakovat měření se stejným průtokem. Průtok se měnil i v závislosti na množství aktivního uhlí v komoře. Dalším nedostatkem byl ohřev aktivního uhlí pomocí přiváděného vzduchu. Uhlí se prohřívalo postupně od místa, kde vstupoval vzduch do komory až k místu, kde z ní vystupoval. Bylo prakticky nemožné docílit rovnoměrné teploty v celé objemu aktivního uhlí. Schéma zařízení je na obrázku 23.



Obrázek 23: Model první verze zařízení pro měření adsorpce.

5.1.2 Druhá verze

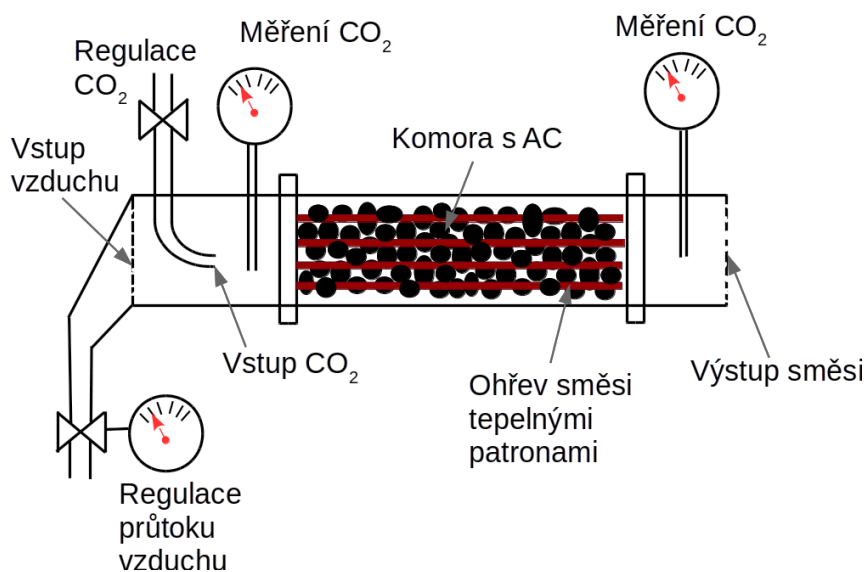
Na základě popsanych nedostatků byla sestavena další verze. Ta se od první varianty lišila zejména v přívodu vzduchu. V tomto případě byl ventilátor nahrazen přívodem vzduchu z tlakové nádoby. Schéma zařízení je na obrázku 24. Vzduch do komory vstupoval čtyřmi otvory a vystupoval jedním velkým otvorem na druhé straně komory. Senzor pro měření vstupní koncentrace CO_2 byl umístěn za směšovačem vzduchu a CO_2 a zároveň před rozdělovačem proudu. Výstupní koncentrace CO_2 byla měřena pomocí kontinuálního odsávání směsi na výstupu. Odsávání bylo provedeno pomocí malé vakuové pumpy. Data ze senzorů byla zpracovávána stejně jako v prvním případě pomocí softwaru GasLab. Průtok vzduchu byl regulován rotametrem umístěným před směšovačem vzduchu a CO_2 .



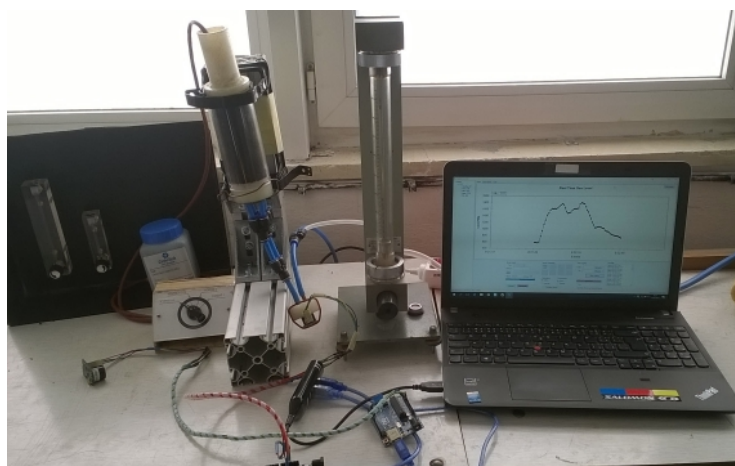
Obrázek 24: Model druhého zařízení pro měření adsorpce.

5.1.3 Třetí verze

U třetí verze zařízení nebyl již ohříván přiváděný vzduch, ale bylo zahříváno aktivní uhlí. Zahřívání bylo provedeno pomocí topných patron umístěných v prostoru s aktivním uhlím. Ochlazení aktivního uhlí bylo provedeno vzduchem, který vstupoval do komory, při současném vypnutí topných patron. V tomto případě se zlepšilo prohřívání aktivního uhlí a nedocházelo k tak velkým rozdílům teplot v uhlí jako v předchozím případě. Problém byl s chlazením aktivního uhlí. Zde bylo opět těžké dosáhnout rovnoměrné teploty v celém objemu a to v důsledku toho jak vzduch vstupoval do komory na jedné straně a vystupoval na straně druhé. Nepomohlo ani přidání měděných trubiček do komory, kterými proudil přiváděný vzduch. Ty měly sloužit k dosažení rovnoměrnějšího ochlazování aktivního uhlí. Rozdíl teplot aktivního uhlí v komoře nebyl již tak velký, ale stále výrazně ovlivňoval samotné měření. Ukázka z měření na třetí verzi zařízení je zobrazena na obrázku 26.



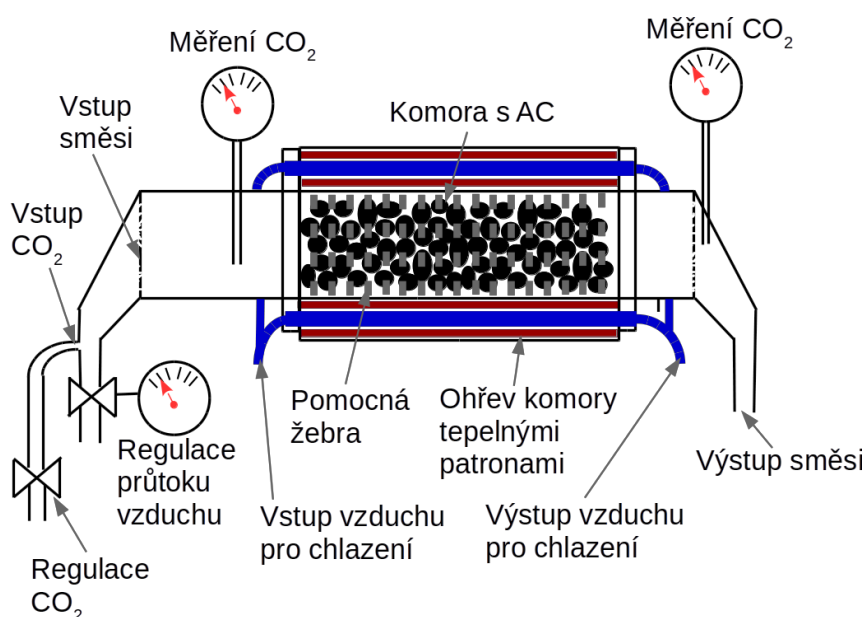
Obrázek 25: Model třetí verze zařízení pro měření adsorpce.



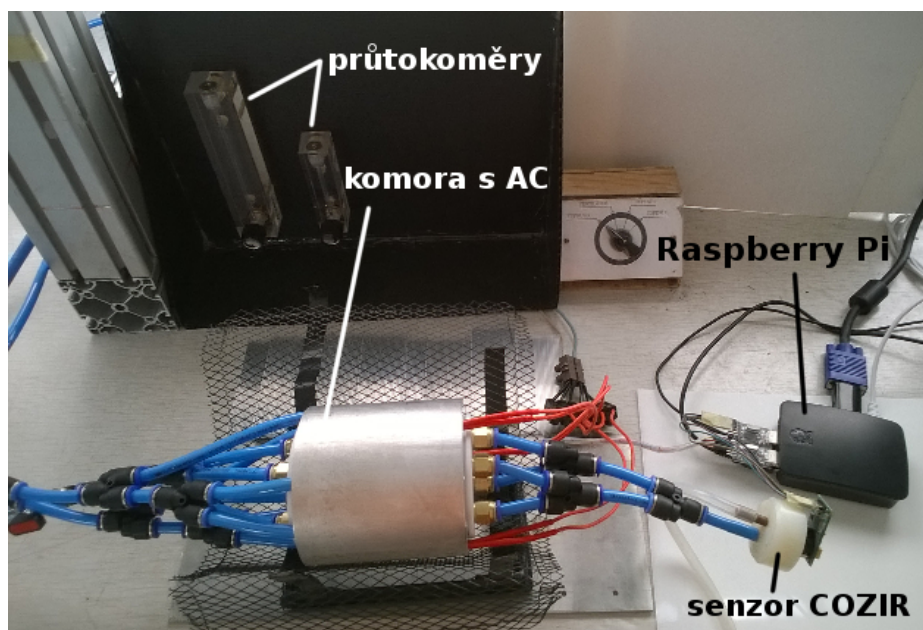
Obrázek 26: Ukázka z měření adsorpce na aktivním uhlí pro třetí verzi zařízení.

5.1.4 Čtvrtá verze

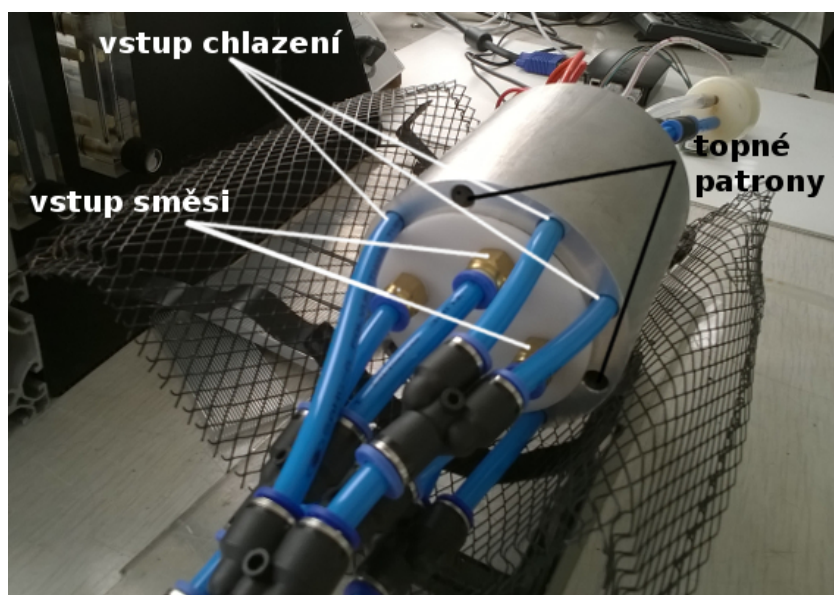
Čtvrtá verze zařízení se od předchozího lišila v několika ohledech. Komora s adsorbentem byla vyrobena z hliníku a plastových víček. Vnitřní průměr komory byl 78 mm a délka komory 100 mm. Do komory se vešlo 150 g aktivního uhlí. Topné patrony byly umístěny do pouzdra komory. Chlazení adsorbentu bylo provedeno jak pomocí přívodního vzduchu, tak také pouzdem komory. V pouzdře komory se kromě otvorů pro topné patrony nacházel i systém kanálek pro přívod vzduchu, který sloužil k ochlazení komory na požadovanou teplotu. Touto úpravou se docílilo rychlejšího ochlazení adsorbentu. Zároveň bylo dosaženo rovnoměrné teploty ve směru proudu vzduchu. Bylo ale potřeba zlepšit i přenos tepla ve směru kolmém na proud vzduchu. Tak aby se teplota ve středu tolik nelišila od teploty u stěny komory. Pro zlepšení přenosu tepla byly do komory umístěny hliníkové vzpěry, které měly za cíl zvětšit teplosměnnou plochu. Touto úpravou bylo dosaženo rozdílu teplot v komoře do 2 °C. Schéma zařízení je na obrázku 27. Boční a čelní pohled na komoru je na obrázku 28 a 29.



Obrázek 27: Čtvrtá verze zařízení pro měření adsorpce CO₂.



Obrázek 28: Boční pohled na komoru s aktivním uhlím.



Obrázek 29: Čelní pohled na komoru s aktivním uhlím.

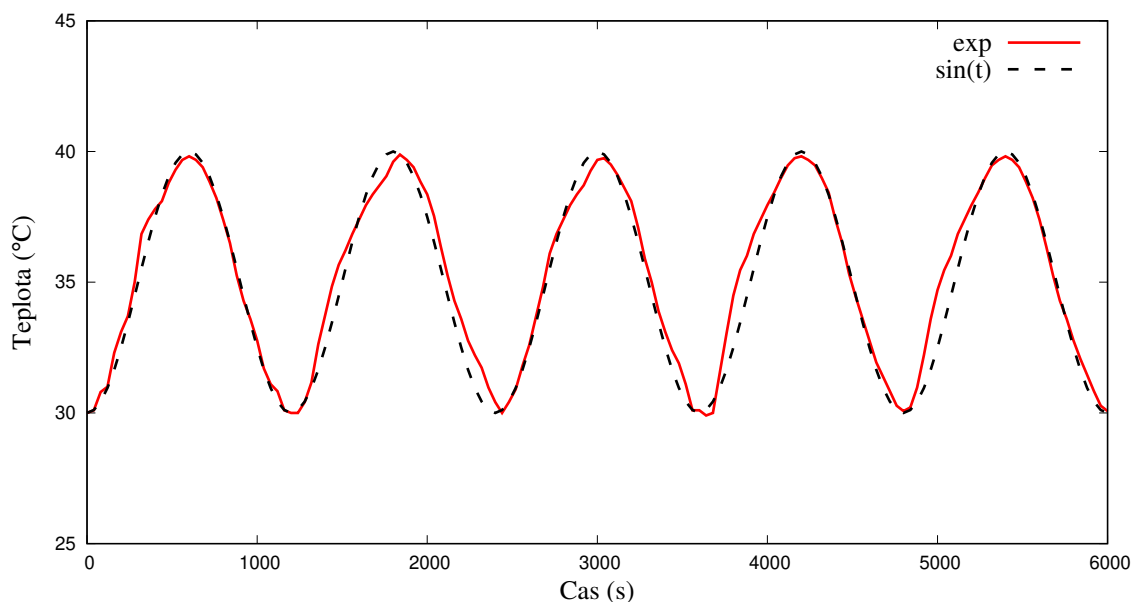
Další velká změna byla v podobě výstupu vzduchu z komory. Zde již nebyl použit jeden velký otvor, kterým odcházel vzduch z komory, nýbrž se zde stejně jako na vstupu nacházely čtyři otvory. Z těchto čtyř otvorů byl pomocí hadiček a spojek opět vytvořen jeden výstup. Před komorou s adsorbentem a za ní byl umístěn Cozír senzor pro měření koncentrace CO_2 . O zobrazení a záznam dat z Cozír senzorů se staral mini počítač Raspberry PI model 3. Senzor komunikoval s Raspberry pomocí UART rozhraní. Data ze senzoru byla zpracovávána jednoduchým skriptem, který zabezpečoval jejich archivaci a zobrazení na displej. Tento kód je součástí přílohy. Později byl senzor Cozír nahrazen senzorem

K30-FR, který byl přesnější než senzor Cozir. Údaje o senzoru jsou uvedeny v tabulce 8. Náhrada senzoru nebyla z důvodu jeho přesnosti, ale kvůli chybovosti při měření. Senzor byl citlivý na kolísání napětí, ke kterému docházelo při manipulaci se senzorem. V případě že došlo u senzoru k poklesu vstupního napětí, bylo ho potřeba znovu zkalibrovat.

Tabulka 8: Parametry senzoru K30-FR pro měření koncentrace CO₂

| | |
|---|---------------------------|
| Typ senzoru | K30-FR 1% CO ₂ |
| Výrobce | CO2Meter |
| Způsob měření koncentrace CO ₂ | NDIR |
| Rozsah měření | 0-10 000 ppm |
| Warm-up time | < 1 min |
| Podmínky měření | teplota 0-50 °C |
| Podmínky měření | vlhkost 0-95 % |
| Podmínky měření | tlak 0,95 - 5 bar |
| Přesnost | ±5 ppm +/- 1 % z čtení |
| Frekvence | 2 Hz |
| Napájení | 5 - 14 V |
| Spotřeba energie | 7 mW |

Důležitým prvkem zařízení bylo vyhřívání komory. Vyhřívání bylo řízeno 8 bitovým počítačem Arduino MEGA. Na ten byly napojeny relé, které se staraly o spínání topných patron a také řídily ventil přívodu vzduchu, který komoru chladil. Program, který řídil vyhřívání a topení vycházel z programu pro PID regulaci a na základě průběhu teploty během experimentu byl postupně odladěn pro docílení periodického průběhu teploty na výstupu. Porovnání průběhu získané z experimentu se sinusovým průběhem je na obrázku 30.



Obrázek 30: Porovnání naměřeného průběhu teploty s teoretickým průběhem.

Současně Arduino zaznamenávalo hodnoty teploty v několika místech v komoře a také výstupní teplotu vzduchu, který komoru chladil. Teplotní pole získané z experimentu bylo dále použito pro potřeby numerické simulace. Údaje o použitém senzoru pro měření teploty jsou v tabulce 9.

Tabulka 9: Parametry termistoru pro měření teploty

| | |
|--------------------|-------------------|
| Typ senzoru | NTC termistor 10K |
| Rozsah měření | -20 až 105 °C |
| Odpor | 10K +/- 5% |
| Referenční teplota | 25 °C |
| B-konstanta | 3950K +/- 1 % |
| Napájení | 3,3 V |

Na závěr je potřeba zmínit, že bylo snahou mít zařízení co nejmenší, ale zároveň docílit opakovatelnosti měření. Předkládal jsem, že zmenšením množství aktivního uhlí se bude dát docílit rychlejší změny jeho teploty a celkově tak zkrátit čas ohřevu a chlazení u TSA smyčky. Pokusy o zmenšení zařízení nevedly ke zdárnému konci a to z důvodu nemožnosti přesně nastavit průtok směsi. Nastavení požadovaného průtoku CO₂ (koncentrace CO₂ v směsi) bylo velice citlivé a bylo prakticky nemožné nastavit požadovanou vstupní koncentraci CO₂. Škrťící ventil, který reguloval průtok nebyl dostatečně přesný pro tak malé průtoky.

5.2 Průběh měření

Samotné měření jsem provedl v několika krocích. Prvním krokem bylo zvážení množství použitého aktivního uhlí. Aktivní uhlí bylo pětkrát zváženo a byla brána v potaz průměrná hmotnost. Dále bylo potřeba zkalibrovat senzory pro měření koncentrace CO_2 . Postup kalibrace těchto senzorů je popsán níže v podkapitole věnujícím se kalibraci senzorů. Kalibrace byla prováděna vždy před každou sérií měření.

Další krok spočíval v nastavení hodnoty vstupní koncentrace CO_2 . Nastavení bylo provedeno pomocí dvou rotametrů, na kterých byly nastaveny požadované průtoky. Kontrola nastaveného množství byla provedena pomocí senzoru na měření koncentrace CO_2 . Směs plynu v tomto případě nešla do komory s aktivním uhlím, ale ústila do volného prostředí. Po nastavení průtoku došlo k přesměrování směsi do komory a bylo zapnuto ukládání hodnot ze senzorů. Po několik naměřených seriích nebyl již používán průtokoměr pro nastavení koncentrace CO_2 , ale byla brána v potaz pouze hodnota ze senzoru pro měření koncentrace CO_2 u vstupu do komory a také již nebylo manipulováno s vstupem směsi do komory. Po zaplnění aktivního uhlí bylo zapnuto ohřívání komory pro opětovné uvolnění naadsorbovaného CO_2 . Po uvolnění naadsorbovaného množství bylo zapnuto chlazení komory.

U každé série nebyla brána v potaz data z prvního měření z důvodu manipulace s vstupem směsi do komory a neznámé hodnoty naadsorbovaného množství CO_2 v aktivním uhlí. Série měření se sestávala z minimálně pěti měření.

V tabulce 10 jsou uvedeny hlavní parametry při měření. Původním záměrem bylo proměřit pracovní smyčku s teplotní diferencí až $dT=50^\circ\text{C}$, ale vzhledem k limitům zařízení byl nakonec zvolen maximální rozdíl teplot $dT=20^\circ\text{C}$. U vyššího dT docházelo k výrazným rozdílům teploty uvnitř komory a výsledky z experimentu tak byly zatíženy obrovskou chybou. Jedna z možností jak zamezit výrazným rozdílům je prodloužením času jedné periody smyčky. Tímto prodloužením by docházelo k rovnoměrnějšímu prostupu tepla od topných spirál přes žebra až k aktivnímu uhlí. Při testování ale bylo potřeba prodloužit periodu smyčky minimálně na dvojnásobek oproti původní a i tak nebylo dosaženo dobrého výsledku týkající se rozložení teploty v komoře.

Tabulka 10: Parametry nastaveného experimentu

| | |
|--------------------|---------------|
| Množství AC | 150 g |
| Průtok | 1,5 l/min |
| Spodní teplota TSA | 30 °C |
| Teplotní diference | 10, 15, 20 °C |
| Cas zahřívání | 10 min |
| Cas chlazení | 10 min |
| Perioda TSA | 20 min |

5.3 Kalibrace senzorů

Pro zajištění přesného měření byly senzory pro měření koncentrace CO_2 kalibrovány před každou sérií měření. Senzor Cozir umožňuje dva druhy kalibrace, první z nich je kalibrace na danou hodnotu koncentrace CO_2 a druhý je kalibrace na nulovou hodnotu CO_2 .

První způsob kalibrace byl proveden pomocí přesného nastavení koncentrace CO_2 na vstupu do senzoru. Toto nastavení bylo provedeno pomocí samostatného nastavení průtoku vzduchu a průtoku CO_2 . Tímto způsobem se do kalibrace vnášela chyba a to vzhledem k neznámé koncentraci CO_2 ve vzduchu v tlakové nádobě. Tato nepřesnost byla částečně eliminována pomocí vysoké koncentrace CO_2 směsi (25000 ppm). Uvažováním koncentrace CO_2 v nádobě maximálně 800 ppm byla teoretická odchylka výsledné koncentrace kolem 3,2 %.

Druhý způsob kalibrace na nulovou koncentraci CO_2 byl proveden pomocí proplachu senzoru čistým dusíkem. Pro zajištění co největší přesnosti byl zvolen dusík čistoty 5.0 (čistota plynu 99,999 %). Tento způsob má několik výhod oproti předchozímu způsobu. Hlavní výhoda je nezávislost na nastavení průtoku plynu do senzoru a dále eliminace vlivu neznámé koncentrace CO_2 v okolí. Tento způsob kalibrace byl uplatněn pro všechna finální měření pro tuto práci.



Obrázek 31: Ukázka z kalibrace senzoru.

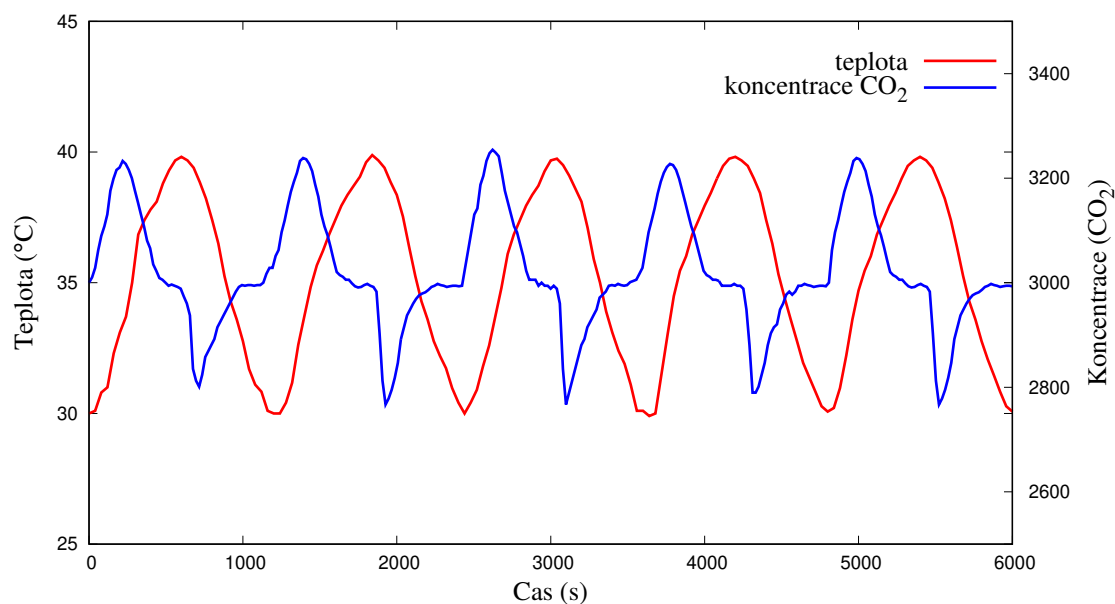
Kromě senzorů na CO_2 bylo potřeba kalibrovat i senzory pro měření teploty. Ty byly kalibrovány pomocí dalšího přístroje, který byl zvolen jako etalon. Kalibrace byla provedena na několika hodnotách teploty pro zajištění co největší přesnosti měření.

5.4 Výsledky z měření

V této podkapitole jsou uvedeny výsledky ze třech sérií experimentu, u kterého se lišil rozdíl teplot. Jak již bylo zmíněno v předešlé kapitole, tak první perioda smyčky byla odebrána z výsledků. Celkově tedy bylo naměřeno 6 period pracovní smyčky TSA pro každou teplotní diferenci.

5.4.1 TSA smyčka s $dT=10\text{ }^{\circ}\text{C}$

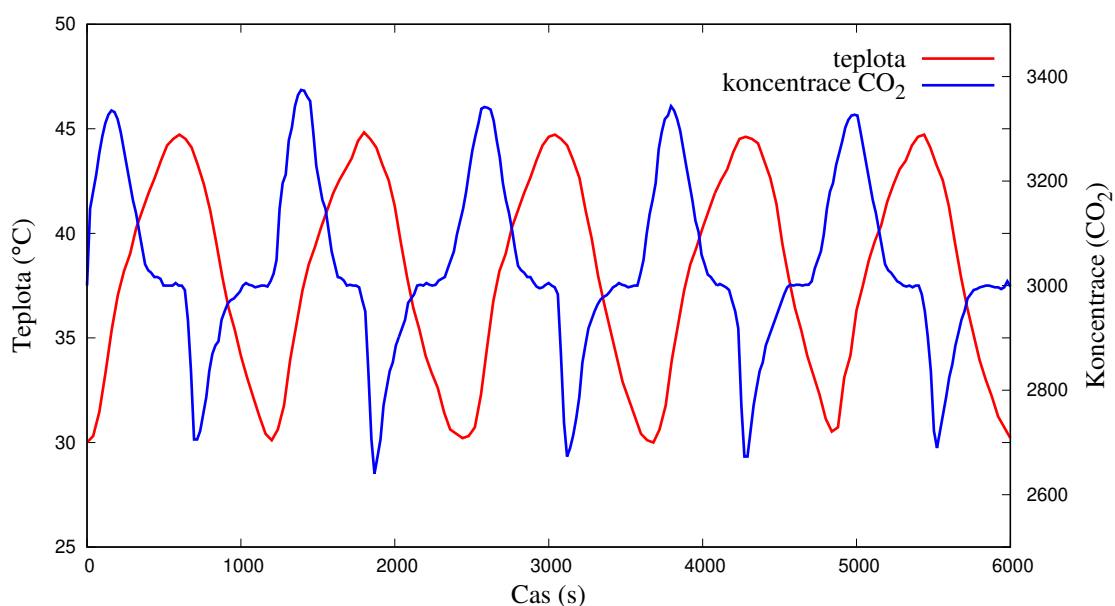
V tomto měření byla spodní teplota $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a horní teplota byla $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na obrázku 32 je průběh teploty a výstupní koncentrace CO_2 během 5 period pracovní smyčky. K drobným odchylkám docházelo v místě konce periody, respektive začátku nové. Odchylna v průběhu je z důvodu, že regulace teploty byla nastavena pro kopírování sinusového profilu a ne pro dodržení stejného výkonového cyklu. Můžeme si povšimnout, že odchylky v průběhu teploty během jednotlivých smyček se promítly do výstupní koncentrace. Liší se zejména minimální hodnota koncentrace. Závislost výstupní koncentrace CO_2 na teplotě vychází v souladu s teoretickými poznatky. Tyto poznatky jsou v kapitole týkající se numerické simulace. Maximum výstupní koncentrace CO_2 odpovídá inflexnímu bodu teplotní křivky. V oblasti maximální a minimální teploty během smyčky je výstupní koncentrace CO_2 shodná s vstupní koncentrací. To odpovídá tomu, že aktivní uhlí je v těchto bodech zaplněno na maximální kapacitu.



Obrázek 32: Průběh teploty a výstupní koncentrace CO_2 během pracovní smyčky pro $dT=10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.4.2 TSA smyčka s $dT=15\text{ }^{\circ}\text{C}$

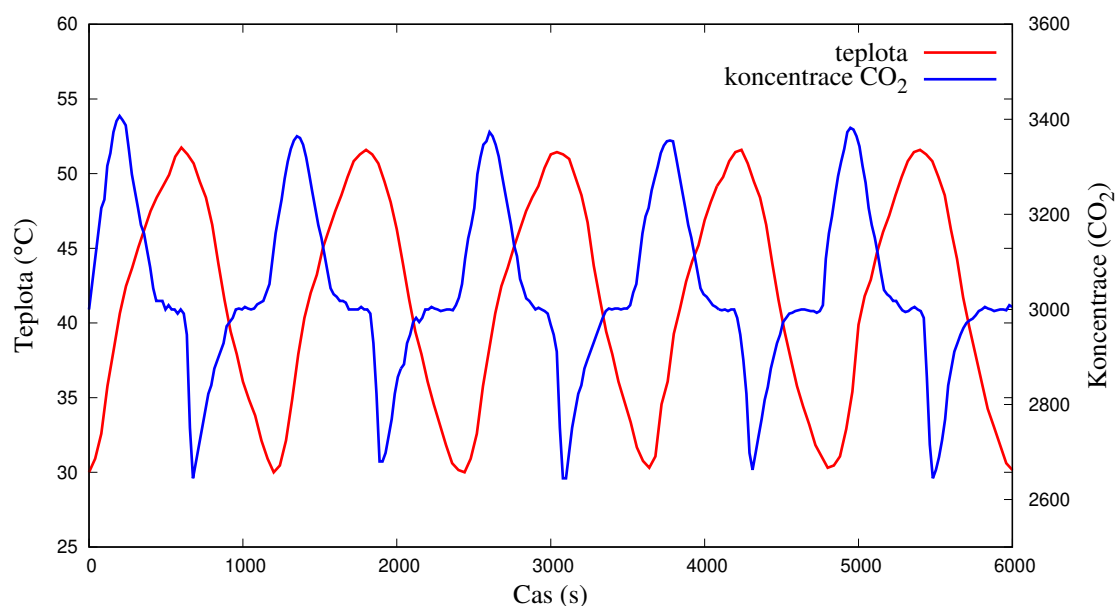
Spodní teplota byla $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a horní teplota byla $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při pohledu na získaný průběh si můžeme povšimnout strmějšího růstu teploty v první části zahřívání pro všechny periody TSA smyčky. Pro nižší teplotní diferenci nebyl pozorován takový rozdíl. Tato odchylka bude mít jistě vliv na výstupní koncentraci CO_2 . Graf teploty výstupní koncentrace CO_2 je na obrázku 33. Strmější růst teploty měl za následek také strmější růst koncentrace CO_2 . Zajímavé je, že průběh výstupní koncentrace má vcelku hladký průběh, co se týče tvaru křivky, až na oblast kolem hodnoty 3000 ppm , která odpovídá vstupní koncentraci CO_2 . V této oblasti jsou vidět drobné fluktuace. Můj předpoklad je, že se jedná o fluktuace vzniklé při regulaci teploty v komoře. Tyto fluktuace nejsou v průbězích teploty patrné z důvodu nízké citlivosti teplotního čidla. Mnohem menší fluktuace výstupní koncentrace CO_2 jsou rozeznatelné i pro teplotní diferenci $dT=10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Předpokládám, že velikost těchto fluktuací bude záviset právě na teplotní diferenci smyčky a zejména pak na gradient teploty. Čím vyšší bude gradient teploty, tím větší budou fluktuace výstupní koncentrace CO_2 .



Obrázek 33: Průběh teploty a výstupní koncentrace CO_2 během pracovní smyčky pro $dT=15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.4.3 TSA smyčka s $dT=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

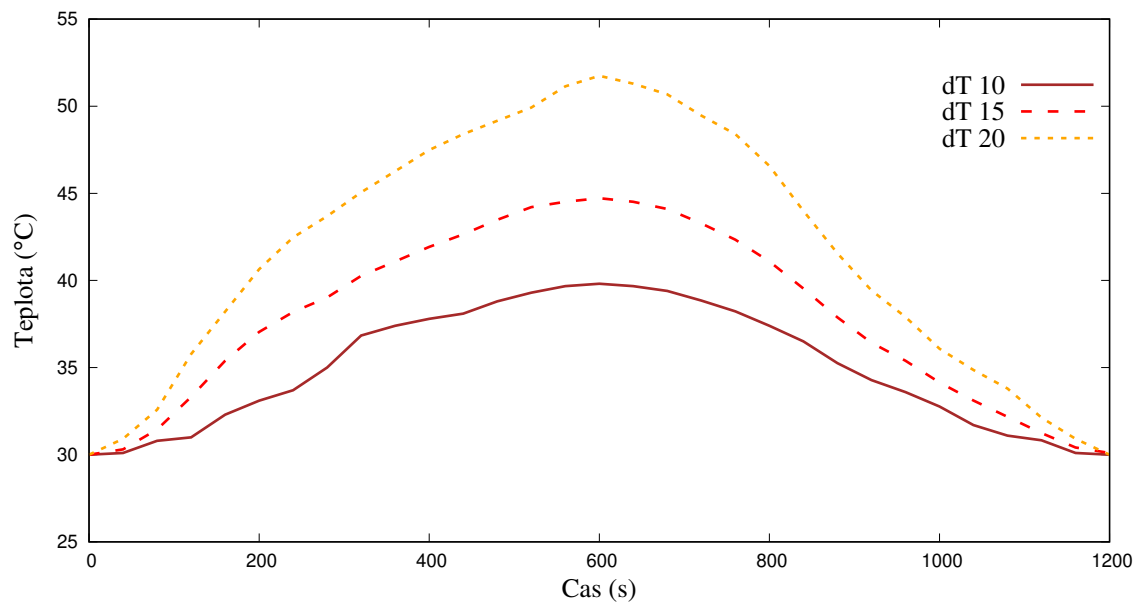
V posledním testovaném případě měla spodní teplota hodnotu $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a horní teplota byla $52\text{ }^{\circ}\text{C}$. Důvodem pro zvolení hodnoty $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ bylo že pro tuto hodnotu byl čas zahřívání a chlazení prakticky stejný pro daný průtok. Při snaze docílit horní teploty $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ se nikdy nepodařilo zopakovat stejný průběh pro více smyček. Snažil jsem se tento nedostatek odstranit úpravou programu pro regulaci teploty, ale nakonec jsem se spokojil s horní teplotou $52\text{ }^{\circ}\text{C}$. Program regulace při úpravě na horní teplotu $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ obsahoval příliš mnoho korekčních konstant, které byly závislé na nastavení horní teploty. A to byl důvod proč jsem nakonec zvolil horní teplotu smyčky $52\text{ }^{\circ}\text{C}$. Průběh teploty a koncentrace CO_2 na výstupu z komory je na obrázku 34. Stejně jako v předchozích případech jsou zde patrné drobné fluktuace kolem hodnoty 3000 ppm koncentrace CO_2 . Vzhledem k tomu, že jsou vidět podobné tvary těchto fluktuací jako v předchozích případech, tak to do jisté míry potvrzuje fakt, že se jedná o výkyvy teploty při regulaci. Programové nastavení regulace bylo pro všechny případy stejné.



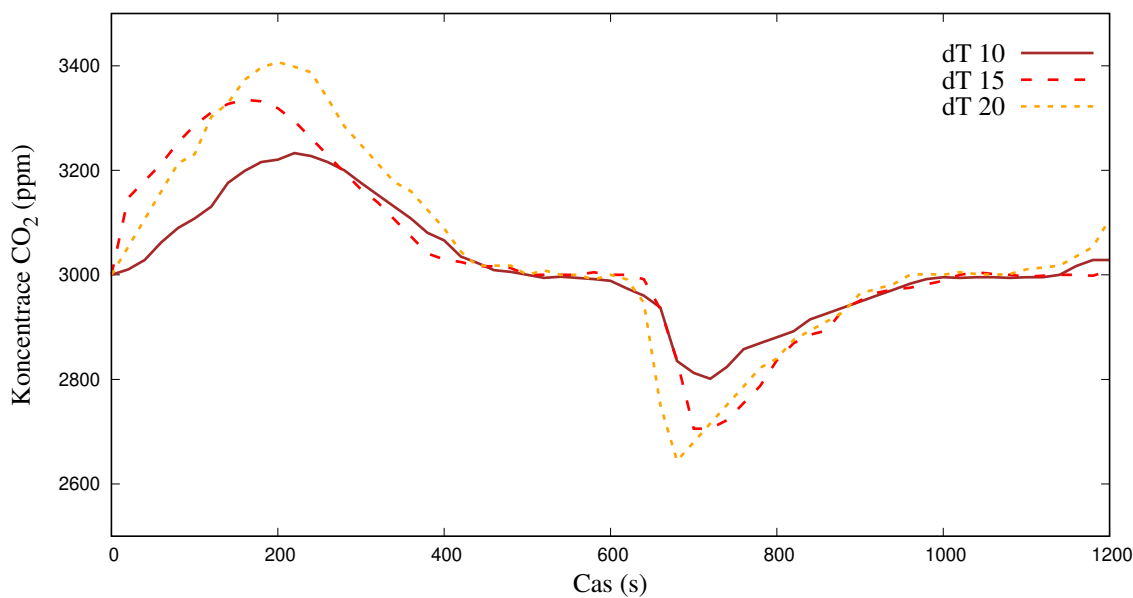
Obrázek 34: Průběh teploty a výstupní koncentrace CO_2 během pracovní smyčky pro $dT=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.4.4 Porovnání TSA smyček

V této podkapitole jsou smyčky vzájemně porovnány. Na obrázku 35 jsou porovnány průběhy teploty jednotlivých smyček. Průběhy výstupní koncentrace CO_2 jsou na obrázku 36. U průběhu koncentrace je vidět, že smyčky s $dT\ 15^\circ\text{C}$ a 20°C se příliš neliší, jako tomu je v případě mezi smyčkami s $dT\ 10^\circ\text{C}$ a 15°C . Je to z důvodu exponenciální závislosti adsorpční kapacity na teplotě. Blíže je tento jev popsán v kapitole numerických simulací.

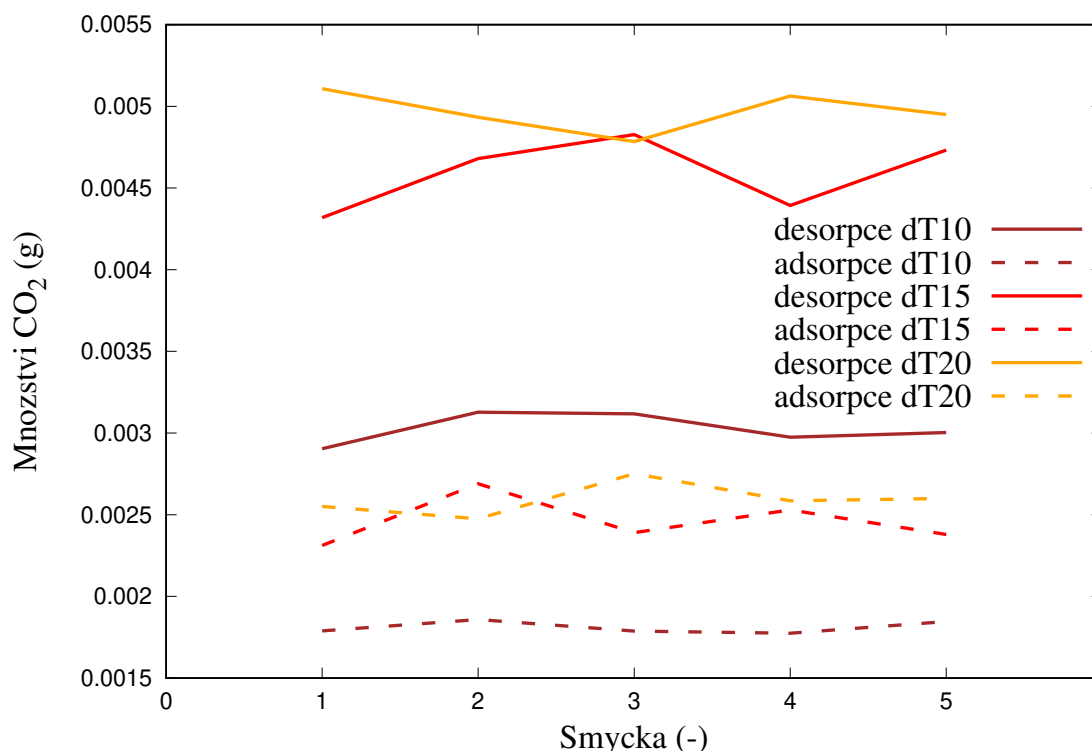


Obrázek 35: Průběh teploty během pracovní smyčky.



Obrázek 36: Průběh výstupní koncentrace CO_2 .

Porovnání adsorbovaného a desorbovaného množství CO_2 je ukázáno na obrázku 37. Zajímavý jev je u druhé a třetí smyčky. Zde jde vidět že pro teplotní diferencii ve druhé smyčce se adsorbovalo větší množství CO_2 pro teplotní diferencii $dT=15\text{ }^\circ\text{C}$ než pro $dT=20\text{ }^\circ\text{C}$. Tento rozdíl se následně projevil ve třetí smyčce, kdy zase došlo k uvolnění CO_2 z aktivního uhlí.



Obrázek 37: Adsorbované a desorbované CO_2 v aktivním uhlí pro jednotlivé smyčky.

Během experimentů adsorpce/desorpce pomocí TSA smyčky jsem otestoval i větší množství aktivního uhlí (250 g) a byl také použit větší průtok (3 l/min). Byla použita delší komora, v které se bohužel nedokázalo docílit rovnoměrného rozložení teploty. Docházelo zde k značným výkyvům výstupní koncentrace CO_2 mezi jednotlivými smyčkami, respektive průběh výstupní koncentrace CO_2 byl pro jednotlivé smyčky nahodilý. Vzhledem k tomu, že se nepodařilo dosáhnout opakovatelnosti výsledků v tomto experimentu, tak zde výsledky z této studie neuvádím. Právě tento nepovedený experiment vedl ke zkrácení komory a následnému zlepšení opakovatelnosti TSA smyčky. Myslím, že je dobré zde tuto skutečnost zmínit, protože se z ní dá vycházet při návrhu zařízení, které bude schopno zachycovat CO_2 z okolního vzduchu v místnosti. Toto zařízení by bylo schopno pracovat pouze v určitém rozsahu průtoků pro dané množství aktivního uhlí.

6 Numerická simulace

V této sekci je popsán matematický model použitý pro řešení procesu adsorpce. Podrobněji je popsán vliv teploty aktivního uhlí na proces adsorpce/desorpce a s tím související výstupní hodnota koncentrace CO₂ z komory s aktivním uhlím. Jsou zde dále uvedeny zjednodušené simulace TSA smyčky používající metodu porézního média a porovnání výsledků s experimentem. Postup získání geometrie a tvorba výpočetní sítě struktury aktivního uhlí je blíže popsán v samostatné podkapitole. Dále je uvedena metoda nahrazení reálné struktury aktivního uhlí pomocí umělé náhradní struktury. V závěru kapitoly je pak porovnání simulace pracovní smyčky TSA pomocí náhradní struktury s experimentem.

6.1 Matematický model

Matematický model proudění tekutiny, která je adsorbována v porézním médiu se skládá z rovnice kontinuity, rovnice zachování hybnosti, rovnice transportu hmoty, rovnice zachování energie a z kinetického modelu adsorpce. V našem případě byl jako kinetický model adsorpce zvolen model LDF.

Rovnice kontinuity

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho V_j}{\partial x_j} = -k\rho_{AC}M_{AC}(q^* - q). \quad (24)$$

Rovnice zachování hybnosti

$$\frac{\partial \rho V_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho V_i V_j}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} - V_i k\rho_{AC}M_{AC}(q^* - q) + f_i. \quad (25)$$

Rovnice zachování energie

$$\frac{\partial \rho H}{\partial t} + \frac{\partial \rho H V_j}{\partial x_j} = \frac{\partial p}{\partial t} + V_j \frac{\partial p}{\partial x_j} + \tau_{ij} \frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) - \Delta H_a k\rho_{AC}M_{AC}(q^* - q). \quad (26)$$

Kinetický model adsorpce

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k(q^* - q), \quad (27)$$

kde H je celková entalpie, ΔH_a je adsorpční teplo, k je koeficient přenosu hmoty při adsorpci, M_{AC} je molekulární hmotnost aktivního uhlí, p je tlak, q je nadsorbované množství, q^* je maximální adsorbované množství, T je teplota, u_i je složka rychlosti, λ je koeficient tepelné vodivosti, μ je dynamická viskozita, ρ je hustota směsi, ρ_{AC} je hustota aktivního uhlí, τ_{ij} je tenzor vazkých sil.

Pro newtonovskou tekutinu platí, že:

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial V_k}{\partial x_k} \right) + \zeta \delta_{ij} \frac{\partial V_k}{\partial x_k}, \quad (28)$$

kde δ_{ij} je Kroneckerovo delta, ζ je objemová viskozita.

Výpočet závislosti viskozity na teplotě

Jedním ze způsobů výpočtu je pomocí Sutherlandova vztahu. Tento vztah je asi jedním z nepoužívanějších při numerických simulacích.

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \frac{T_0 + S_{visc}}{T + S_{visc}}, \quad (29)$$

kde S je Sutherlandova konstanta, která závisí na použité tekutině a μ_0 je viskozita při teplotě T_0 . Tabulka 11 obsahuje hodnoty Sutherlandových koeficientů pro vybrané plyny.

Tabulka 11: Sutherlandovy koeficienty pro výpočet viskozity

| plyn | μ_0 (kg/m*s) | T_0 (K) | S_{visc} (K) |
|-----------------|------------------------|-----------|----------------|
| vzduch | $1.7894 \cdot 10^{-5}$ | 273.11 | 110.56 |
| CO | $1.62 \cdot 10^{-5}$ | 273.15 | 100 |
| CO ₂ | $1.37 \cdot 10^{-5}$ | 273.15 | 222.2 |
| H ₂ | $0.86 \cdot 10^{-5}$ | 273.15 | 79 |
| N ₂ | $1.66 \cdot 10^{-5}$ | 273.15 | 109 |
| O ₂ | $1.87 \cdot 10^{-5}$ | 273.15 | 127 |

Pro výpočet viskozity směsi existuje opět několik způsobů výpočtu. Níže jsou uvedeny pouze ty, které se běžně používají pro případ směsi plynů.

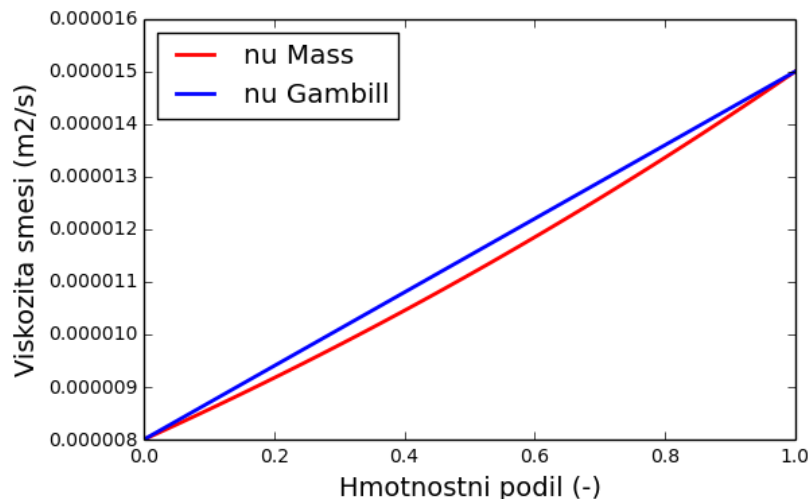
Hmotnostní metoda

$$\mu_{mix} = Y_A \mu_A + Y_B \mu_B. \quad (30)$$

Gambillova metoda

$$\mu_{mix}^{1/3} = Y_A \mu_A^{1/3} + Y_B \mu_B^{1/3}. \quad (31)$$

Porovnání obou metod je na obr. 38, kde směs je složena ze vzduchu a CO₂. Zde jde vidět, že Gambillova metoda predikuje větší hodnotu viskozity směsi. Maximum rozdílu hodnot viskozity je dosaženo pro směs 50 % vzduchu a 50 % CO₂.



Obrázek 38: Porovnání výpočtu viskozity směsi

6.1.1 Large Eddy Simulation

Jednou z možností jak řešit turbulentní proudění je metodou Large Eddy Simulation (LES). Tato metoda je založena na filtrování ústředních rovnic, kdy se oddělí víry na ty, které je možné zachytit výpočetní sítí a ty které jsou menší než výpočetní buňky dané sítě. Šířka filtru je tedy svázaná s výpočetní sítí, čím menší bude rozměr výpočetní buňky tím také bude menší šířka filtru. Víry, které jsou menší než šířka filtru se modelují pomocí sub-gridních modelů. Rozklad okamžité rychlosti je pak ve tvaru

$$V_i = U_i + u_i, \quad (32)$$

kde V_i je okamžitá rychlost, $U_i = \tilde{V}_i$ je filtrovaná rychlost a u_i je sub-gridní rychlost. Filtrované Navier-Stokesovy rovnice jsou ve tvaru

$$\frac{\partial \rho \tilde{V}_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho \tilde{V}_i \tilde{V}_j}{\partial x_j} = -\frac{\partial \tilde{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\mu + \mu_{sgs}) \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial x_j} \right] - \tilde{V}_i k \rho_{AC} M_{AC} (q^* - q) + f_i. \quad (33)$$

Filtrovaná energetická rovnice pro celkovou entalpii

$$\frac{\partial \rho \tilde{H}}{\partial t} + \frac{\partial \rho \tilde{H} \tilde{V}_j}{\partial x_j} = -\frac{\partial \tilde{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\lambda \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j} - \rho c_p \widetilde{u_j \Theta} \right] - k \Delta H_a \rho_{AC} M_{AC} (q^* - q) + f_i. \quad (34)$$

Druhý člen na pravé straně rovnice obsahuje jak molekulární, tak i turbulentní přenos tepla.

Filtrovaná rovnice transportu hmoty

$$\frac{\partial \rho \tilde{Y}}{\partial t} + \frac{\partial \rho \tilde{Y} \tilde{V}_j}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\rho D \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial x_j} - \rho u_j \widetilde{Y'} \right] - k \rho_{AC} M_{AC} (q^* - q) + f_i, \quad (35)$$

kde první člen na pravé straně obsahuje molekulární a turbulentní přenos hmoty.

V mé práci jsem používal subgrid model WALE. Subgridní viskozita pro tento model se vypočte ze vztahu.

$$\nu_{sgs} = \rho \Delta_s \frac{(S_{ij}^d S_{ij}^d)^{3/2}}{(\tilde{S}_{ij} \tilde{S}_{ij})^{5/2} + (S_{ij} S_{ij})^{5/4}}, \quad (36)$$

$$S_{ij}^d = \frac{1}{2} (\tilde{g}_{ij}^2 + \tilde{g}_{ji}^2) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \tilde{g}_{kk}^2, \quad (37)$$

$$\tilde{g}_{ij} = \tilde{g}_{ik} \tilde{g}_{ki}; \tilde{g}_{ij} = \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j}, \quad (38)$$

$$\tilde{S}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i} \right). \quad (39)$$

6.1.2 Partially Averaged Navier-Stokes

Jedná se o hybridní přístup řešení turbulence s proměnným rozlišením. Hlavní myšlenka spočívá v aplikaci libovolného filtru na ústřední veličiny. Rozklad rychlostního pole podle toho filtru je pak ve tvaru

$$V_i = U_i + u_i, \quad (40)$$

kde stejně jako pro LES V_i značí okamžitou složku rychlosti, $U_i = \langle V_i \rangle$ je filtrovaná (částečně středovaná) rychlost a u_i je nevyřešená (sub-filter) rychlost. Částečně středované Navier-Stokesovy rovnice jsou ve tvaru

$$\frac{\partial \rho \langle V_i \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \rho \langle V_i \rangle \langle V_j \rangle}{\partial x_j} = -\frac{\partial \langle p \rangle}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\mu + \mu_u) \frac{\partial \langle V_i \rangle}{\partial x_j} \right] - \langle V_i \rangle k \rho_{AC} M_{AC} (q^* - q) + f_i. \quad (41)$$

Model turbulence je aplikován na základě dvou rozhodujících parametrů. Prvním parametrem je poměr nevyřešené turbulentní kinetické energie vůči celkové turbulentní kinetické energii f_k a tím druhým je poměr nevyřešené rychlosti disipace vůči celkové rychlosti disipace. Poměr f_k se vypočítá pomocí vztahu:

$$f_k = \frac{k_u}{k}, \quad (42)$$

kde, k je celková turbulentní kinetická energie a k_u je nevyřešená turbulentní kinetická energie. V případě, že je parametr f_k roven 0 přejdou ústřední rovnice do tvaru DNS. V opačném případě, kdy je parametr f_k roven 1 jsou rovnice ve tvaru pro RANS. Obdobně je pak zaveden parametr pro rychlost disipace

$$f_\varepsilon = \frac{\varepsilon_u}{\varepsilon}, \quad (43)$$

kde ε celková rychlost disipace a ε_u je nevyřešená rychlost disipace. Pro specifickou rychlost disipace

$$f_\omega = \frac{\omega_u}{\omega} = \frac{\varepsilon_u / (\beta^* k_u)}{\varepsilon / (\beta^* k)} = \frac{f_\varepsilon}{f_k}. \quad (44)$$

Dvourovnicový model k - ε dle Spaldinga je v úpravě pro PANS [19]

$$\frac{\partial (\rho k_u)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_j k_u)}{\partial x_j} = P_u - \varepsilon_u + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\mu_u}{\sigma_{k_u}} \frac{\partial k_u}{\partial x_j} \right), \quad (45)$$

$$\frac{\partial (\rho \varepsilon_u)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_j \varepsilon_u)}{\partial x_j} = \frac{P_u \varepsilon_u}{k_u} - C_{\varepsilon 2}^* \frac{\varepsilon_u^2}{k_u} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\mu_u}{\sigma_{\varepsilon u}} \frac{\partial \varepsilon_u}{\partial x_j} \right), \quad (46)$$

modelová konstanta $C_{\varepsilon 2}^*$ se vypočte dle

$$C_{\varepsilon 2}^* = C_{\varepsilon 1} + \frac{f_k}{f_\varepsilon} (C_{\varepsilon 2} - C_{\varepsilon 1}) \quad (47)$$

a nevyřešená turbulentní (vírová) viskozita je ve tvaru

$$\mu_u = \rho C_\mu \frac{k_u^2}{\varepsilon_u}. \quad (48)$$

Právě modelová konstanta $C_{\varepsilon 2}^*$ je to, čím se odlišuje metoda PANS od URANS. Díky této modifikaci je správně modelován poměr produkce a disipace turbulentní kinetické energie.

Turbulentní model $k-\omega$ SST je pak v úpravě pro PANS [35]

$$\frac{\partial(\rho k_u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j k_u)}{\partial x_j} = \widetilde{P}_{ku} - \beta^* \rho \omega_u k_u + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_{ku} \frac{\partial k_u}{\partial x_j} \right), \quad (49)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho \omega_u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j \omega_u)}{\partial x_j} &= \frac{\gamma}{\nu_u} \widetilde{P}_{ku} - \left(\frac{1}{f_\omega} - 1 \right) \frac{\beta^*}{\nu_u} \omega_u k_u - \frac{\beta \rho \omega_u^2}{f_\omega} \\ &+ \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_{\omega u} \frac{\partial \omega_u}{\partial x_j} \right) + (1 - F_{1u}) 2 \rho \sigma_{\omega 2} \frac{f_\omega}{f_k} \frac{1}{\omega_u} \frac{\partial k_u}{\partial x_j} \frac{\partial \omega_u}{\partial x_j} \end{aligned} \quad (50)$$

a nevyřešená turbulentní (vírová) viskozita je ve tvaru

$$\mu_u = \frac{a_1 k_u}{\max\{a_1 \omega; \langle S \rangle, F_2\}} \quad (51)$$

kde modelové konstanty jsou

$$\Gamma_{ku} = \mu + \frac{\mu_u}{\sigma_k} \frac{f_\omega}{f_k} \quad (52)$$

$$\Gamma_{\omega u} = \mu + \frac{\mu_u}{\sigma_\omega} \frac{f_\omega}{f_k} \quad (53)$$

$$\widetilde{P}_{ku} = \min(P_{ku}; c_l \varepsilon_u) \quad (54)$$

$$P_{ku} = \tau_{xy} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (55)$$

Hlavní důvod proč v této práci uvádím tento přístup řešení turbulence je, že v porovnání s LES není tak náchylný na kvalitu sítě (viz studie [34]). Je to z důvodu, že filtr rozlišení je řízen na základě charakteru proudu a ne jen lokálním rozměrem výpočetní sítě. Pro další výzkum jsem vybral model PANS $k-\omega$ SST. Dvourovnicový turbulentní model $k-\omega$ SST je asi jedním z nejpoužívanějších RANS turbulentních modelů, zejména pro jeho dobré chování v blízkosti stěny. Právě to, že se tento model ve velké míře používá v nejrůznějších průmyslových aplikacích, mě vedlo k výběru tohoto modelu pro další studium adsorpce-desorpce pomocí PANS.

6.1.3 Turbulentní přenos tepla

V energetické rovnici se vyskytuje člen turbulentního přenosu tepla $\overline{u_j \Theta}$ a ten je potřeba doplnit vhodným vztahem. Vodorovná čára nad členem značí libovolný filter. Pro výpočet tohoto členu existuje několik možností:

- gradientová hypotéza (turbulentní Prandtlovo číslo)
- zobecněná gradientová hypotéza
- algebraický model turbulentního přenosu tepla
- transportní rovnice pro turbulentní přenos tepla

Jednoduchá gradientová hypotéza

$$-\overline{u_j \Theta} = \frac{\nu_t}{Pr_t} \frac{\partial \overline{T}}{\partial x_j}, \quad (56)$$

kde turbulentní Prandtlovo číslo $Pr_t=0.85$ až 0.9 ve volném proudu. Tato hypotéza je ekvivalent Boussinesqově hypotéze o turbulentní vazkosti. Konstantní Pr_t lze předpokládat pouze ve volném proudu, ale v blízkosti stěny tento předpoklad neplatí. O aproximaci Pr_t v blízkosti stěny se pokoušelo několik autorů [31, 30, 69].

Závislost pouze na hodnotě y^+ [31]

$$Pr_t = 1.43 - 0.17y^{+1/4}. \quad (57)$$

Závislost dle Kayse [30] s využitím turbulentního Pecletova čísla

$$Pr_t = \left[\frac{1}{2Pr_{t\infty}} + \frac{CPe_t}{\sqrt{Pr_{t\infty}}} - (CPe_t)^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{CPe_t \sqrt{Pr_{t\infty}}}\right) \right) \right]^{-1}, \quad (58)$$

kde turbulentní Pecletovo číslo $Pe_t = Re_t Pr = \frac{u_t}{\nu} Pr$, turbulentní Prandtlovo číslo daleko od stěny $Pr_{t\infty} \approx 0.85$, konstanta $C=0.3$

Modifikovaný vztah dle [69], který nepředpokládá $Pr_{t\infty} \approx 0.85$, ale zavedl pro něj vztah

$$Pr_{t\infty} = 0.85 + \frac{D}{Pr Re^{0.888}}, \quad (59)$$

kde konstanta $D=100$ pro většinu případů.

Zobecněná gradientová hypotéza

$$-\overline{u_j \Theta} = C_{\Theta 1} \tau_t \overline{u_i u_j} \frac{\partial \overline{T}}{\partial x_j}, \quad (60)$$

kde modelová konstanta $C_{\Theta 1}=0.3$ a turbulentní časové měřítko $\tau_t = k/\varepsilon$.

Algebraický model turbulentního přenosu tepla [63]

$$-\overline{u_j \Theta} = C_{\Theta} \tau_t (\sigma_{ij} + \alpha_{ij}) \frac{\partial \overline{T}}{\partial x_j}, \quad (61)$$

symetrická σ_{ij} a asymetrická α_{ij} část turbulentní vodivosti je

$$\sigma_{ij} = C_{\sigma 0} \delta_{ij} + C_{\sigma 1} \frac{\overline{u_i u_j}}{k} + C_{\sigma 2} \frac{\overline{u_i u_k u_k u_j}}{k^2}, \quad (62)$$

$$\alpha_{ij} = C_{\alpha 0} \tau_t W_{ij} + C_{\alpha 1} \tau_t \left(W_{ik} \frac{\overline{u_k u_j}}{k} + W_{kj} \frac{\overline{u_i u_k}}{k} \right), \quad (63)$$

koeficienty $C_{\sigma 0}, C_{\sigma 1}, C_{\sigma 2}, C_{\alpha 0}$ a $C_{\alpha 1}$ jsou blíže popsány v příloze E.

Pro numerické simulace v této práci nakonec byl vybrán turbulentní přestup tepla jednoduchou gradientovou hypotézou s konstantním turbulentním Prandtlovým číslem. I když se jedná o jednoduchý model, který často vede při použití s modelem RANS k nadhodnocení přestupu tepla (zejména při použití stěnových funkcí), tak v případě použití LES i PANS jde o celkem častou variantu. Tento model závisí na turbulentní viskozitě a pokud bude mezní vrstva správně modelována, tak lze očekávat správné chování tohoto modelu v blízkosti stěny.

6.1.4 Turbulentní přenos hmoty

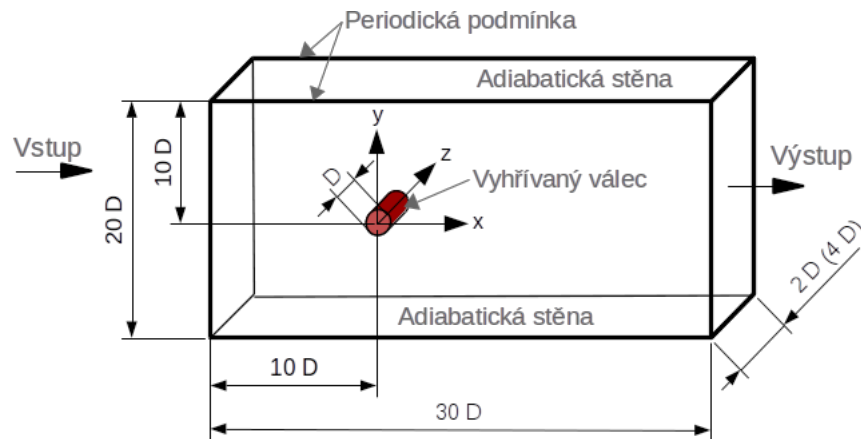
Podobně jak energetická rovnice obsahovala člen pro turbulentní přenos tepla, tak i transportní rovnice pro přenos hmoty obsahuje člen turbulentního přenosu hmoty. V tomto případě je zde analogie s jednoduchou gradientovou hypotézou, která zaváděla turbulentní Prandtlovo číslo, a to v podobě zavedení turbulentního Schmidtova čísla. Hodnota turbulentního čísla je pro většinu případů $Sc_t = 0,7 - 0,9$ při použití LES. V případě, že se použije přístup RANS, tak optimální hodnota může být v rozsahu $Sc_t = 0,2 - 1,3$ a je potřeba dát velký pozor na správnou volbu této hodnoty [67]. Pro můj případ jsem zvolil hodnotu $Sc_t = 0,7$, která je obecně doporučovaná a s touto hodnotou pracuje i většina výpočetních softwarů.

$$-\overline{u_j Y^i} = \frac{\nu_t}{Sc_t} \frac{\partial \overline{Y}}{\partial x_j}. \quad (64)$$

6.2 Validace PANS pro přestup tepla/hmoty

V této části disertační práce se věnuji ověření metody PANS pro přestup tepla/hmoty. Pro ověření byl zvolen případ přestupu tepla u obtékaného vyhřívaného válce. Jedná se o typický případ, na kterém jsou validovány nové turbulentní modely a to zejména pro svoji komplexnost. V tomto případě se objevuje hned několik jevů jako laminární mezní vrstva, odtržení mezní vrstvy a přechod do turbulence v odtržené mezní vrstvě, přestup tepla z pevné stěny. Právě turbulentní model má velký vliv na správnou predikci těchto dějů. Je proto potřeba ověřit, zda zvolený způsob řešení turbulence je vhodný. Důvodem pro volbu tohoto případu nebyla jen dostupnost dat z experimentu, ale také podobnost případu. Zjednodušeně si lze představit strukturu peletek aktivního uhlí jako volné uspořádání válců v nádobě.

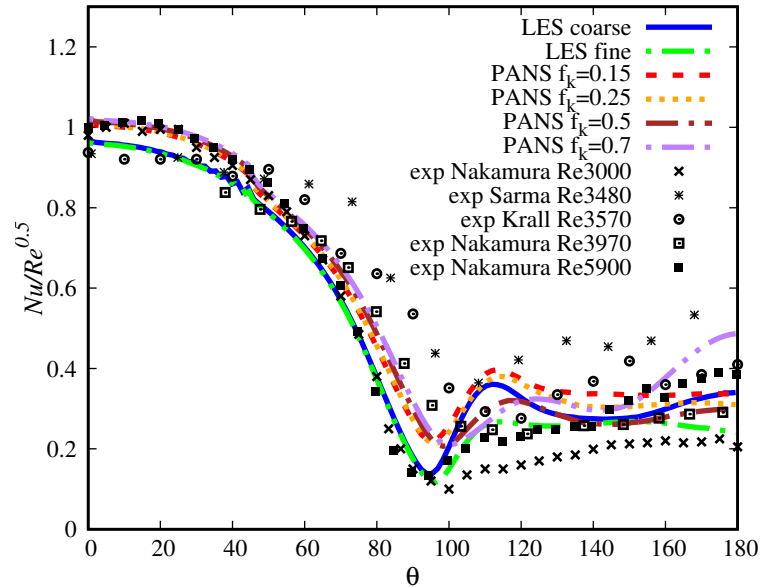
Rozměry výpočetní domény byly parametrizovány pomocí charakteristického rozměru (průměr válce D). Vstupní okrajová podmínka byla vzdálena $10D$ protiproudu od válce a výstupní byla vzdálena $20D$ po směru proudu od válce. Horní a spodní okraj se nacházel $10D$ od válce a byl tvořen adiabatickou stěnou. Prodloužení do třetího směru bylo rovno $2D$ a byla zde aplikována periodická podmínka. Pohled na výpočetní doménu je na obrázku 39.



Obrázek 39: Výpočetní doména pro validaci turbulentního modelu.

Pro simulaci jsem vytvořil strukturovanou výpočetní síť tvořenou 2,8 miliony šestihraných buněk. Zjemnění sítě v blízkosti stěny bylo pro dosažení $y^+ < 1$. Pro studii nezávislosti sítě byla vytvořena další síť a to o počtu 7,2 milionu buněk. Zjemnění se týkalo hlavně počtu buněk na povrchu válce. Třetí síť, kterou jsem vytvořil, posloužila ke studii vlivu velikosti prodloužení v třetí směru. Zde byla velikost navýšena na $4D$ z původních $2D$ a nově vzniklá síť byla tvořena 5,6 miliony buněk.

Obtékání vyhřívaného válce bylo provedeno pro Reynoldsovo číslo $Re_D = U_b D / \nu = 3800$, kde U_b je vstupní rychlost, D je průměr válce a ν je kinematická viskozita. Rychlost, teplota a tlak byly pro účely vyhodnocení průměrovány po dobu cca 50 period odtrhávání vírů od válce. Před samotným průměrováním byl proveden ještě rozběh proudění, který odpovídal přibližně 10 periodám. Výsledky z této validace, konkrétně průběh Nusseltova čísla podél válce, jsou uvedeny na obrázku 40. Výsledky získané pomocí PANS se velmi dobře shodují s výsledky z experimentu a jsou také velmi blízké výsledkům predikovaných pomocí LES.



Obrázek 40: Průběh Nusseltova čísla podél válce.

Na základě dobrých výsledků bude tato metoda použita i pro případ simulace procesu adsorpce-desorpce.

6.3 Implementace matematického modelu adsorpce do OpenFOAM

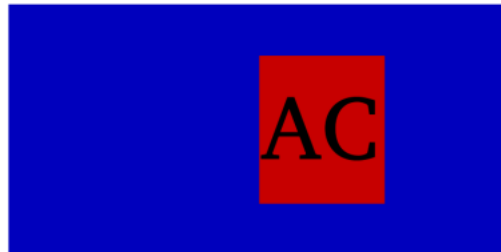
Matematický model adsorpce byl implementován do open source softwaru OpenFOAM 4.1. Implementace spočívala v úpravě již stávajícího řešiče *reactingFoam*. Ten je primárně určen pro problematiku spalování, ale lze ho použít i pro řešení vícesložkového proudění bez chemických reakcí a to jednoduchým vypnutím řešiče chemických reakcí v příslušném vstupním souboru. Díky tomu, že celý OpenFOAM je naprogramován v jazyku C++, který umožňuje objektově orientované programování, byla implementace jednoduchá. Výhoda také byla v kompilaci pouze malé části, neboť OpenFOAM je velice dobře strukturován do jednotlivých tříd a pro většinu věcí je potřeba upravit jen malý zlomek kódu a samotné jádro programu zůstává nedotčeno.

Do řešiče bylo potřeba doplnit vztah pro výpočet korigované adsorpční kapacity, dále byl do bilančních rovnic vložen člen zahrnující adsorpci. Ten byl vložen do rovnice pro rychlost, entalpii a také do rovnice pro řešení hmotnostního podílu dané složky. Z důvodu závislosti adsorpční kapacity na teplotě, bylo potřeba také doplnit tuto závislost. Dále jsem poupravil řešič pro nestlačitelné proudění. V mém případě budu simulovat vždy proudění o velmi nízkých rychlostech a úpravou na nestlačitelné proudění dojde k výraznému zjednodušení implementace dalších modulů.

Vzhledem k tomu, že adsorbent je složitá struktura a její přesné modelování by znamenalo enormní nároky na výpočetní výkon. Tak pro prvotní ověření bylo použito zjednodušení ve formě zavedení tzv. porézního média. Zavedením tohoto zjednodušení stačí určit porozitu prostředí a odpor prostředí. Porozita je dána podílem pevné složky ku celkovému množství (pevná složka plus tekutina). Pro odpor prostředí lze využít několika způsobů, které OpenFOAM nabízí.

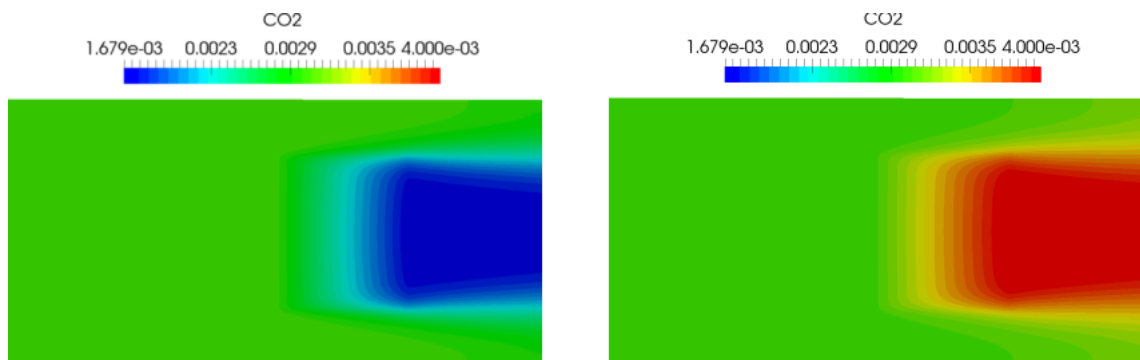
Dále bylo potřeba specifikovat místo s adsorbentem. To jsem provedl zavedením nového

parametru označeného jako zóna. Tento parametr může nabývat hodnotu 0 nebo 1, kde pro oblast s aktivním uhlím je parametr zóna roven 1 a pro oblast, kde se aktivní uhlí nenachází je parametr zóna roven 0. Je to obdoba toho, když řešíme přestup tepla a zahráneme do výpočtu i pevný materiál (v OpenFOAMu je na to speciální řešič *chtMultiRegionFoam*). Pro lepší představu je na obrázku 41 zobrazeno místo s parametrem zóna. Červeně je místo kde je parametr 1 a modře pak kde je parametr 0.



Obrázek 41: Znázornění volby místa s adsorbentem.

Pro lepší názornost je uveden obr. 42, ve kterém je zobrazeno zachytávání CO_2 během procesu adsorpce (vlevo) a uvolňování CO_2 během procesu desorpce (vpravo). Z obrázku je jasně patrné místo v kterém dochází k zachytávání CO_2 , v tomto místě je nižší koncentrace (modrá škála) než v jiných částech domény. Při desorpci je pak situace opačná v oblasti s vyšší koncentrací CO_2 (červená škála) dochází k uvolňování CO_2 z aktivního uhlí.



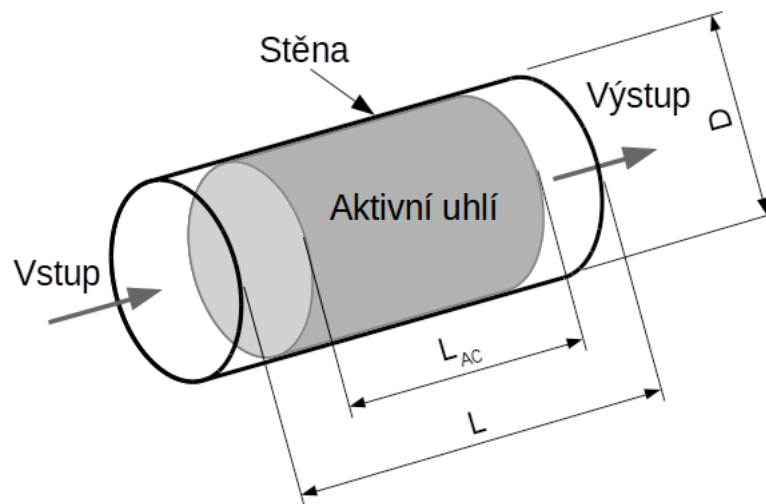
Obrázek 42: Znázornění adsorpce (vlevo) a desorpce (vpravo) pomocí kontur hmotnostní koncentrace CO_2 .

6.4 Zjednodušená simulace adsorpce na aktivním uhlí

První simulace sloužila pro odladění nově implementovaného řešiče. Jednalo se o zjednodušený přístup, kdy nebyla řešena detailní geometrie aktivního uhlí. Zde bylo použito zjednodušení v podobě definování porézní struktury. Tato porézní struktura je definována pomocí zdrojového členu v ústředních bilančních rovnicích. Tento přístup je v celku běžný při simulování proudění skrz porézní strukturu [46].

6.4.1 Vliv adsorpce na změnu teploty

První simulace se hlavně týká otestování vlivu procesu adsorpce na změnu teploty. Geometrie výpočetní domény byla jednoduchá trubka vyplněná aktivním uhlím (obrázek 43). Na jedné straně byl definován vstup pomocí rychlostního profilu a specifikované vstupní koncentrace CO_2 . Výstupní okrajová podmínka byla umístěna na opačné straně trubky, kde byl definován tlak. Parametry aktivního uhlí, které bylo v této práci použito, byly získány nejprve na základě publikace, ve které autoři použili aktivní uhlí od stejného výrobce [36]. Průměr komory $D=100$ mm, délka trubky $L=400$ mm a hmotnost aktivního uhlí 1 kg.



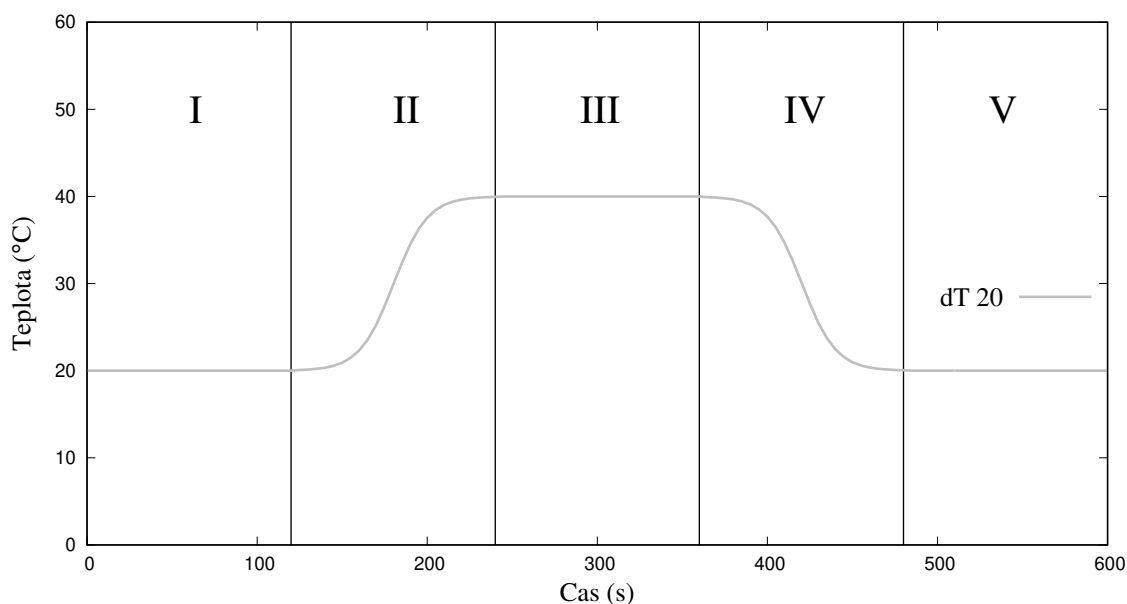
Obrázek 43: Geometrie výpočetní domény pro zjednodušený přístup.

Vypočetní síť byla tvořena 0,8 miliony buněk. V blízkosti stěny byla výpočetní síť zjemněna pro docílení $y^+ \leq 1$. Vstupní rychlostní profil byl definován na základě objemového toku 50 l/min.

Bylo zvoleno implicitní časové Crank Nicholsonovo schéma. Gradient byl diskretizován metodou nejmenších čtverců a konvektivní člen byl diskretizován centrálním schématem. Použit byl PISO algoritmus se 4 tlakovými smyčkami. Kritérium konvergence bylo nastaveno pomocí residuí. Residuum pro tlak bylo nastaveno na $r_p = 10^{-6}$, pro entalpii $r_H = 10^{-8}$ a pro ostatní členy na $r = 10^{-6}$. Časový krok byl zvolen pomocí Courant-Friedrych-Lewy podmínky (CFL) a to konkrétně $CFL = 0.4$. U většího CFL docházelo k vícero iteracím v tlakové smyčce a výpočet byl z hlediska času náročnější.

Zvolený průběh teploty je na obr. 44. Tento průběh lze rozdělit na 5 podoblastí. V první části byla teplota držena na 293 K, během tohoto procesu docházelo k adsorpce CO_2 na aktivním uhlí. V druhé části docházelo k postupnému ohřívání aktivního uhlí na teplotu 313 K. Zde začalo docházet k postupnému uvolňování CO_2 z aktivního uhlí. Třetí část je výdrž na teplotě 313 K. Čtvrtá část je postupné ochlazování aktivního uhlí zpět na

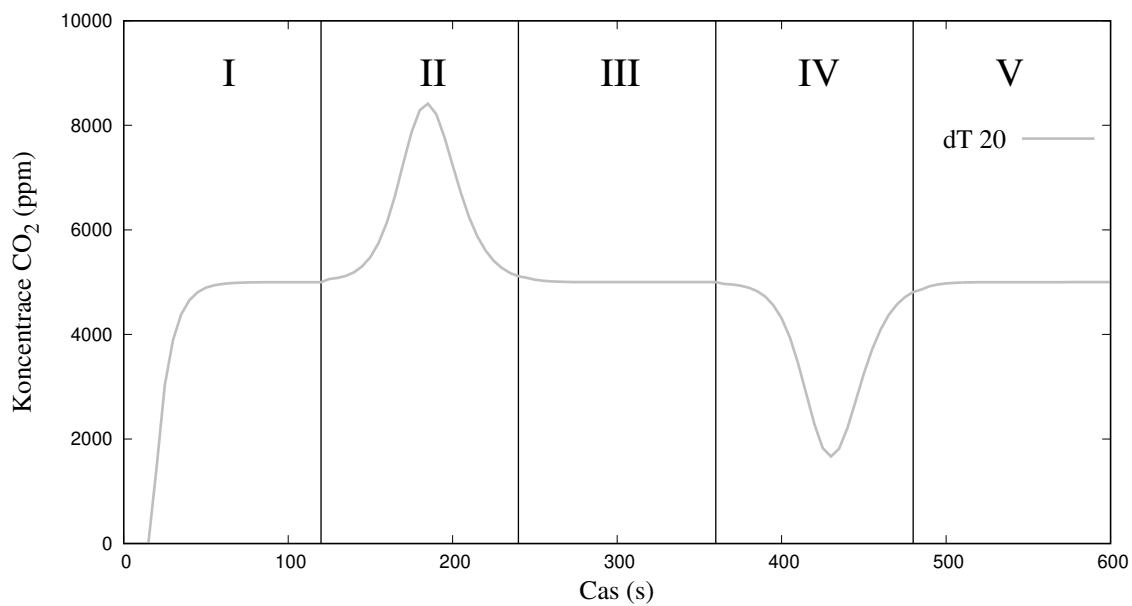
teplotu 293 K. Během této fáze se postupně začalo zaplňovat aktivní uhlí. Poslední fáze je začátek nové pracovní smyčky, během které došlo k opětovnému zachytávání CO_2 na aktivním uhlí.



Obrázek 44: Průběh teploty pracovní smyčky TSA.

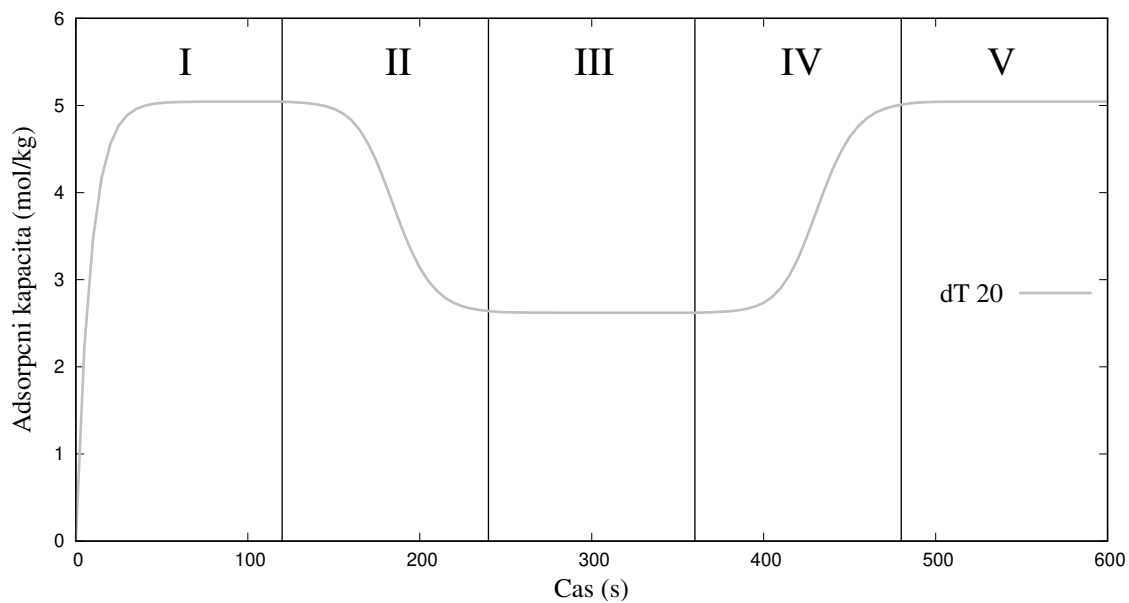
Odpovídající průběh koncentrace CO_2 výstupu z komory je na obr. 45. Opět lze rozlišit 5 podoblastí. První část je proces adsorpce, kde postupně docházelo k zachytávání CO_2 . Tím jak se zaplňovalo aktivní uhlí, docházelo ke zvyšování výstupní koncentrace až do hodnoty vstupní koncentrace. V tento moment došlo k úplnému zaplnění aktivního uhlí. V další fázi lze vidět zvýšení výstupní koncentrace CO_2 až nad hodnotu vstupní koncentrace. To je z důvodu jak docházelo k uvolňování CO_2 z aktivního uhlí během procesu desorpce. Jakmile bylo veškeré nadbytečné CO_2 uvolněno, došlo k poklesu koncentrace na vstupní hodnotu. Dále nasledovalo opětovné snížení koncentrace CO_2 , v tento moment došlo k dalšímu postupnému zachytávání CO_2 na aktivním uhlí.

Můžeme si povšimnout, že ke změně výstupní koncentrace CO_2 dochází v momentu, kdy se změní gradient teploty. V případě, že gradient roste, dochází také k růstu výstupní koncentrace CO_2 . To nastává až do inflexního bodu průběhu teploty. V tomto bodě se nachází maximum výstupní koncentrace CO_2 . Za inflexním bodem dochází k postupnému klesání gradientu teploty a s tím související klesající koncentrace CO_2 . Je potřeba zmínit, že ačkoliv gradient teploty klesá, tak je stále kladný (teplota roste).



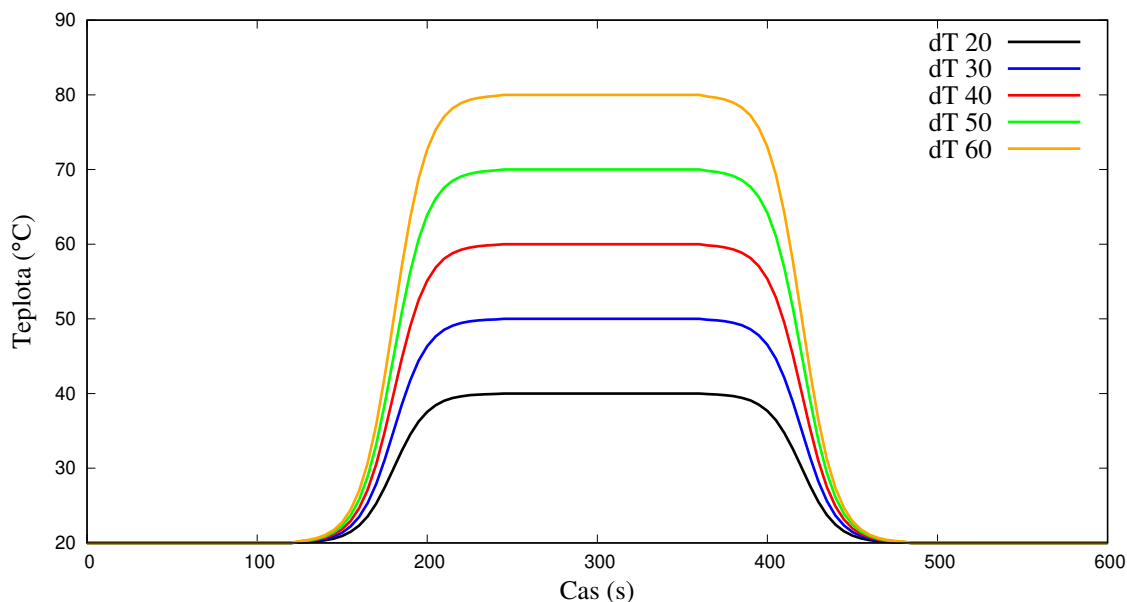
Obrázek 45: Průběh koncentrace CO₂.

Průběh adsorpční kapacity je na obr. 46. Stejně jako u předchozích průběhů je zde pět podoblastí. Můžeme si povšimnout, že průběh je opačný než je průběh teplot, to je z důvodu závislosti adsorpční kapacity na teplotě.



Obrázek 46: Průběh adsorpční kapacity.

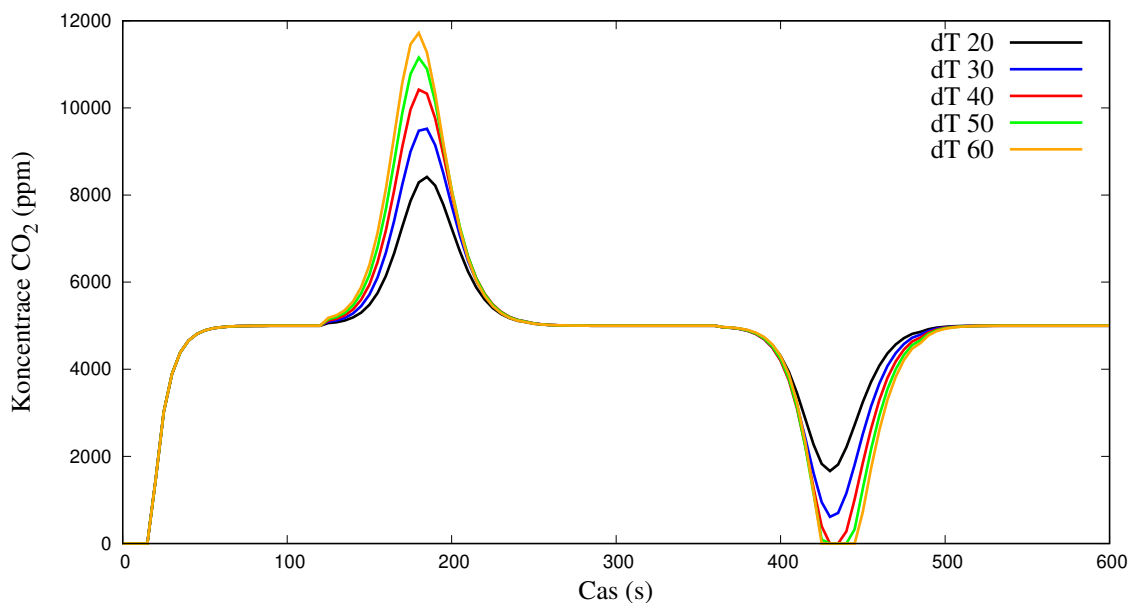
Dále byly testovány různé teplotní smyčky. Na obr. 47 jsou zobrazeny jednotlivé průběhy. Bylo otestováno 5 rozdílných teplotních smyček, kde změna teploty byla od 20 °C do 60 °C. Počáteční teplota byla stejně jako v předchozím případě 20 °C. Čas změny teploty byl pro všechny případy stejný (120 s). Průtok směsi plynu byl 25 l/min a vstupní koncentrace CO₂ byla 5000 ppm.



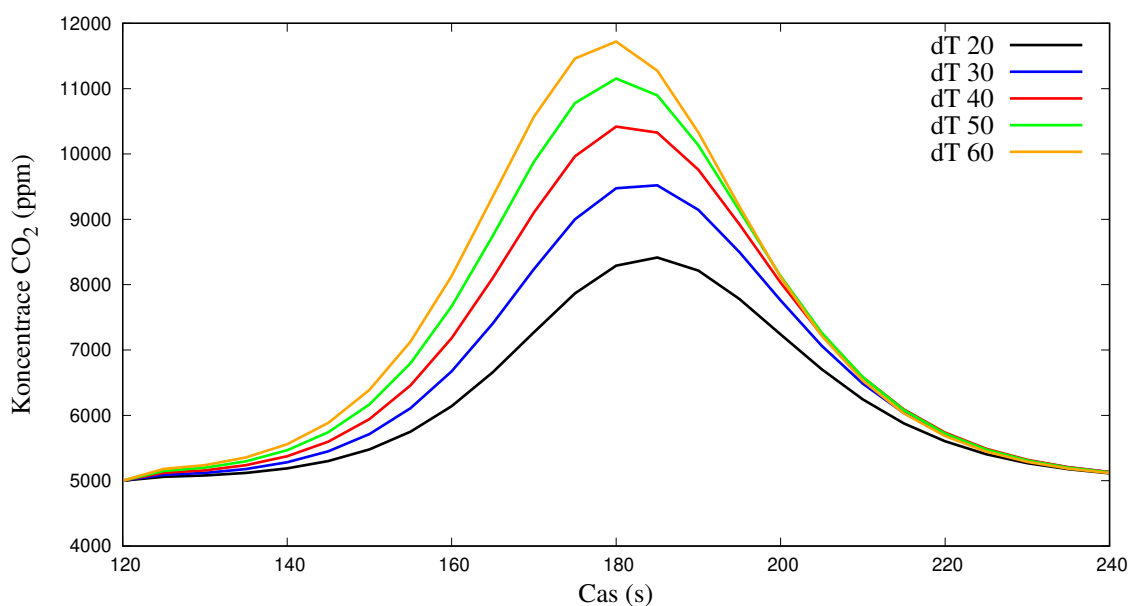
Obrázek 47: Průběh teploty pro různé teplotní smyčky.

Jak se měnila výstupní koncentrace CO₂ pro jednotlivé teplotní smyčky je vyobrazeno na obr. 48. Tím že byl nastaven stejný čas pro ohřátí a ochlazení adsorbentu, je vidět drobná asymetrie špiček koncentrace CO₂. Pro případ zahřívání adsorbentu platí, že čím menší je rozdíl teplot smyčky, tím víc je vrchol posunut doprava. Pro případ chlazení je situace opačná, čím menší je rozdíl teplot smyčky, tím je víc vrchol smyčky posunut doleva. Zároveň si lze povšimnout, že s přibývajícím rozdílem teplot smyčky se pomalu zmenšuje výstupní koncentrace CO₂, to souvisí se závislostí maximální adsorpční kapacity na teplotě. Z toho lze usuzovat, že energeticky výhodnější je použít smyčku s menším rozdílem teplot a zvýšit množství adsorbentu pro dosažení stejného zachyceného množství CO₂.

Detail asymetrie špiček koncentrace CO₂ je zobrazen na obrázku 49. K asymetrii docházelo vlivem odlišného gradientu teploty. Tím jak se gradient zmenšoval, docházelo k posunu maximální koncentrace CO₂ na výstupu.

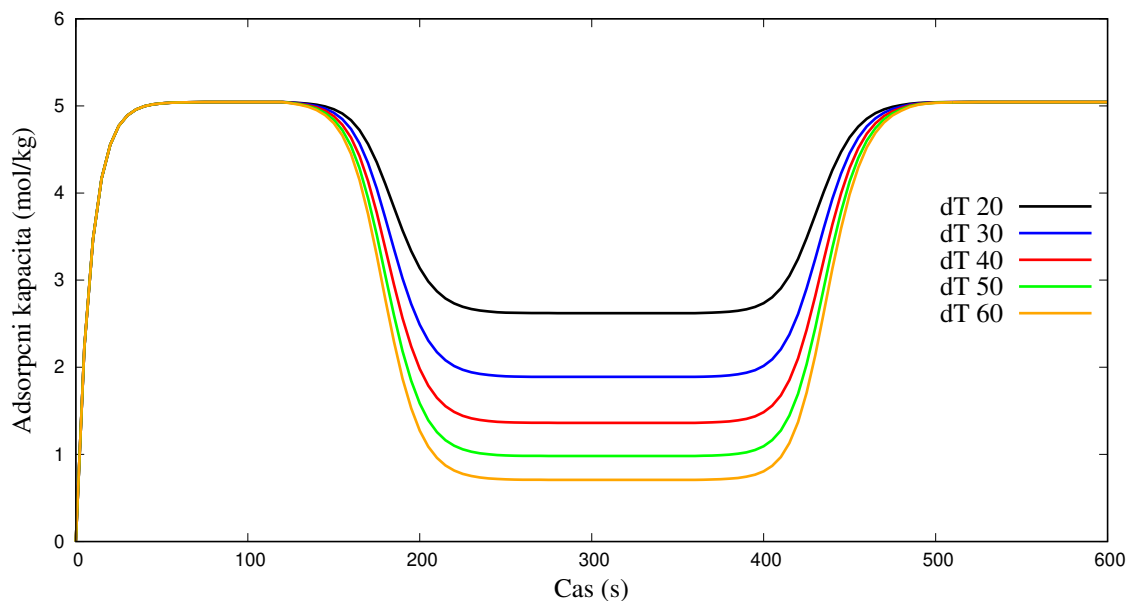


Obrázek 48: Průběh výstupní koncentrace CO₂ pro různé teplotní smyčky.

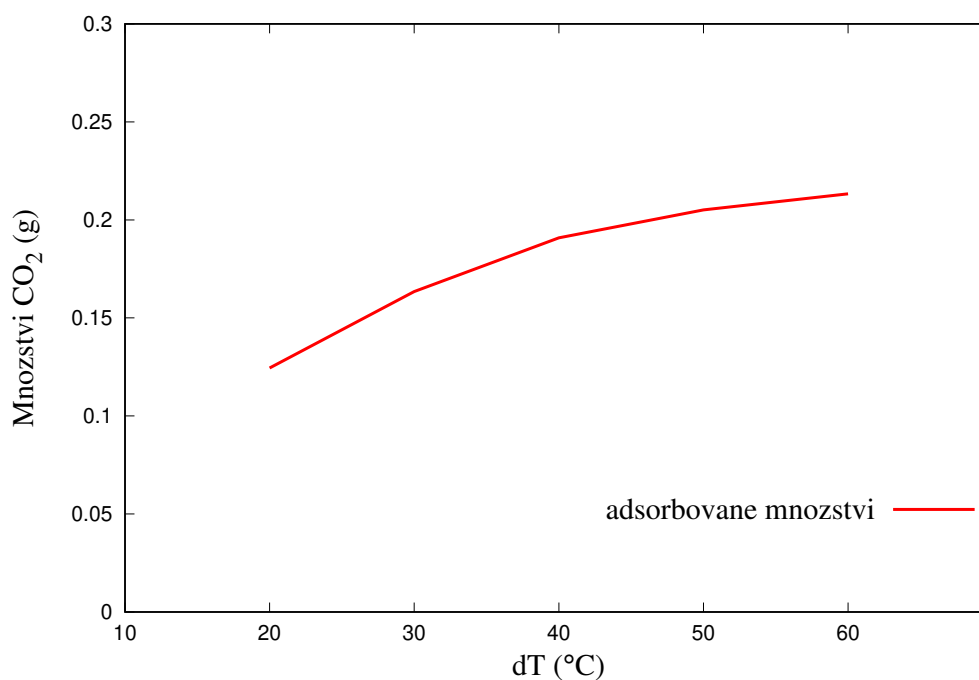


Obrázek 49: Detail špičky průběhu koncentrace CO₂.

Graf na obrázku 50 potvrzuje hypotézu o klesající efektivitě adsorpce s rostoucí teplotou. První část je pro všechny varianty stejná a to z důvodu stejné počáteční hodnoty. Změnou teploty pak dojde k onomu rozdílu naadsorbovaného množství CO₂ v adsorbentu. Čím je teplota vyšší tím je množství CO₂ v adsorbentu menší. Více patrné je to v grafu adsorbovaného množství CO₂ na obrázku 51 pro jednotlivé teplotní diference.



Obrázek 50: Průběh aktuální adsorpce pro různé teplotní smyčky.



Obrázek 51: Adsorbované množství CO₂ pro různé teplotní smyčky.

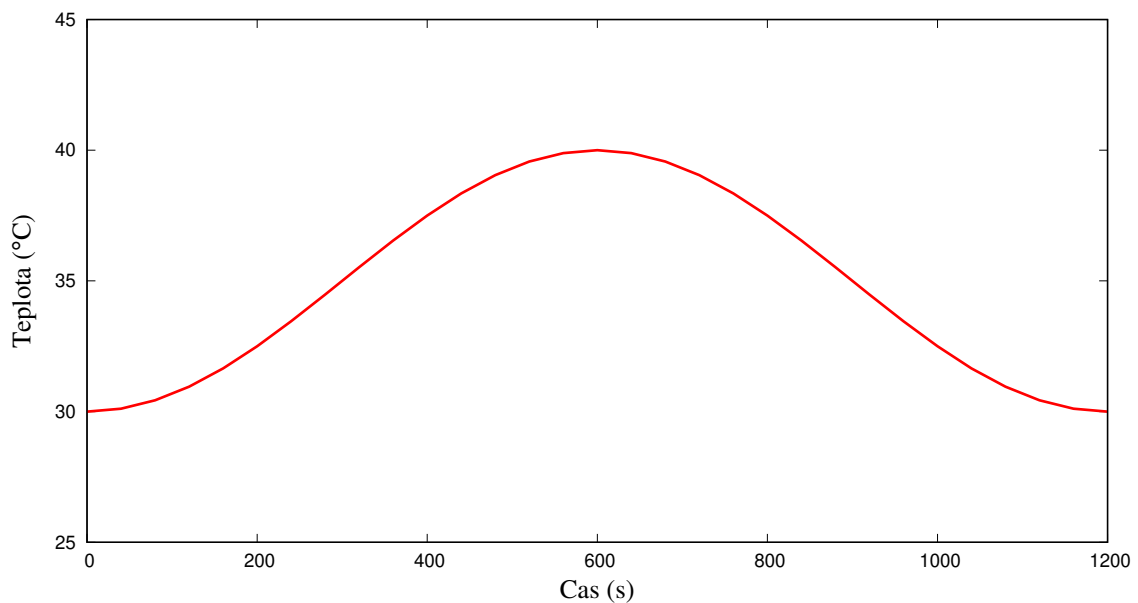
6.4.2 Simulace pracovní smyčky TSA

Tato numerická simulace pracovala s parametry, které byly použity při experimentu. Byl zde nastaven stejný teplotní profil, objemový tok, vstupní koncentrace CO₂ a množství aktivního uhlí jako v experimentu. Průměr komory $D=78$ mm, délka komory $L=100$ mm, objemový tok 1,5 l/min a hmotnost aktivního uhlí 150 g. Vzhledem k nízkým rychlostem a malým rozměrům komory nepředpokládám plně vyvinuté turbulentní proudění v celé

struktúre. K přechodu do turbulence dojde ve struktúre aktivního uhlí. Z toho důvodu byl použit přístup LES, který při dobré kvalitě sítě dokáže modelovat i případné přechodové proudění.

Stejně jako v předchozím případě bylo zvoleno implicitní časové Crank Nicholsonovo schéma. Gradient byl diskretizován metodou nejmenších čtverců a konvektivní člen byl diskretizován centrálním schématem. Použit byl PISO algoritmus se 4 tlakovými smyčkami. Kritérium konvergence bylo nastaveno pomocí residuí. Residuum pro tlak bylo nastaveno na $r_p = 10^{-6}$, pro entalpii $r_H = 10^{-8}$ a pro ostatní členy na $r = 10^{-6}$. Časový krok byl zvolen pomocí Courant-Friedrych-Lewy podmínky (CFL) a v tomto případě $CFL = 1$.

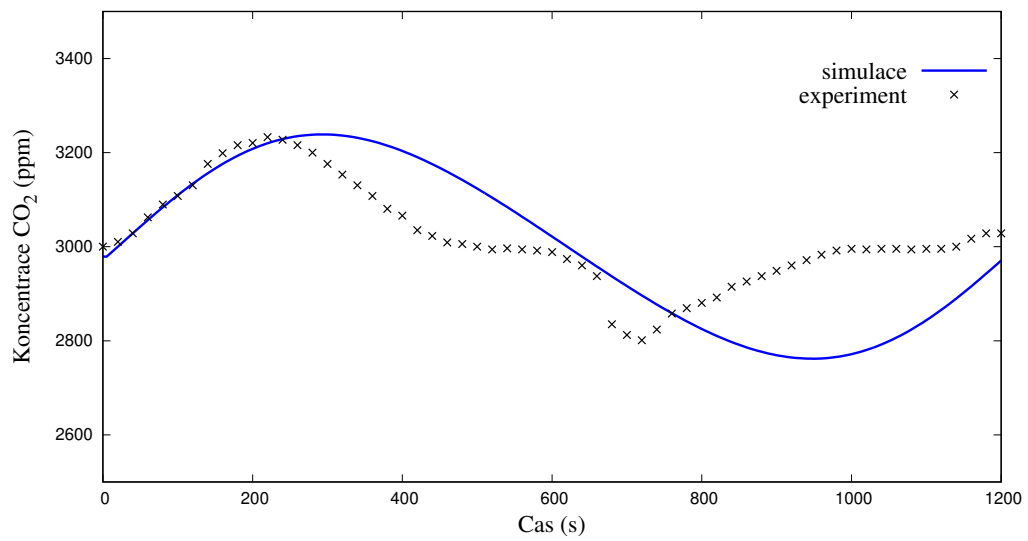
Průběh teploty je na obrázku 52. Jedná se o sinusový průběh posunutý o čtvrt periody. Tento teplotní průběh přibližně odpovídá tomu, který byl naměřen při experimentu. Na grafu je ukázka pro pracovní smyčku s teplotní diferencí $dT=10^\circ\text{C}$.



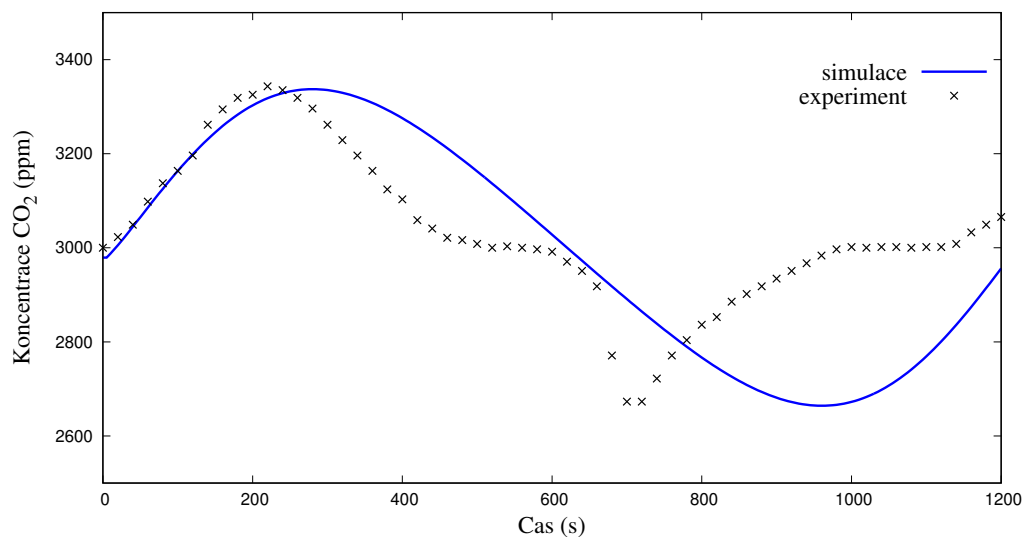
Obrázek 52: Průběh teploty pro numerickou simulaci.

Na obrázku 53, 54, 55 jsou porovnání mezi experimentem a numerickou simulací pro pracovní smyčku s $dT=10, 15$ a 20°C . Na první pohled si lze povšimnout odlišných průběhů výstupní koncentrace CO_2 . V první části kdy došlo k uvolňování CO_2 z aktivního uhlí se průběhy prakticky neliší až do momentu, kdy došlo k postupnému snižování výstupní koncentrace. Zde klesají hodnoty CO_2 z experimentu mnohem rychleji oproti výsledkům z numerické simulace. Místo, kde se křivky k sobě opět přiblíží, odpovídá času kdy došlo k ochlazení aktivního uhlí. Za tímto místem následoval pokles výstupní koncentrace CO_2 , tak jak došlo k zaplňování aktivního uhlí vlivem zvýšení jeho adsorpční kapacity. Experiment opět vykazoval rapidnější pokles oproti průběhu získaným z numerické simulace. Důvodem odlišnosti je s největší pravděpodobností přílišné zjednodušení procesu adsorpce do aktivního uhlí a špatná predikce transportu hmoty mezi tekutinou a aktivním uhlím. Velký vliv na transport hmoty bude mít lokální charakter proudu, který byl zjednodušením plně potlačen. Z uvedených výsledků je patrná potřeba aspoň částečně vyřešit skutečný charakter proudu a tím i transport hmoty mezi aktivním uhlím a tekutinou. Zajímavé je, že větší shody bylo dosaženo pro uvolňování CO_2 z aktivního uhlí (desorpce) než pro ulpívání (adsorpci). Závěrem lze konstatovat, že zjednodušení simulace

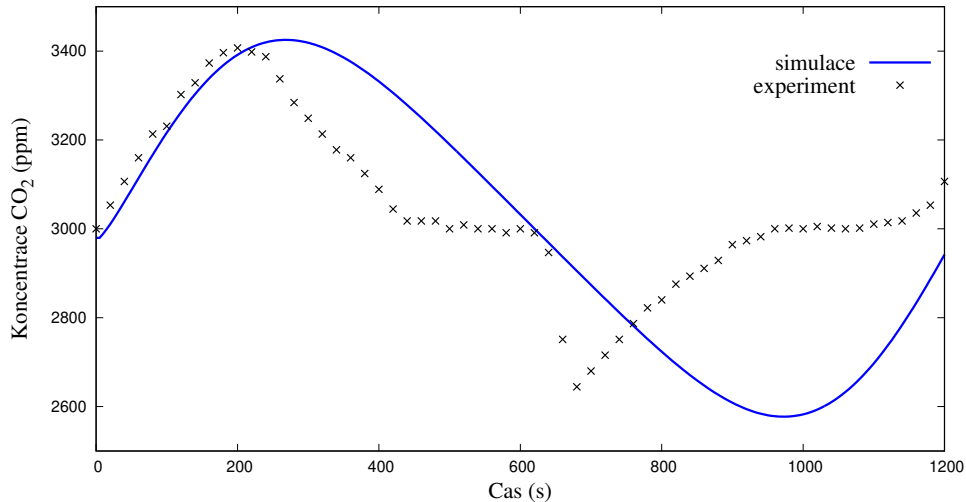
procesu adsorpce-desorpce pomocí porézního média je naprosto nevhodné.



Obrázek 53: Průběh koncentrace CO₂ z numerické simulace a experimentu pro dT=10 °C.



Obrázek 54: Průběh koncentrace CO₂ z numerické simulace a experimentu pro dT=15 °C.



Obrázek 55: Průběh koncentrace CO_2 z numerické simulace a experimentu pro $dT=20$ °C.

6.5 Možnosti zpřesnění numerické simulace

Vzhledem k odchylce v profilu výstupní koncentrace CO_2 z numerické simulace od experimentu jsem musel přikročit ke zpřesnění simulace. Předpokládám, že špatná predikce adsorpce-desorpce byla z důvodu špatné predikce přestupu hmoty/tepla. U zjednodušené simulace byl totiž uvažován konstantní přestup pro celou část s aktivním uhlím. Jak bylo ukázáno v předchozích studiích [77], [29] týkajících se přenosu tepla v poli trubek. Přestup tepla z trubky závisí i na pozici trubky v poli (řadě, ve které se nachází) a podobně tomu bude i v případě přenosu tepla/hmoty z peletek aktivního uhlí.

Jednou z možností jak zpřesnit přestup tepla/hmoty je použití skutečné geometrie struktury aktivního uhlí. Myšleno je tím přímo vytvořit výpočetní doménu sestavenou z jednotlivých peletek aktivního uhlí. V případě, že není k dispozici skutečná geometrie, tak se vytvoří umělá geometrie. Tato geometrie je tvořená různými prvky, ať už základními geometrickými útvary, či komplikovanějšími tvary. Pro vytvoření takovéto struktury se využívají různé algoritmy [52], [6].

Rozhodl jsem se, že v této práci vyzkouším obě metody a vzájemně je porovná. Půjde zejména o porovnání přestupu tepla/hmoty z peletek. Variantu, kdy bych porovnával výsledky ze samotné adsorpce jsem zavrhl a to z důvodu potřebného výpočetního času pro případ simulace adsorpce na reálné struktuře. Perioda pracovní smyčky TSA při experimentu byla 20 minut (1200 s). Nejprve tedy bude provedena simulace přestupu hmoty pro skutečnou geometrii struktury peletek aktivního uhlí. Následně bude vygenerováno několik umělých struktur, na kterých bude také provedena simulace přestupu hmoty. Výsledky obou metod budou vzájemně porovnány a náhradní (umělá) struktura, která bude výsledky nejbližší k reálné struktuře, bude použita pro simulaci TSA smyčky. Posuzovacím kritériem, které bude sloužit pro výslednou volbu náhradní struktury bude Sherwoodovo číslo (Sh). To je definováno jako

$$Sh = \frac{Dh}{D_{aCO_2}}, \quad (65)$$

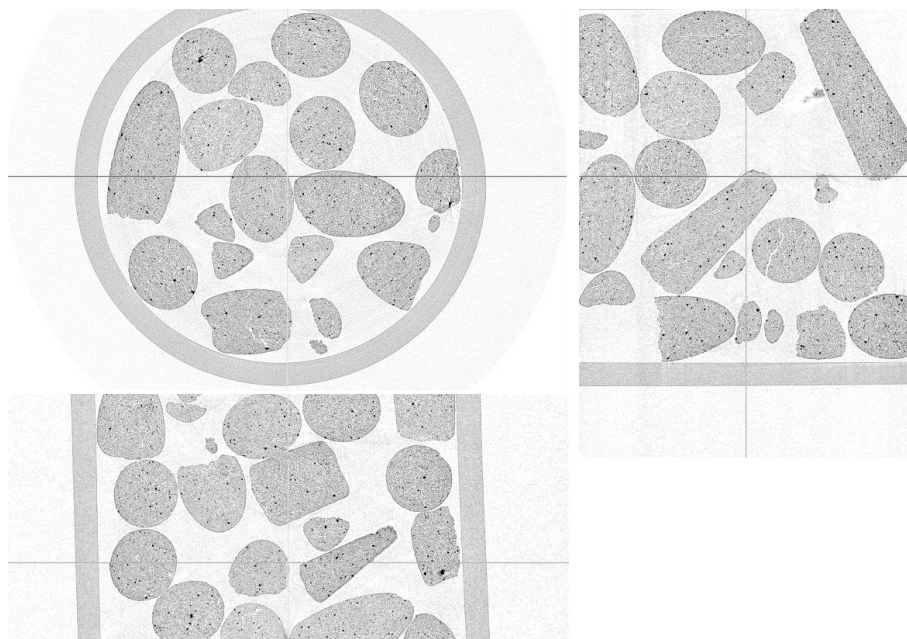
kde D je charakteristický rozměr, h je koeficient konvektivního toku hmoty a D_{aCO_2} je koeficient molekulární difuze mezi vzduchem a CO_2 .

6.6 Reálná struktura aktivního uhlí

Pro numerickou simulaci adsorpce na skutečné (reálné) struktuře je potřeba získat geometrii, na které bude simulace provedena. Jeden ze způsobů, jak získat geometrii reálné struktury aktivního uhlí je pomocí počítačové tomografie. Reálná struktura se získá pořízením rentgenových snímků. Těch je provedeno hned několik. Pokaždé je struktura vůči rentgenu pootočená. Vhodným algoritmem lze z těchto snímků získat trojrozměrný pohled. Výsledné snímky jsou pak sjednoceny do jednoho souboru pomocí vhodného nástroje.

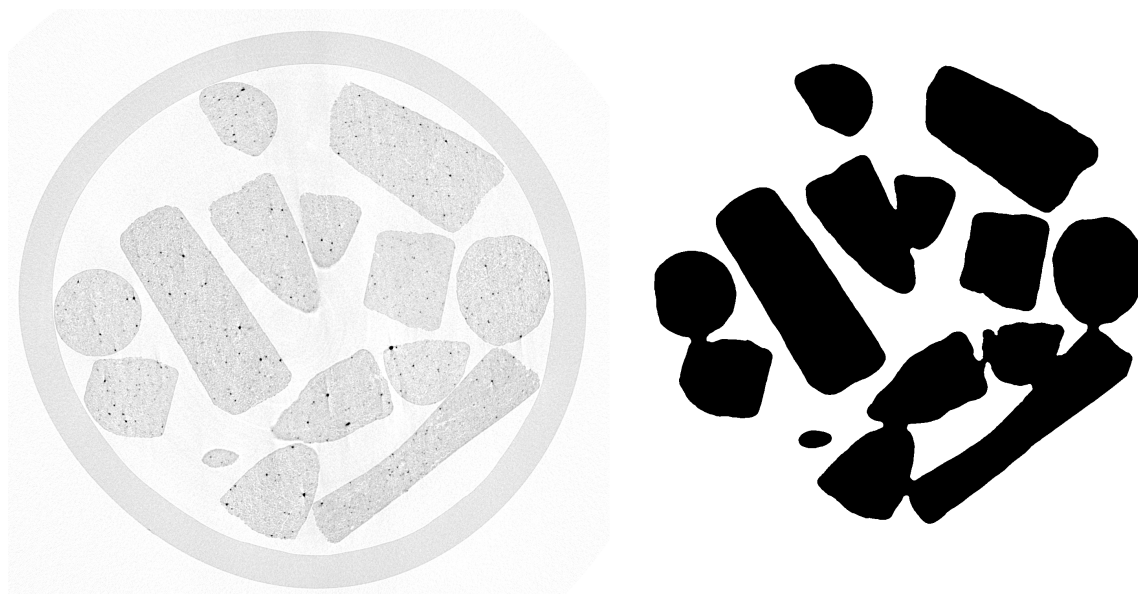
V mém případě jsem nechal na tomografu naskenovat pouze malé množství aktivního uhlí, které odpovídalo přibližně 5 % množství aktivního uhlí použitého v experimentu. Důvod, proč jsem použil jen část aktivního uhlí, je snížení výpočetní náročnosti. Předpokladem pro takové snížení bylo to, že přenos hmoty do jednotlivých peletek ve směru kolmém na vstupující proud bude stejný. Podobný předpoklad platí i pro přenos tepla [77] a můžeme se s ním setkat v řadě numerických simulací, kdy ve třetím směru se uvažuje pouze část domény.

Pro sestavení snímků z tomografu do jednoho souboru jsem využil opensource software ParaView. Výstupní soubor byl ve formátu MetaFile. Se souborovým typem MetaFile již dokáže pracovat program ITK-SNAP, který je určen pro segmentaci snímků. Segmentací snímků získáme geometrii struktury aktivního uhlí. Segmentace je blíže popsána v podkapitole níže. Struktura peletkového aktivního uhlí je zobrazena na obrázku 56. Jedná se o záznam právě z programu ITK-SNAP, kde byla provedena segmentace. Při bližším pozorování lze spatřit, že i jednotlivé peletky aktivního uhlí jsou porézní. Jedná se vlastně o makroporézní strukturu, která je tvořena mikroporézními prvky. Mikroporozita materiálu je v této studii nahrazena matematickým modelem adsorpce. Je to zejména z důvodu velikosti těchto mikropórů, kde již nelze brát prostředí jako kontinuum. V takových případech se často setkáváme s molekulárními simulacemi metodou Monte Carlo [15].



Obrázek 56: Reálná struktura aktivního uhlí z počítačové tomografie.

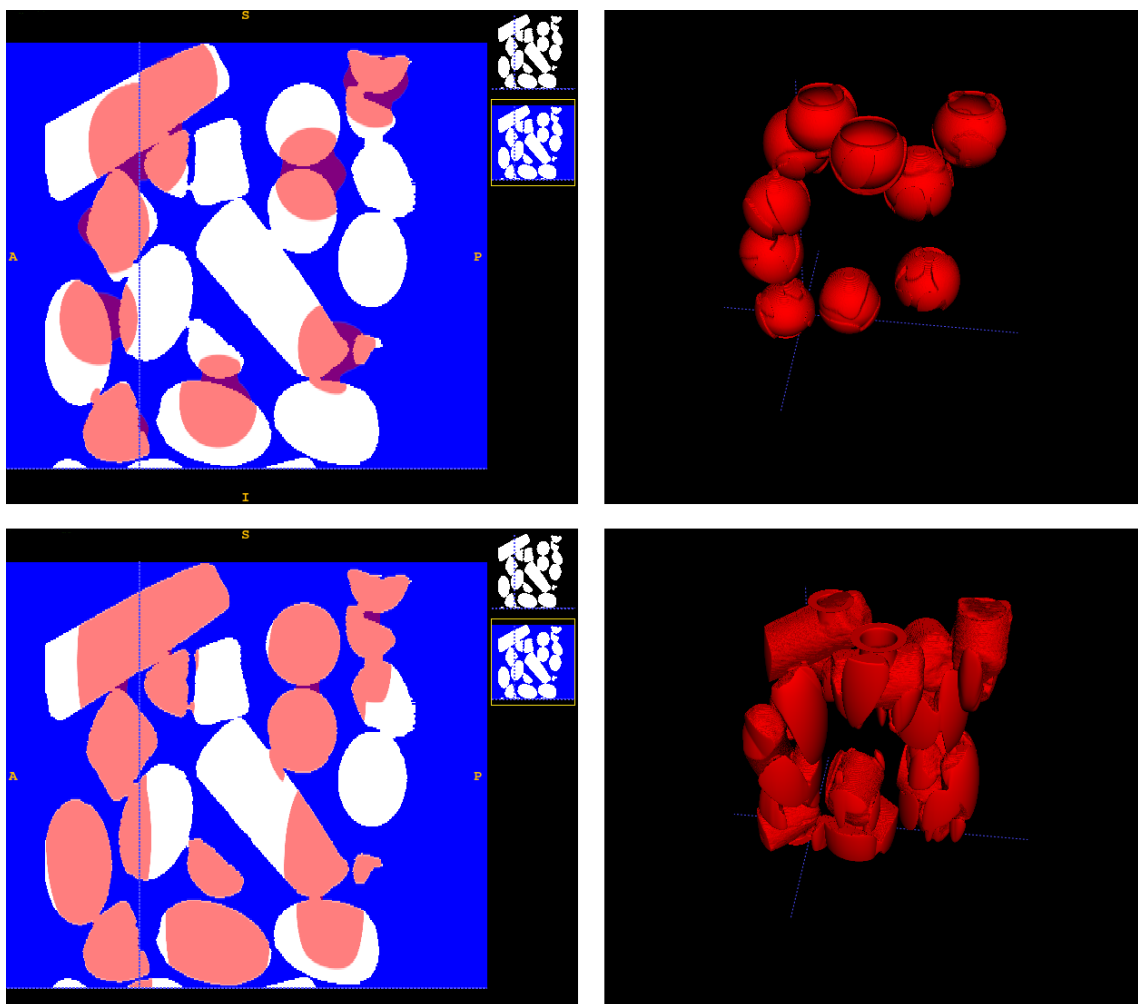
Snímky z tomografu je potřeba před segmentací vhodně upravit. Pro úpravu byl použit program Fiji, který obsahuje široké množství filtrů a utilit pro úpravu grafických snímků. Prvním krokem úpravy je binarizace dat, převedení snímku z odstínu šedi na dvoubarevný snímek. Druhým krokem bylo odstranění nežádoucího šumu ze snímků. To bylo provedeno aplikací mediánového filtru. Třetí krok spočíval v odstranění nádoby, a to pomocí černého mezikruží, které překrylo nádobku. Následně jsem ručně prošel všechny snímky a upravil zbývající nedostatky, které se nepodařilo automaticky odstranit. Výsledek úpravy snímků je na obrázku 57



Obrázek 57: Snímky z tomografu před a po úpravě.

6.6.1 Segmentování snímků struktury aktivního uhlí

Jak již bylo zmíněno, tak pro segmentaci byl využit program ITK-SNAP. Průběh segmentace je vidět na obrázku 58. Vlevo nahoře je zobrazen řez strukturou přibližně po 50 iteracích, červeně je označeno místo, kde probíhá segmentace, modře je označeno pozadí a bíle je označena struktura, která ještě nebyla segmentována. Vpravo nahoře je pak 3D pohled na již vysegmentovanou část. Dolní část obrázku je průběh segmentace po 300 iteracích. Lze vidět, jak došlo k rozšíření vysegmentované oblasti (červená). Zároveň je také vidět jak v místě, kde se nenachází struktura došlo k ústupu segmentované oblasti. Při bližším pohledu na 3D snímek, lze vidět, jak dochází k segmentování okraje domény. Dochází zde ke zkreslení a je vysegmentována i část, kde se struktura nenachází. To je způsobeno tím, že okrajové snímky z tomografu obsahují část struktury. Struktura, která byla skenována, byla větší než oblast skenovaná tomografem. Na snímcích řezu to lze pozorovat ve spodní části struktury, kdy je zachycena jen část peletek aktivního uhlí. Pro tvorbu sítě je potřeba tuto nepřesnost vzniklou při segmentaci upravit.

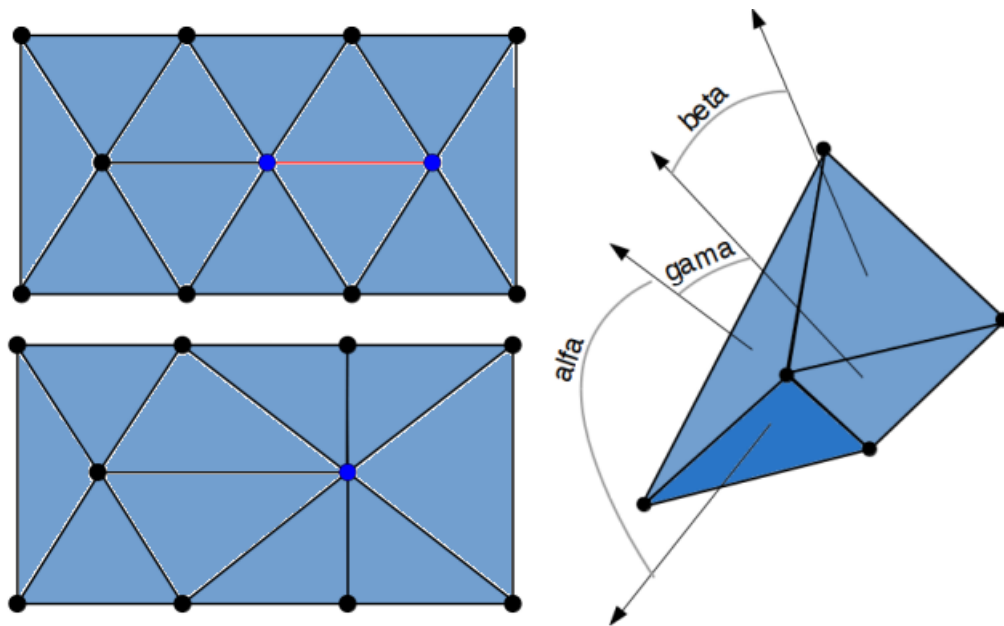


Obrázek 58: Průběh segmentace.

6.6.2 Úprava a vyhlazení geometrie struktury aktivního uhlí

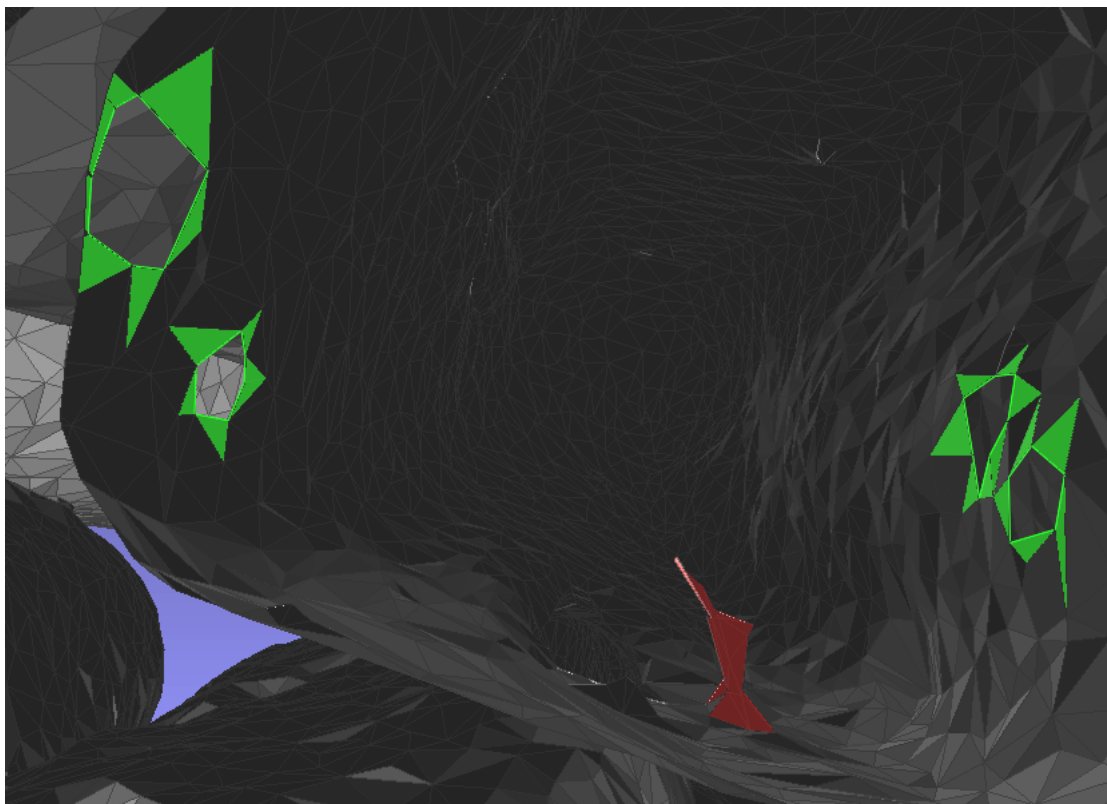
Geometrie získaná segmentací není přímo vhodná pro tvorbu sítě a je potřeba ji vhodně zjednodušit a upravit. Geometrie ze segmentace byla tvořena více jak 20 miliony ploch. Snížení počtu ploch tvořících výslednou geometrii bylo dosaženo pomocí kvadratického kolapsu hran. Tento způsob snížení funguje tak, že jedna hrana geometrie je smazána a dva body tvořící tuto hranu se sloučí do jednoho. Pro názornost je tento princip vyobrazen na obrázku 59 vlevo. Červeně je označena úsečka, která bude odebrána a modře jsou označeny body, které budou sloučeny. V tomto případě došlo ke snížení hned dvou trojúhelníkových ploch. Tato metoda je velice jednoduchá jak principiálně, tak i co se týče programové realizace.

Po snížení počtu ploch je potřeba celou geometrii zkontrolovat, zda nedochází k nějakým průnikům, případně, zda neobsahuje geometrie nějaké díry, které by pak vadily při síťování. Pro tento účel byl použit program MeshLab, který obsahuje řadu nástrojů na úpravu geometrie v stl formátu. Po identifikaci průniků, byly tyto plochy smazány a následně prázdná místa vyplněna. Dále byla prověřena místa s ostrými přechody. Zde byla využita jednoduchá inspekce v podobě porovnání jednotlivých normál ploch. V případě, že se úhel mezi jednotlivými normálami výrazně lišil, byla tato plocha označena aby mohla být dále upravena. Na obrázku 59 vpravo je pak tento princip ukázán. Tmavě modře je označena plocha, jejíž směr normály se výrazně liší od ostatních. Nutno poznamenat, že takto byly označeny i plochy, kde se nacházela ostrá hrana struktury. Proto byla úprava prováděna ručně po bližší inspekci označených ploch. Programově tento úkon nebyl nikterak složitý neboť samotný formát stl obsahuje informaci o směru normály dané plochy.



Obrázek 59: Princip kvadratického kolapsu hran (vlevo) a princip úhlu mezi normálami (vpravo).

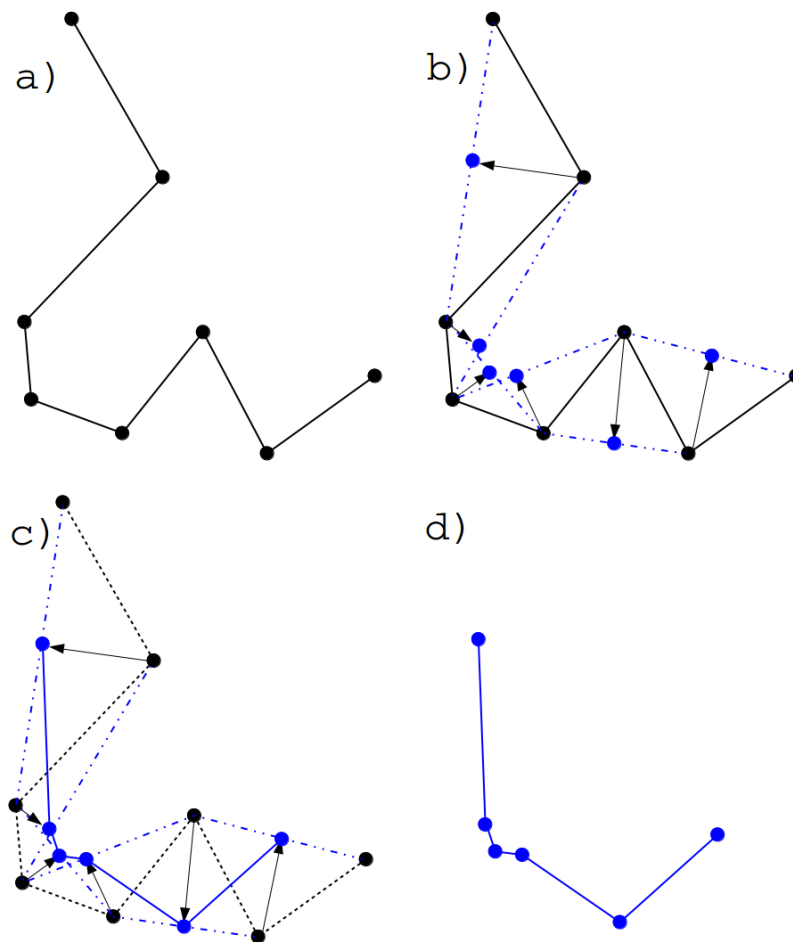
Pro lepší představu je tato identifikace vyobrazena na obrázku 60. Červeně je zde označeno problémové místo, které bylo potřeba odstranit. Po odstranění vznikne díra, podobná těm které jsou ve stejném obrázku ohraničeny zelenými ploškami. Tato díra je pak posléze vyplněna novými ploškami.



Obrázek 60: Ostrý přechod v geometrii aktivního uhlí.

Průniky a ostré rohy se ve velké míře nacházely u geometrie, kde nedošlo před segmentací k úpravě dat. U předem upravených snímků zabrala korekce geometrie pouze zlomek času, který byl potřeba pro korekci geometrie segmentované na neupravených snímcích. Časová náročnost korekce geometrie u neupravených snímků byla přibližně 150 hodin, v případě upravených snímků trvala necelé 2 hodiny a úprava snímků před segmentací trvala přibližně 1 hodinu. Je potřeba ještě zmínit, že ve prospěch úpravy snímků hraje i čas samotné segmentace, který byl čtvrtinový oproti neupravené variantě.

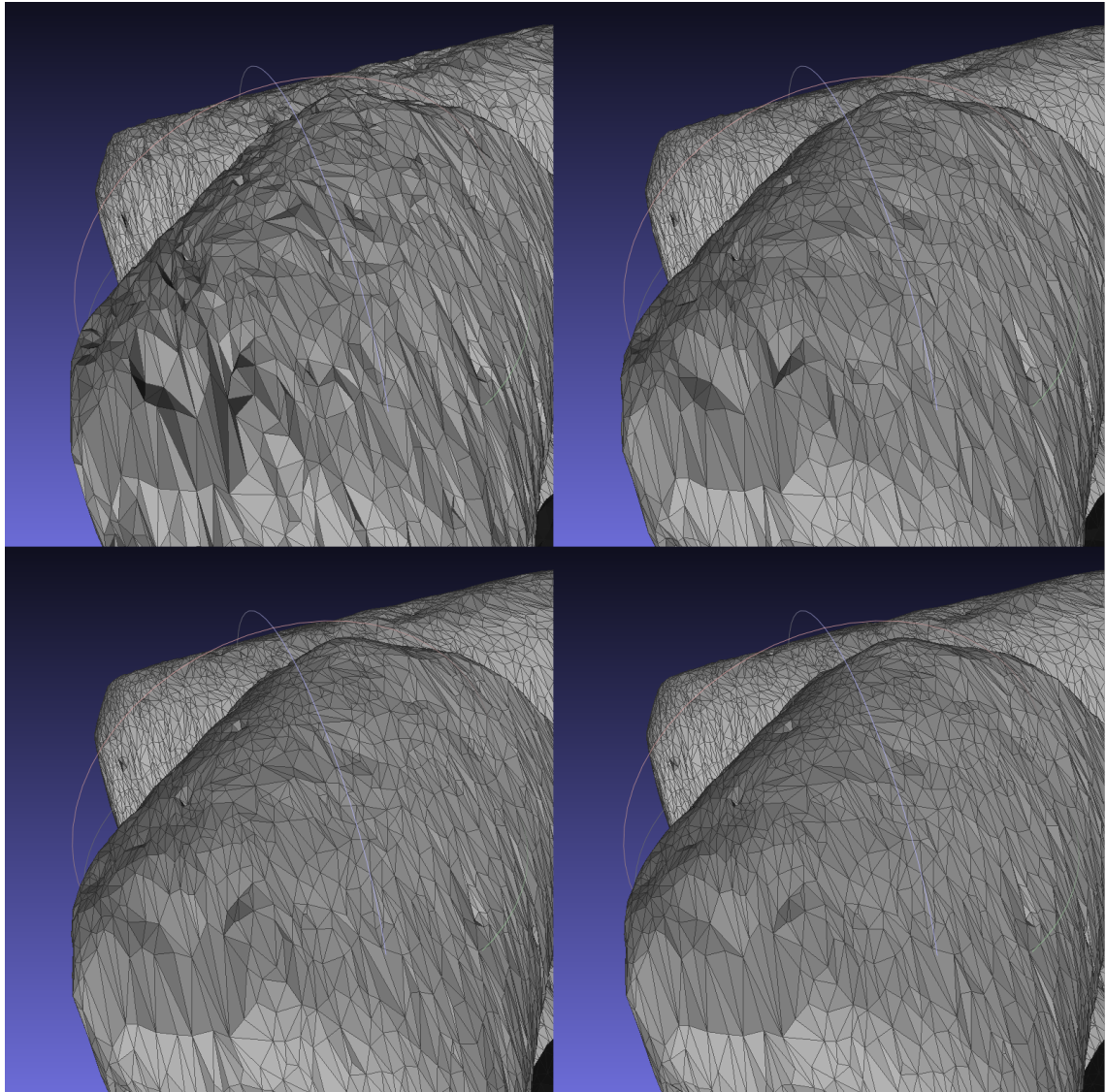
Vyhlazení ploch bylo provedeno Laplaceovým filtrem. Princip je zjednodušeně popsán na obrázku 61. V části a) je původní křivka, v části b) je postup tvorby nových uzlových bodů a v části c) je spojení nových bodů. Výsledná vyhlazená křivka je v části d). Tento postup lze aplikovat vícekrát a můžeme tak docílit ještě většího vyhlazení. Je ale potřeba aplikovat toto vyhlazování po částech, aby nedošlo i k vyhlazení hran jednotlivých peletek. V mém případě byly vyhlazeny nejprve pláště peletek a následně jejich podstavy.



Obrázek 61: Princip Laplaceova vyhlazení.

Jak aplikace Laplaceova vyhlazení změnila strukturu lze vidět na obrázku 62. Vlevo nahoře je obrázek části struktury před vyhlazením. Jsou zde patrné velké nerovnosti, které je potřeba vyhladit. Obrázek vpravo nahoře je po jednom kroku vyhlazení. Už na první pohled jde vidět, že struktura byla dobře vyhlazena, stále se však zde nachází několik nerovností. Tyto nerovnosti byly zčásti odstraněny opětovnou aplikací Laplaceova vyhlazení, vlevo dole po dvou krocích a vpravo dole po třech krocích. Rozdíl mezi dvou krokovým a tříkrokovým vyhlazením je v této oblasti nepatrný. Vzhledem k tomu, že v některých částech byly velké nerovnosti a dva vyhlazovací kroky nestačily, bylo na strukturu aplikováno tříkrokové vyhlazení. Po procesu vyhlazení se sice nezmenšil počet plošek, které tvořily strukturu, ale pro proces síťování bylo potřeba docílit co nejhladší struktury.

Vyhlazením se nám ztrácí informace o drsnosti povrchu, ale vzhledem k náročnosti celého problému to byl jeden z kroků, jak snížit výpočetní náročnost. Je ale potřeba mít stále na paměti, že toto zjednodušení se promítne do výsledků ze simulace a může to být jedna z příčin odlišnosti výsledků ze simulace a experimentu. Drsnost má v našem případě vliv na součinitel přestupu hmoty, podobně jako tomu je v případě přestupu tepla [1]. Existují způsoby, jak drsnost zahrnout do matematického modelu, aniž by byla přímo modelována [62], ale pro případ přestupu hmoty při adsorpci, by bylo potřeba provést v této oblasti intenzivnější výzkum a na to není v této práci prostor.



Obrázek 62: Vyhlazení struktury Laplacovým filtrem.

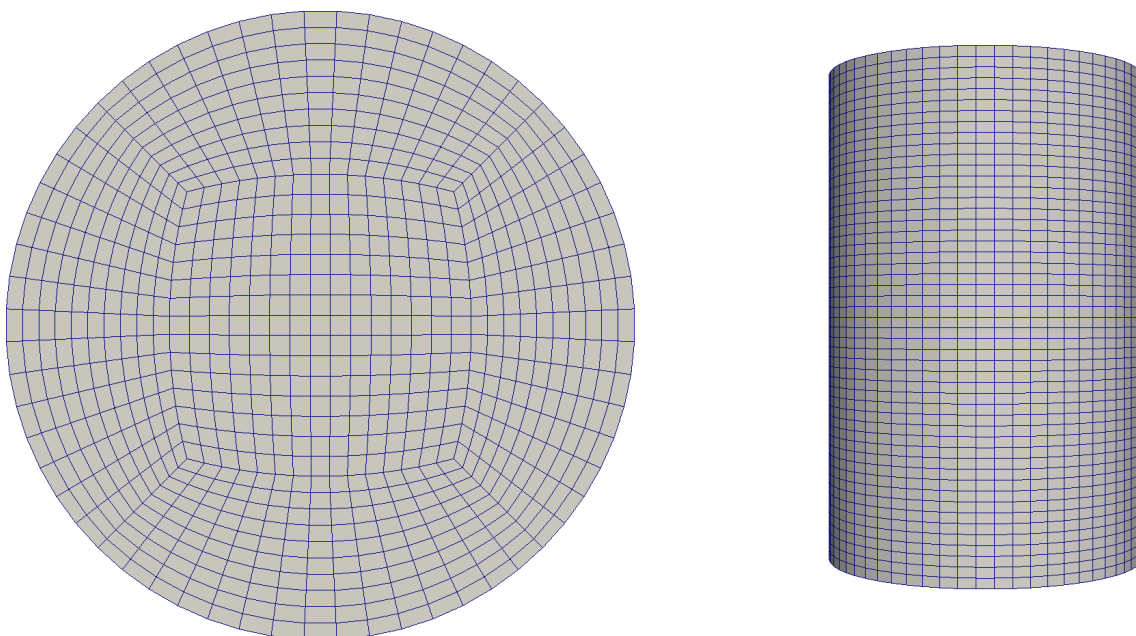
Předchozí popsané úkony zajistily, že geometrie prakticky neobsahuje žádné chyby a je nyní vhodná pro tvorbu sítě. Závěrem lze říci, že nejvíce času zabrala ruční inspekce struktury, kdy bylo potřeba projít vytipovaná místa a ručně je opravit. Tuto část by bylo vhodné v budoucnu zautomatizovat a snížit tak časovou náročnost úpravy geometrie. Na tuto automatizaci by se nejlépe hodila metoda neuronových sítí.

Na závěr k této podkapitole bych rád zmínil, že dohromady byly snímky segmentovány dvakrát. Při první segmentaci byly použity neupravené snímky získané z tomografu. Geometrie, které byla následně získána obsahovala velké množství chyb a nakonec nešla ani upravit do formy, která by byla vhodná pro tvorbu sítě. Z toho důvodu byl proces segmentace opakován a to již s upravenými snímky. Po segmentaci byla geometrie dále upravena podle dříve popsaného postupu.

6.6.3 Tvorba sítě pro strukturu aktivního uhlí

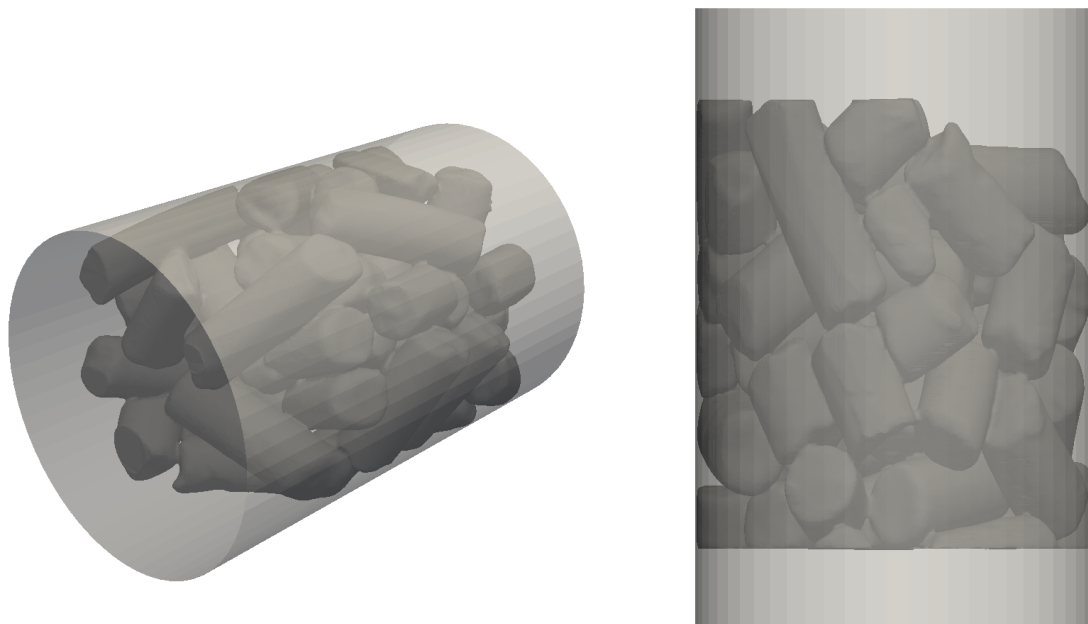
Síť byla vytvořena pomocí programu *SnappyHexMesh*, který je součástí OpenFOAMu. Tento program umožňuje vytvořit síť pomocí vyjmutí geometrie na předem vytvořené základní síti. Ve stručnosti jde o proces, kdy jsou vyjmuty buňky sítě v oblasti, kde se nachází daná geometrie. Tímto způsobem je vytvořena hrubá síť, která je pak následně vyhlazena. Po vyhlazení je doplněno zjemnění v blízkosti stěny, tak aby mezní vrstva mohla být správně modelována.

Základní strukturovaná síť byla vytvořena pomocí programu *BlockMesh*. Síť se skládala z pěti bloků, jeden středový a čtyři okrajové. Byla tvořena 41 250 hexahedrálními buňkami. Maximální ortogonalita této sítě 23,7 a průměrná 5,8. Maximální poměr stran 2,01. Nebylo zde aplikováno zjemnění v blízkosti stěny, toto zjemnění bude provedeno až v programu *SnappyHexMesh*. Čelní a boční pohled na síť je na obrázku 63.

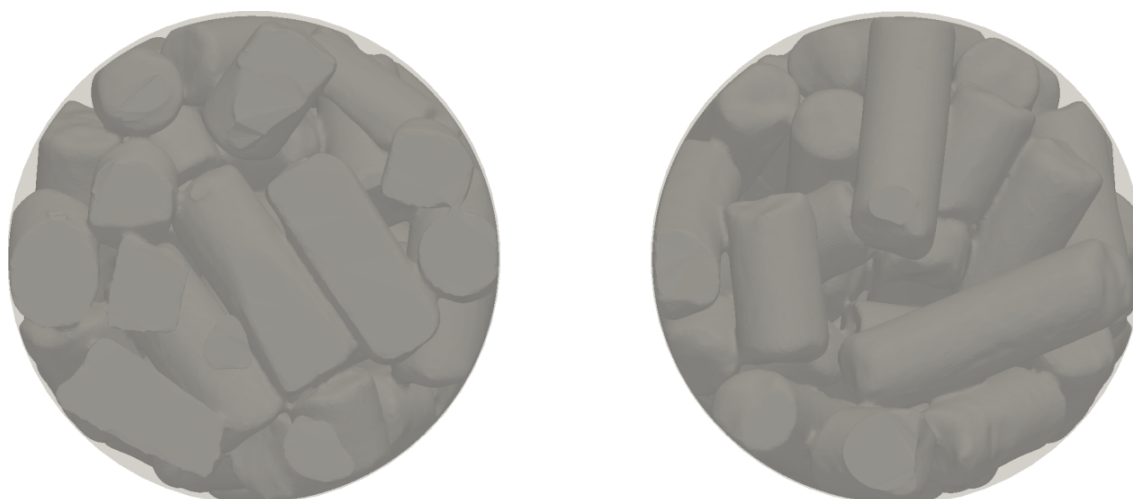


Obrázek 63: Základní vstupní síť do programu *SnappyHexMesh*.

Z důvodu značné složitosti struktury byla tvorba sítě tvořena v několika krocích, aby bylo dosaženo co nejlepší kvality. Zjemnění sítě v blízkosti stěny bylo provedeno pouze pro finální síť a to z důvodu úspory času potřebného pro vytvoření sítě. Pro lepší názornost je 3D pohled a čelní pohled na doménu na obrázku 64. Půdorys a spodní pohled na doménu je na obrázku 65. Tmavě šedá barva označuje místo s aktivním uhlím.

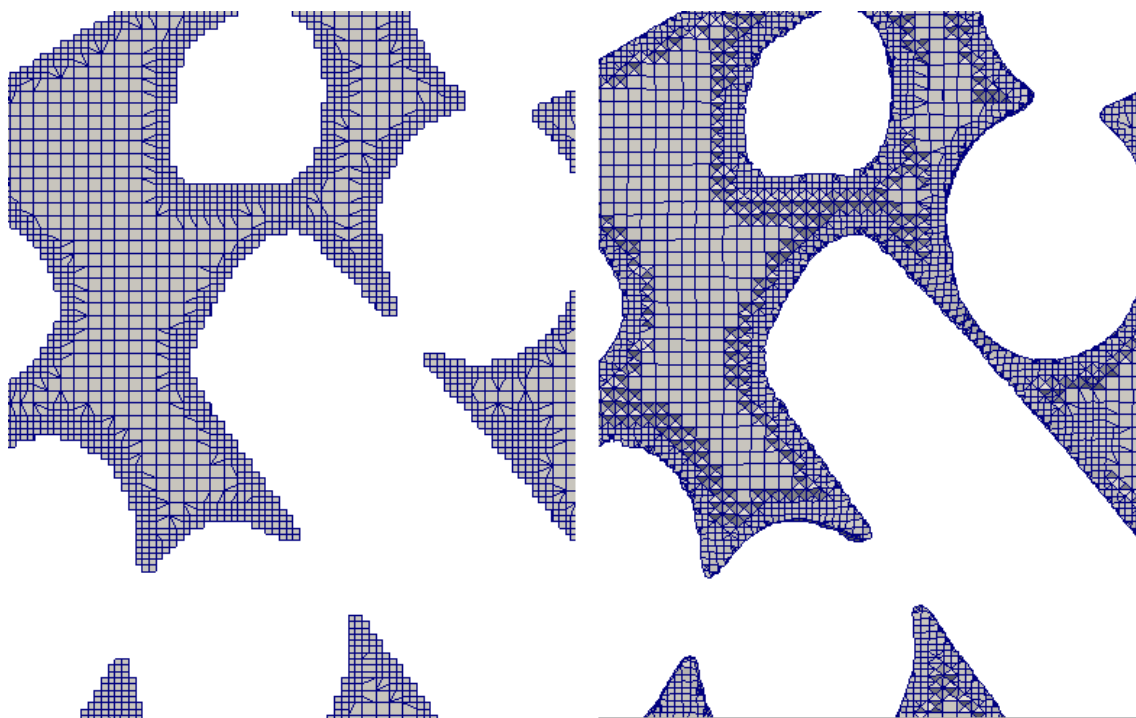


Obrázek 64: Výpočetní doména, vlevo 3D pohled, vpravo čelní pohled.



Obrázek 65: Půdorys a spodní pohled na výpočetní doménu.

Proces při kterém jsou vyhlazeny ostré přechody mezi buňkami je výpočetně velmi náročný a zabere více jak 90 % celkového času při tvorbě sítě. Na obrázku 66 je ukázka před (vlevo) a po (vpravo) vyhlazení okrajů. Nastavení algorytmu pro vyhlazení zabralo nejvíce času. Jednalo se zejména o zvolení vhodného počtu iterací pro posun jednotlivých bodů. Zjemnění sítě v mezní vrstvě bylo provedeno rozdělením buněk u stěny na pět vrstev s faktorem růstu tloušťky buňky 1,2.



Obrázek 66: Detail výpočetní sítě před o po vyhlazení okrajů.

6.6.4 Nastavení numerické simulace

Síť vygenerovaná pomocí programu *SnappyHexMesh* byla tvořena z 8,6 milionů buněk. Byly ještě vytvořeny tři další sítě s počtem buněk 3,7 milionu a 6,1 milionu. Na vstupu byl definován rychlostní profil, kde střední rychlost odpovídala střední rychlosti pro experiment. Dále byla nastavena vstupní koncentrace a také koncentrace v místě s aktivním uhlím. V tomto případě byla pro turbulenci použita metoda LES a také PANS s nastaveným limitem $f_k = 0.1$. Opět zde předpokládám přechod do turbulence vlivem struktury a proto jsme použil tyto dvě metody. Je otázkou, zda PANS dokáže dobře predikovat výsledky i pro takto nízké rychlosti. Pokud by přestup hmoty predikovaný jednotlivými metodami byl stejný jako v případě validačního případu, dala by se výsledná simulace pracovní smyčky TSA významně urychlit při použití metody PANS.

Pro časovou diskretizaci bylo použito Crank-Nicolsonovo schéma. Diskretizace gradientů byla provedena metodou nejmenších čtverců. Konvektivní členy byly diskretizovány schématem LUST, které kombinuje centrální schéma se schématem upwind 2. řádu a to v poměru 75 % centrální schéma a 25% upwind. Kombinované schéma jako je LUST je hojně užíváno u metody PANS. Nastavení PISO algoritmu pro numerickou simulaci je totožné jako pro zjednodušený případ. Jediná změna se týkala počtu vnitřních tlakových smyček, které byly navýšeny z původních 4 na 8 a to z důvodu lepší konvergence, při použití relativní tolerance 0,25. To znamená, že při každé smyčce by se mělo residuum snížit o čtvrtinu. Oproti původním 4 smyčkám, kdy docházelo k velkému množství iterací došlo ke snížení časové náročnosti jednoho časového kroku na polovinu.

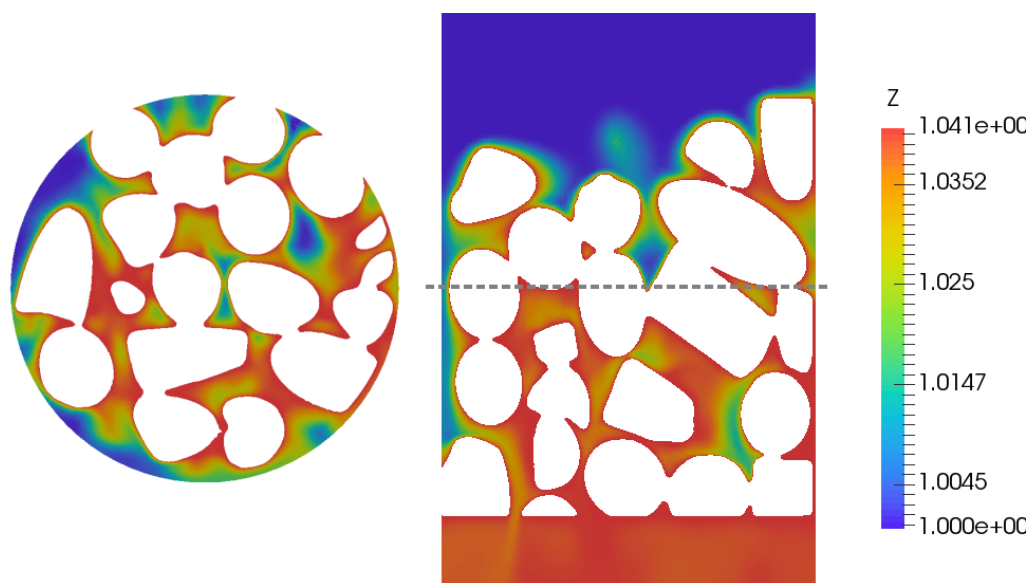
6.6.5 Výsledky pro reálnou strukturu

Test nezávislosti sítě na řešení byl proveden na třech sítích, u kterých se lišil počet přechodových buněk při zjemňování sítě směrem ke struktuře. V tabulce 12 je uveden souhrn vlastností pro jednotlivé varianty. Numerická simulace pro síť s nejmenším počtem buněk predikovala vyšší přestup tepla v porovnání s jemnější sítí. Rozdíl je více než 40 %, proto jsem se rozhodl pro další porovnání použít výsledky ze simulace pro nejjemnější síť m2.

Tabulka 12: Varianty pro test nezávislosti sítě na reálné struktuře

| varianta | počet buněk n (milion) | počet vrstev | Sh |
|----------|-----------------------------|--------------|------|
| m0 | 3,7 | 2 | 2,1 |
| m1 | 6,1 | 3 | 1,6 |
| m2 | 8,6 | 4 | 1,5 |

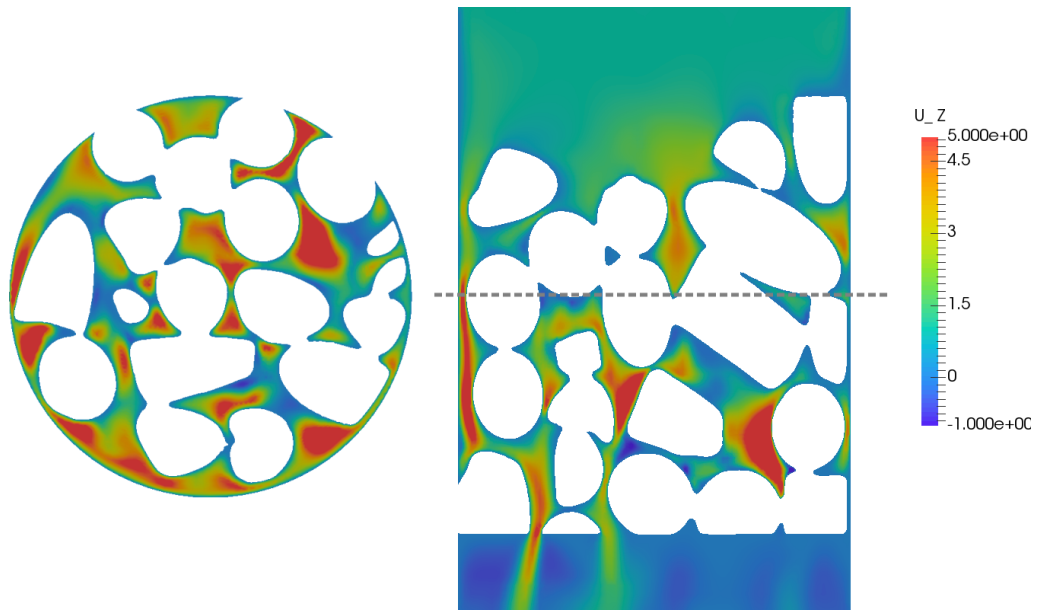
Na obrázku 67 je zobrazen přenos hmoty ze struktury pro příčný a podélný řez strukturou. Místo příčného řezu je označeno v pravé části. Vstup do komory se nachází v horní části a výstup je ve spodní části. Je zde vidět, jak postupně docházelo k uvolňování CO_2 ze struktury. Lze si povšimnout i jaký vliv zde měla molekulární difuze. V horní části domény, kde se nacházely první peletky, docházelo ke zvýšení koncentrace i proti směru proudu.



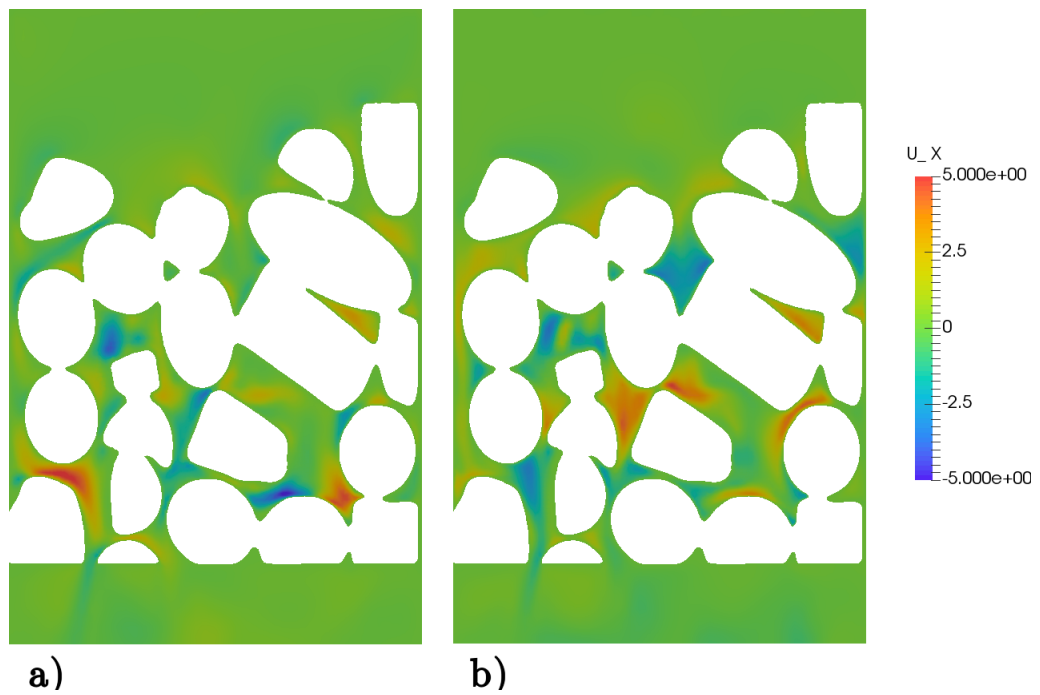
Obrázek 67: Kontury normované koncentrace, vlevo příčný řez a vpravo podélný řez.

Na obrázku 68 je rychlostní pole podélné složky rychlosti v příčné řezu (vlevo) a v podélném řezu (vpravo). Místo příčného řezu je označeno vpravo části. Rychlostní pole pro příčné složky okamžité rychlosti je na obrázku 69 pro podélný řez strukturou a na obrázku 70 pro příčný řez strukturou. Z kontur je patrné, že různá šířka mezery mezi jednotlivými peletkami výrazně ovlivnila proudění v komoře. Kontury příčných složek rychlosti ukazují, že v komoře docházelo k dobrému mísení směsi napříč proudem. Tomu

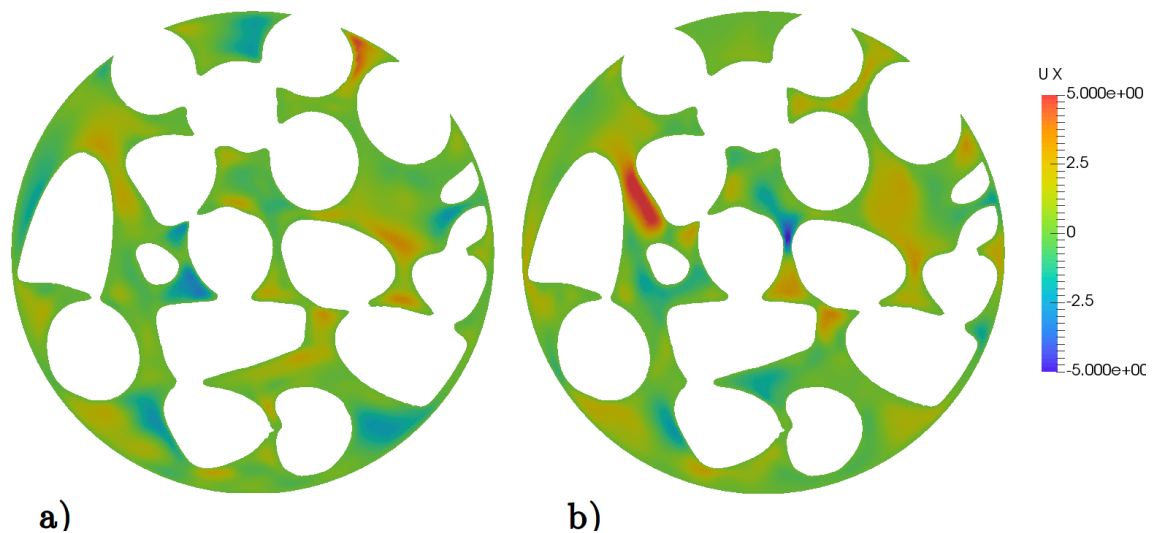
také nasvědčovaly kontury koncentrace směsi, kde výstupní koncentrace byla prakticky uniformní.



Obrázek 68: Kontury podélné rychlosti, vlevo příčný řez a vpravo podélný řez.



Obrázek 69: Kontury příčné rychlosti v podélném řezu, vlevo vodorovná a vpravo svislá.



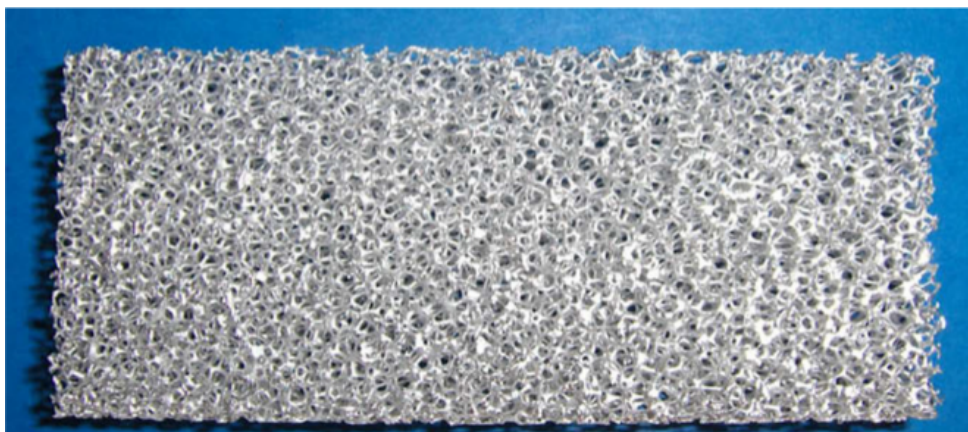
Obrázek 70: Kontury příčné rychlosti v příčném řezu, vlevo vodorovná a vpravo svislá.

Predikovaná hodnota Sherwoodova čísla reálné struktury je $Sh = 1.5$ pro LES i PANS. Charakteristický rozměr použitý při výpočtu Sherwoodova čísla byl vypočten pomocí vztahu $D = 2(d + l)/\pi$, kde d je průměr peletky a l je průměrná délka. Důvod, proč jsem zvolil tento vztah je, že peletky jsou v prostoru volně uspořádány a je potřeba brát v úvahu i pozici, kdy osa peletky je paralelně na směr proudu.

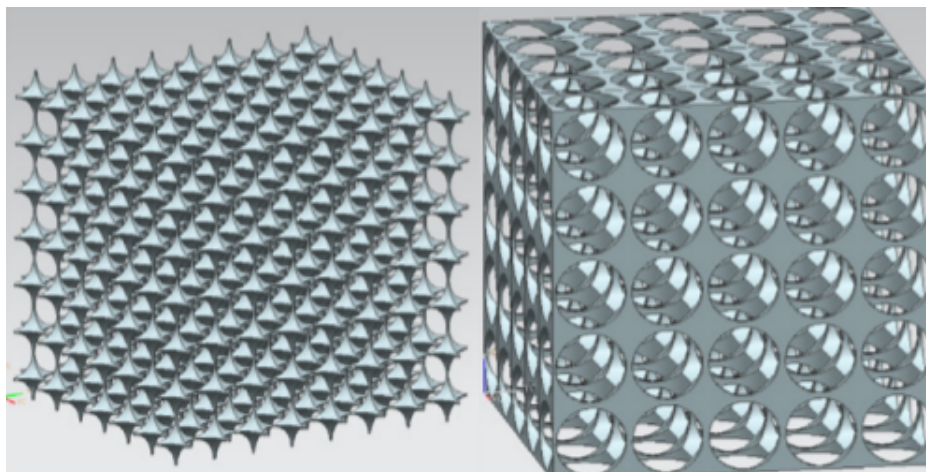
Vzhledem k tomu, že obě metody predikovaly totožnou hodnotu Sherwoodova čísla, rozhodl jsem se pro finální simulaci TSA smyčky použít právě PANS. V případě PANS lze použít i větší časový krok při zachování přesnosti simulace oproti metodě LES.

6.7 Náhrada reálné struktury aktivního uhlí

Vzhledem k náročnosti vytvoření kvalitní sítě pro reálnou strukturu aktivního uhlí a také k náročnosti samotného výpočtu, bylo potřeba najít alternativní metodu, jak blíže studovat proces adsorpce pomocí numerické simulace. Jedna z metod je založena na vytvoření tzv. náhradní struktury [24]. Náhradní struktura může být vytvořena buď s nahodilým rozmístěním prvků a nebo s pravidelným uspořádáním. Prvkem bývají jednoduché geometrické útvary (koule, válce, kvádry, prisma, elipsoidy apod.). Oproti nahodilému rozložení je výhodné použít pravidelné uspořádání. Jde zejména o možnost vytvoření sítě pro jeden prvek a následným kopírováním vytvořit celou strukturu. Pro lepší představu je níže na obrázku 71 uvedena struktura kovové sítě. Ta byla nahrazena tak, že z krychle byl odebrán objem vepsané koule a následně tato struktura nakopírována. Vyobrazení této struktury je ve dvou řezech na obrázku 72.



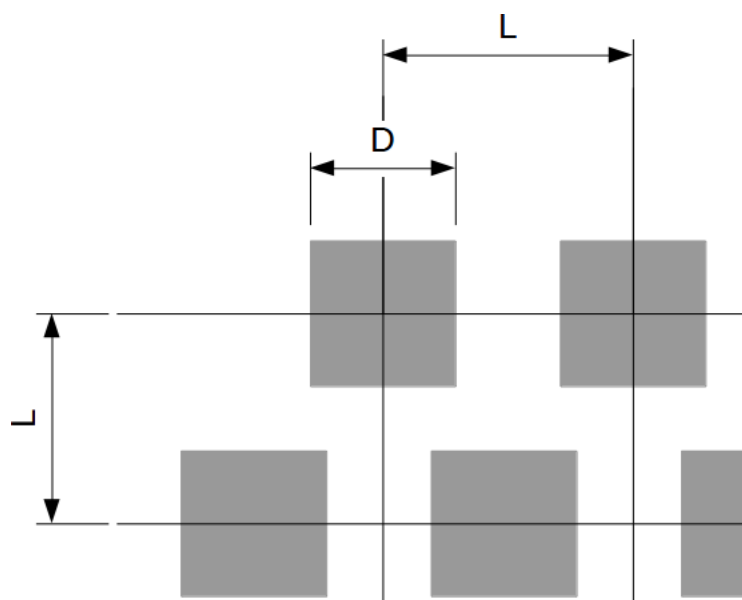
Obrázek 71: Reálná struktura kovové sítě [75].



Obrázek 72: Náhradní struktura kovové sítě [75].

6.7.1 Tvorba náhradní struktury

Pro začátek byla vybrána jednoduchá struktura tvořená svazkem kvádrů a následně i svazkem válců. Zde bylo otestováno několik rozložení a na základě výsledků byla vybrána ta, která nejvíce odpovídala reálné struktuře. Schéma náhradní struktury je na obrázku 73. Písmeno D značí velikost prvku a písmeno L značí rozteč prvku. Pro všechny náhradní struktury platí, že počet vytvořených řad je shodný pro daný rozměr prvku.



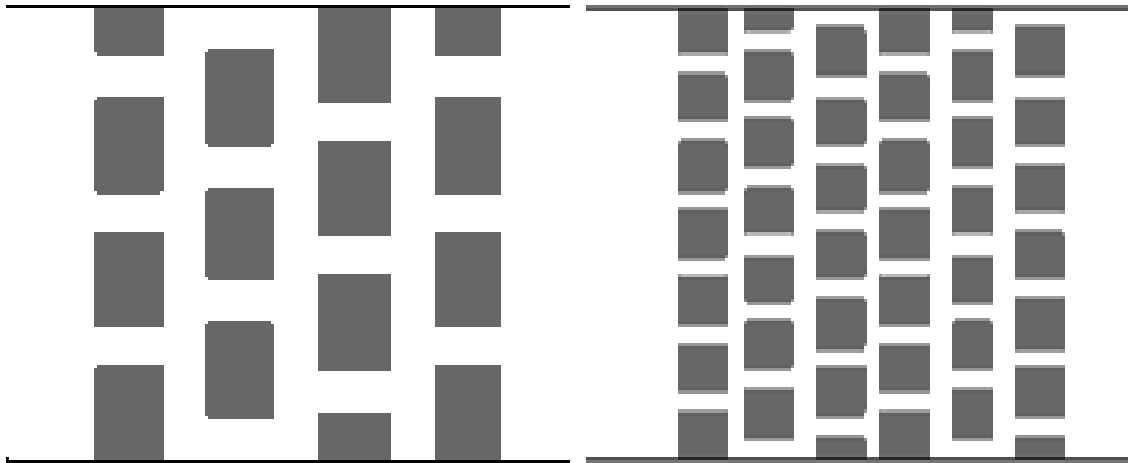
Obrázek 73: Schéma náhradní struktury.

Jednotlivé vygenerované varianty jsou popsány v tabulce 13. Nejmenší velikost prvku odpovídá přibližně průměru peletky aktivního uhlí. Mezera mezi jednotlivými prvky pak odpovídá rozdílu rozteče L a velikosti prvku D. Můj předpoklad je ten, že právě mezera mezi prvky bude mít největší vliv na přestup hmoty. Zmenšením mezery se zákonitě musí zvýšit rychlost v mezeře.

Tabulka 13: Varianty vytvořených náhradních struktur

| varianta | velikost prvku D (mm) | rozteč Lx (mm) | rozteč Ly (mm) | typ prvku (-) |
|----------|-----------------------|----------------|----------------|---------------|
| A1 | 5 | 10 | 10 | válec |
| A2 | 5 | 7,5 | 7,5 | válec |
| A3 | 2,5 | 5 | 5 | válec |
| A4 | 2,5 | 3,75 | 3,75 | válec |
| B1 | 5 | 10 | 10 | hranol |
| B2 | 5 | 7,5 | 7,5 | hranol |
| B3 | 2,5 | 5 | 5 | hranol |
| B4 | 2,5 | 3,75 | 3,75 | hranol |

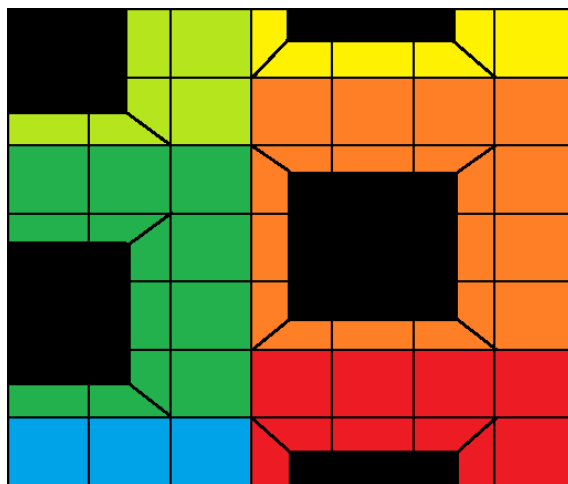
Pro lepší představu rozdílu mezi jednotlivými strukturami jsou na obrázku 74 vyobrazeny dvě varianty náhradní struktury s rozdílnou velikostí prvku a rozteče. Lze si povšimnout, že pro dosažení stejného množství aktivního uhlí v náhradní struktuře byla šířka některých bloků lehce upravena.



Obrázek 74: Náhradní struktury B2 (vlevo) a B4 (vpravo).

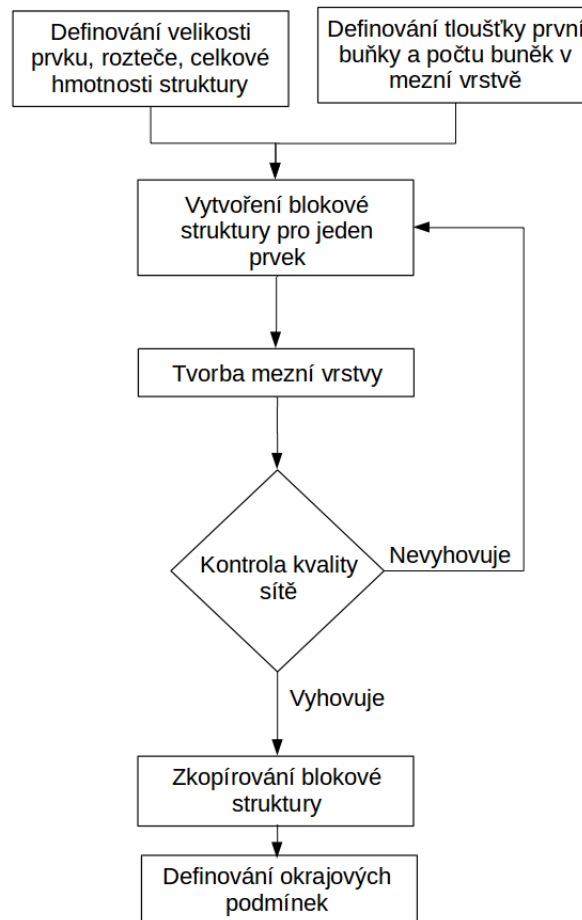
6.7.2 Algoritmus tvorby náhradní struktury

Již dříve bylo zmíněno, že náhradní struktura má oproti reálné výhodu v tom, že se snadněji vytvoří kvalitní síť pro numerickou simulaci. Pro případ náhradní struktury tvořené polem hranolů byla síť vytvořena pomocí bloků. Jedna bloková struktura vždy obsahovala jeden hranol. Tato bloková struktura byla následně nakopírována pro vytvoření celkové náhradní struktury. Pohled na blokovou strukturu je na obrázku 75. Barevně jsou zde odlišeny jednotlivé blokové struktury pro lepší představu, jak celková struktura vznikne.



Obrázek 75: Schéma blokové struktury.

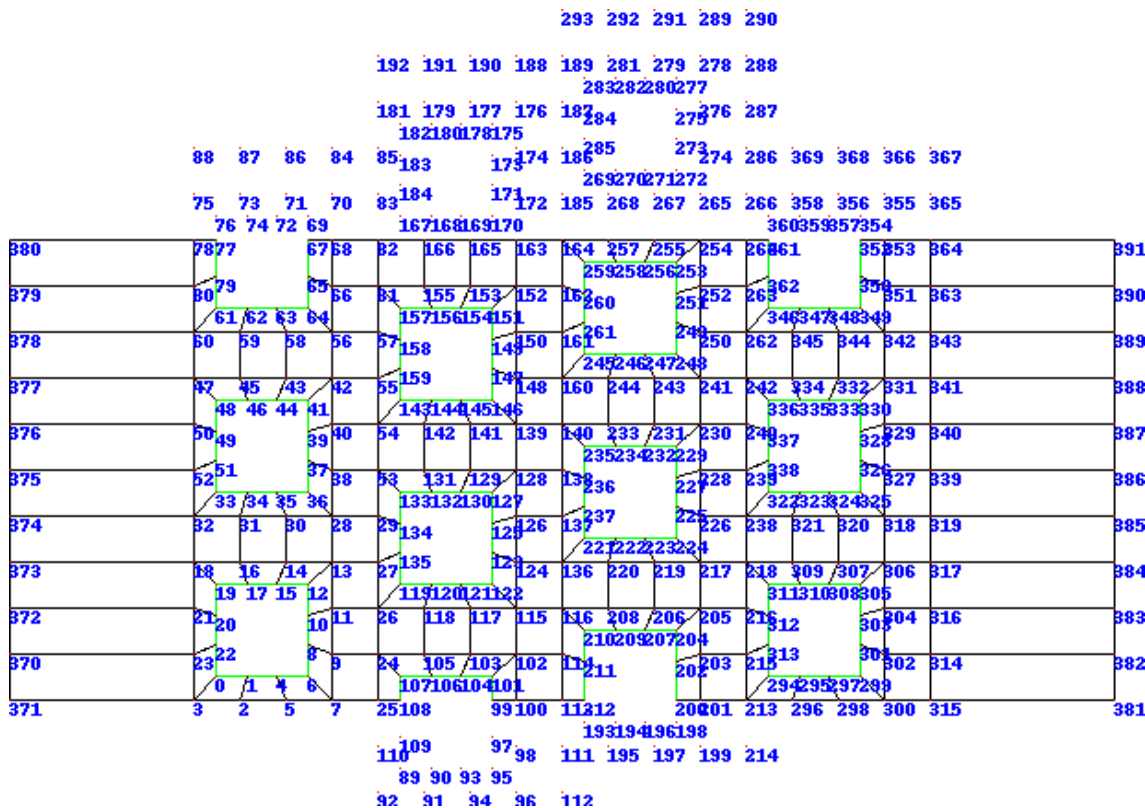
Díky tomuto použitému řešení lze celý proces kopírování zautomatizovat vhodným algoritmem. Tento algoritmus je popsán ve schématu na obrázku 76. Na začátku se definují vlastnosti struktury jako je velikost prvku, z kterého je tvořena, rozteč mezi prvky a hmotnost struktury, která určuje výsledný počet prvků, z kterých je struktura složena. Dále do algoritmu vstupují hodnoty pro zjemnění sítě v blízkosti stěny jako je tloušťka první buňky u stěny a počet buněk v mezní vrstvě. Po zadefinování těchto vstupních hodnot dojde k vytvoření jedné blokové struktury. Následně dojde ke zjemnění v blízkosti stěny a proběhne kontrola kvality sítě. V případě, že síť splňuje určitá kritéria, dojde k jejímu nakopírování pro vytvoření celkové struktury. Posledním krokem je nadefinování okrajových podmínek.



Obrázek 76: algoritmus tvorby náhradní struktury.

Pro zjednodušení kontroly vygenerované struktury je výstupem algoritmu také schéma vytvořených bloků. Toto schéma slouží zejména pro rychlou kontrolu, zda je vygenerovaná struktura tvořena zadaným počtem prvků. Pohled na výstup je na obrázku 77. Z obrázku je patrné, jak docházelo k tvorbě bloků. Nejprve byla vytvořena bloková struktura začínající bodem číslo 0 a končící bodem číslo 32. První blok v této struktuře je vlevo dole a následující blok je vždy sousedící blok proti směru hodinových ručiček od pomyslného středu uprostřed hranolu. Po vytvoření bloků kolem hranolu se vytvoří bloky na hranici struktury. Bloková struktura je následně zkopírována a posunuta nad současnou

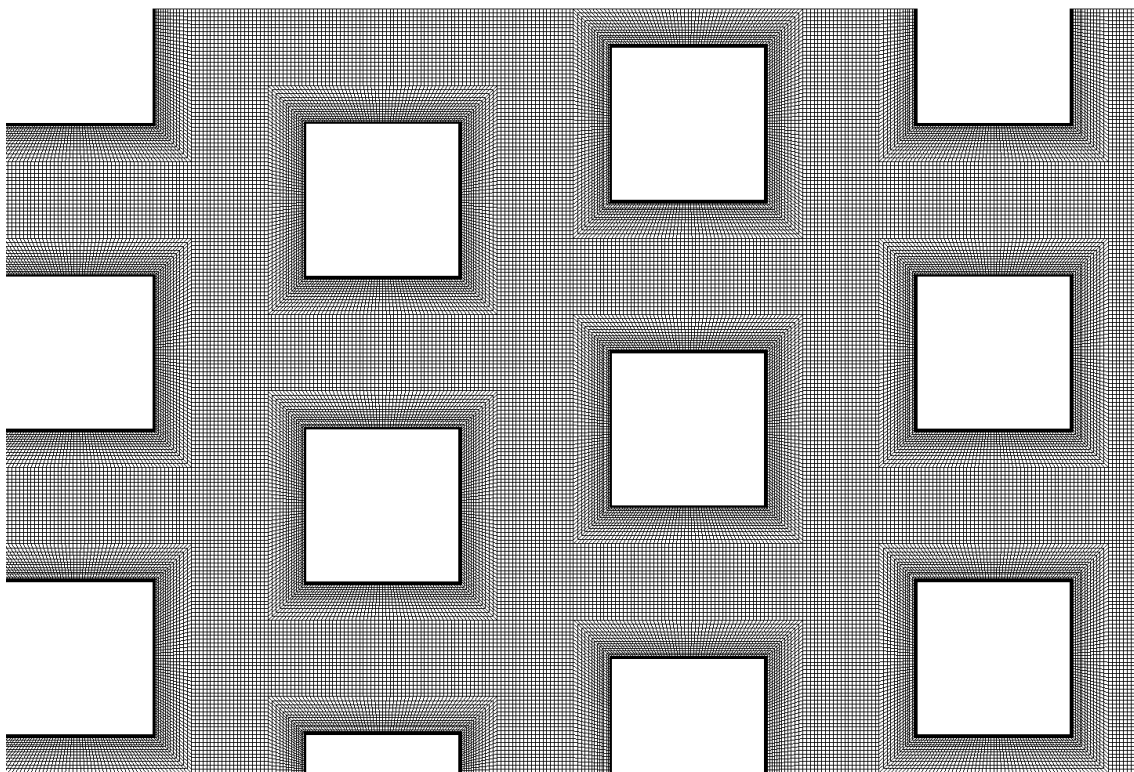
strukturu, po vyplnění celého sloupce dojde k posunu na další sloupec. V případě, že poslední bloková struktura se nevešla celá, tak se zbytek vygeneruje v novém sloupci. Pohled na výpočetní síť takto vygenerované struktury je na obrázku 78.



Obrázek 77: Výstup z programu tvorby struktur pro rychlou kontrolu vytvořené struktury.

Snahou bylo vytvořit i plně hodnotnou strukturovanou 3D síť s náhradní strukturou. Jednotlivé sloupce by pak byly vzájemně pootočený, podobně jako tomu je v případě reálné struktury. Zde jsem narazil na několik obtíží, které vedly k ukončení snah o tuto 3D náhradní strukturu. Nejzásadnější problém byl v dodržení počtu buněk v jednotlivých směrech. V případě, že by mezera mezi bloky měla výrazně menší velikost než samotná velikost prvku, tak by došlo k velkým přechodům. Poměr šířek mezi první a následující buňkou byl mnohem větší než 1.5 (myslen je "cell to cell expansion ratio"). Při tvorbě současné sítě pro náhradní struktury byl poměr menší než 1.2 u většiny náhradních struktur. Výjimkou byla síť s malou šířkou mezery, zde byl poměr 1.5.

Důvod, proč zde tuto skutečnost uvádím, je možný další směr ve výzkumu náhradních struktur, respektive tvorby sítě. V současné době se pro 3D náhradní struktury používají nestrukturované sítě tvořené čtyřstěny, případně šestistěny. Toto řešení ovšem vnáší do simulace chybu z pohledu numerické difuze [3].



Obrázek 78: Ukázka vygenerované sítě pomocí vytvořeného algoritmu.

6.7.3 Nastavení numerické simulace

Vstupní okrajová podmínka byla definována rychlostním profilem. Ten odpovídal střední rychlosti, která byla použita pro simulaci na reálné struktuře. Dále byla definována konstantní vstupní hodnota koncentrace a také hodnota koncentrace v oblasti s aktivním uhlím. Stejně jako v předchozím případě byl použit přístup LES se subgrid modelem WALE.

Diskretizace času pomocí schématu Crank-Nicolsona. Výpočet gradientů byl pomocí metody nejmenších čtverců. Konvektivní člen byl diskretizován schématem LUST. algoritmus byl použit PISO s 4 smyčkami pro výpočet tlaku. Podmínka konvergence pomocí residuí, která byla nastavena pro entalpii $r_H = 10^{-8}$ a pro ostatní proměnné $r = 10^{-6}$. Časový krok byl řízen pomocí CFL podmínky s $CFL = 0,8$. Stejně jako pro předchozí případ bylo hodnoty průměrovány pro statistické zpracování. Z průměrování byly vyjmuty hodnoty pro rozběh proudění.

6.7.4 Výsledky ze simulací při použití náhradní struktury

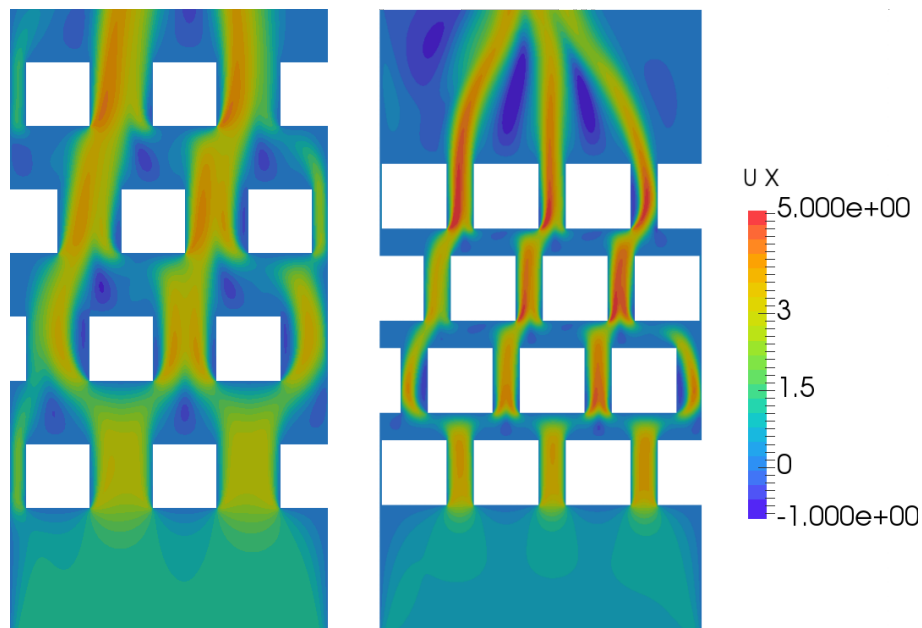
V této podkapitole jsou uvedeny výsledky ze simulací, které byly provedeny pro náhradní struktury. První simulace se týkaly testu nezávislosti sítě na řešení. Tento test byl proveden na náhradní struktuře B1 a byl zjednodušen na 3D případ s periodickou podmínkou na okrajích ve třetím směru. Zjednodušením byl uspořen výpočetní čas, který by v případě simulace celé domény byl několikanásobně větší. Tabulka 14 obsahuje testované varianty kde n značí celkový počet buněk, n_D je počet buněk podél jedné hrany prvku a n_z je počet buněk ve třetím směru. Při pohledu na hodnoty Sherwoodova čísla (Sh) je vidět,

že s rostoucím počtem buněk se snižovala hodnota Sh . Výsledná hodnota Sh pro síť s nejmenším počtem prvků se liší od té s největším počtem buněk o cca 8 %. Důvodem k takto relativně nízké odchylce je s největší pravděpodobností dodržení jemné mezní vrstvy pro správné určení přestupu tepla u všech variant výpočetní sítě. Na základě této studie budou použity parametry pro síť m1 i pro další varianty.

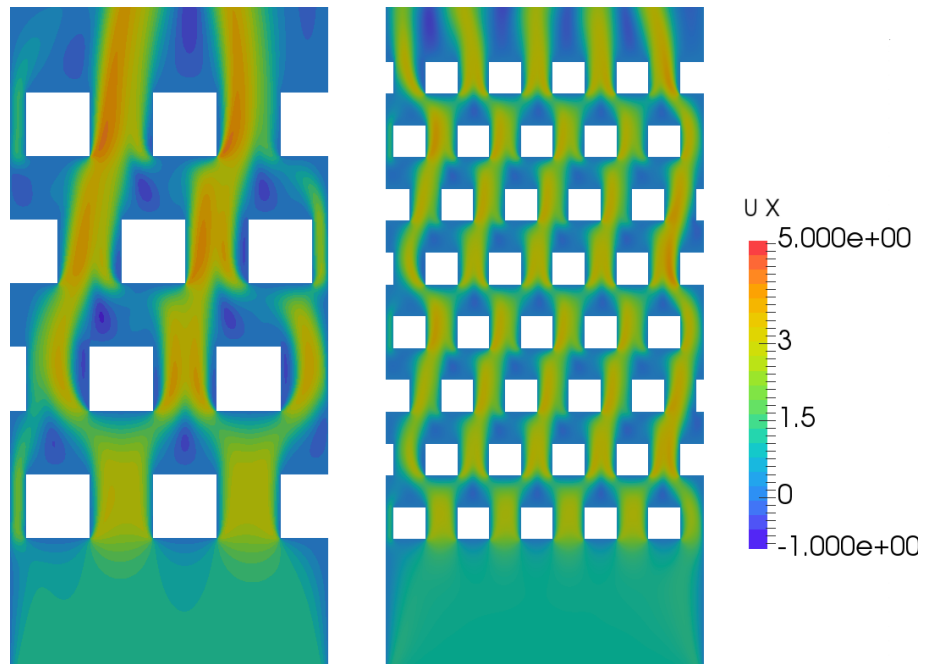
Tabulka 14: Varianty pro test nezávislosti sítě

| varianta | počet buněk n (milion) | n_D | n_z | Sh |
|----------|-----------------------------|-------|-------|------|
| m0 | 0,9 | 15 | 15 | 1.24 |
| m1 | 1,2 | 17 | 20 | 1.17 |
| m2 | 1,8 | 20 | 20 | 1.15 |
| m3 | 2,4 | 22 | 22 | 1.15 |

Níže jsou již uvedeny výsledky pro jednotlivé struktury. Rychlostní pole podélné složky rychlosti pro strukturu B1 a B2 je na obrázku 79 a pro strukturu B1 a B3 na obrázku 80. Normování bylo provedeno pomocí vstupní rychlosti. Vlivem menší mezery mezi jednotlivými bloky u struktury B2 bylo dosaženo vyšších rychlostí v mezeře v porovnání se strukturou B1. Toto urychlení bude mít vliv na přestup hmoty. Rozdíl v rychlostním poli mezi strukturou B1 a B3 není takový jako pro předešlý případ. To je způsobeno tím že šířka mezery u struktury B3 je sice menší než u B1, ale vlivem menší velikosti prvku došlo také k zvětšení počtu mezer.

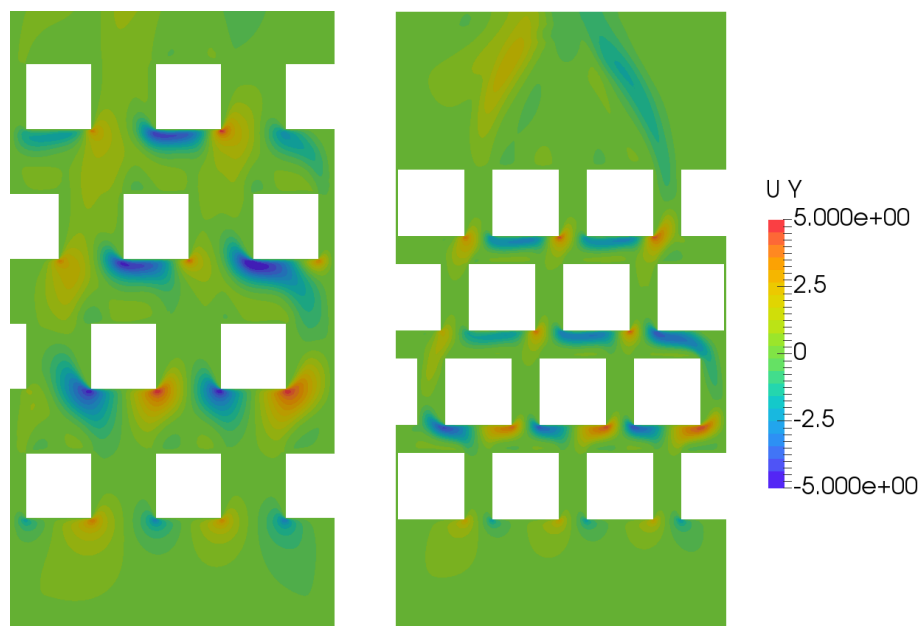


Obrázek 79: Kontury normované podélné složky rychlosti pro náhradní strukturu B1 (vlevo) a B2 (vpravo).

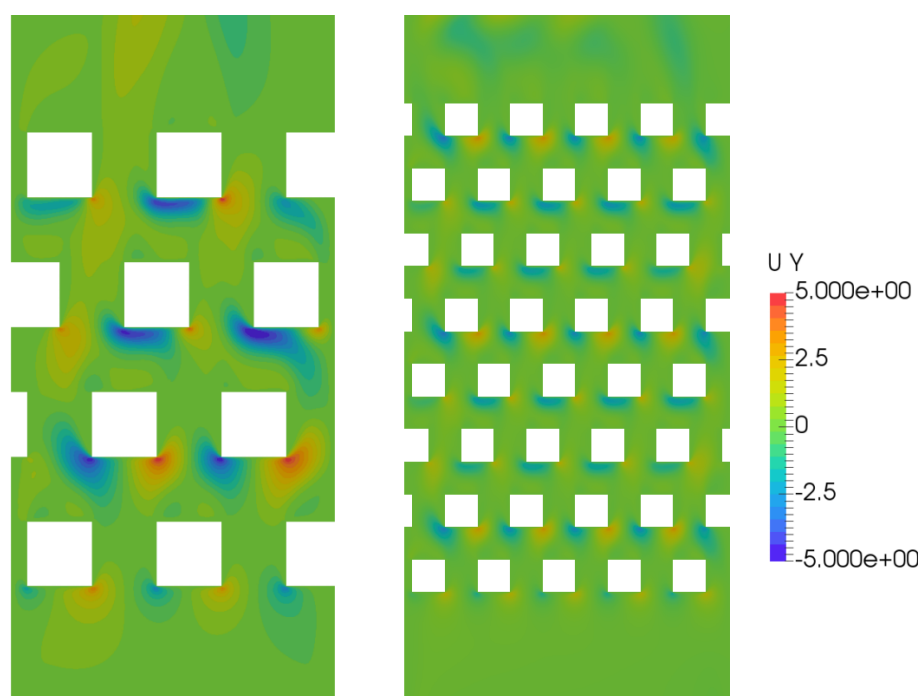


Obrázek 80: Kontury normované podélné složky pro náhradní strukturu B1(vlevo) a B3(vpravo).

Rychlostní pole normované příčné složky rychlosti pro strukturu B1 a B2 je na obrázku 81 a pro strukturu B1 a B3 na obrázku 82. Oproti konturám podélné složky rychlosti, není pro kontury příčné složky rychlosti takový rozdíl mezi jednotlivými strukturami. U struktur B1 a B2 dochází k zajímavému jevu u třetí a čtvrté řady hranolů. V těchto řadách se nachází oblast, kdy čelní strana hranolu je obtékána nerovnoměrně a to konkrétně zprava doleva. Tento jev je způsoben posunutím třetí řady oproti druhé. U první a druhé řady byl hranol obtékán rovnoměrně.



Obrázek 81: Kontury normované příčné složky rychlosti pro náhradní strukturu B1 (vlevo) a B2 (vpravo).



Obrázek 82: Kontury normované příčné složky rychlosti pro náhradní strukturu B1 (vlevo) a B3 (vpravo).

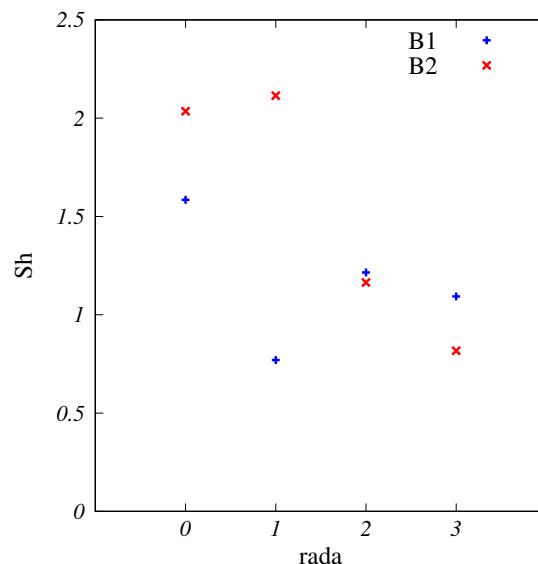
Souhrn vlastností jednotlivých vygenerovaných struktur je v tabulce 15. Zmenšením mezery mezi prvky došlo ke zvýšení přestupu hmoty. Zde jde vidět, jak zákon zachování hmoty vede ke zvětšení rychlosti v mezeře. To je také důvod, proč většina empirických vztahů pro výpočet přestupu tepla ve svazku trubek bere v úvahu rychlost proudění v

nejúžším místě. U struktury s menšími prvky došlo ke snížení přestupu hmoty. V tomto případě je potřeba podotknout, že zmenšením prvku se zároveň zmenší absolutní hodnota mezery, ale relativní poměr zůstává zachován. Při výpočtu přestupu tepla ve svazku trubek (mysleny jsou empirické vztahy odvozené na základě výsledků z experimentu) se objevuje Prandtlovo a Reynoldsovo číslo. V našem případě lze uvažovat Prandtlovo číslo pro všechny varianty stejné a lišit se bude pouze Reynoldsovo číslo. Pro náš případ by Reynoldsovo číslo bylo $Re = UD/\nu$, kde U je rychlost v nejužším místě, D je rozměr prvku a ν je kinematická viskozita. Struktury A1,A2,B1,B2 mají oproti ostatním variantám větší velikost prvku D . Varianty A1,A2 (stejně jako B1,B2) by se lišily v rychlosti proudění v nejužším místě. Z uvedeného vyplývá, že největšího přestupu tepla by bylo dosaženo pro struktury A2 a B2. Při pohledu do tabulky Sherwoodových čísel jsem dosáhl podobných závěrů. Jedná se o případ, kdy platí podobnost mezi přestupem tepla a přestupem hmoty (Reynoldsova analogie). Varianta označená jako AC je výsledek pro reálnou strukturu.

Tabulka 15: Vlastnosti přenosu hmoty (Sherwoodovo číslo) jednotlivých struktur.

| Varianta | A1 | A2 | A3 | A4 | B1 | B2 | B3 | B4 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Sh | 1.08 | 1.49 | 0.70 | 0.93 | 1.15 | 0.74 | 1.01 | 1.50 |

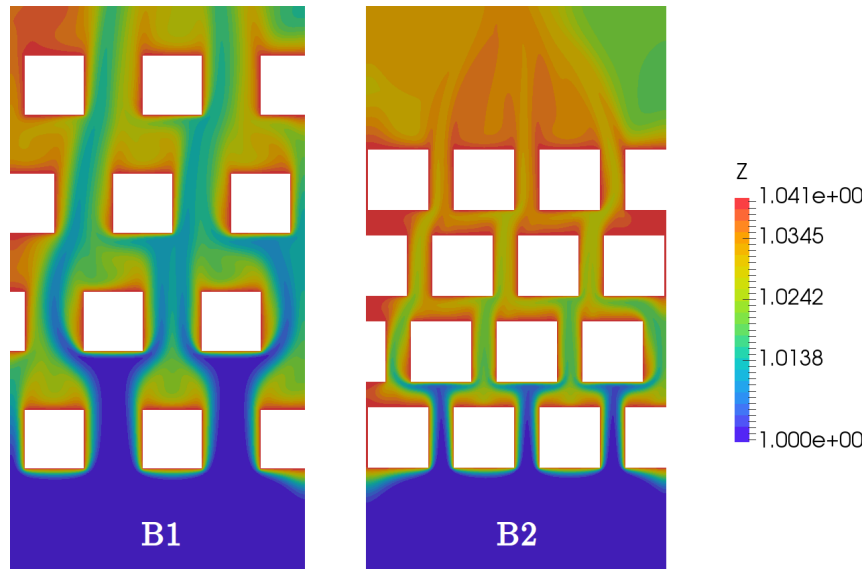
Pro zajímavost zde uvedu ještě závislost Sh na pozici prvku pro struktury B1 a B2, která je na obrázku 83. Z grafu je patrné, jaký vliv má rozteč mezi prvky, kde u menší mezery (B2) je přestup hmoty výrazně vyšší než pro strukturu s větší mezerou (B1). Ovšem toto platí pouze pro nultou a první řadu. V druhé a třetí řadě dochází k rapidnímu poklesu přenosu hmoty pro strukturu B2 a to až pod hodnotu Sherwoodova čísla pro strukturu B1. Dále stojí za povšimnutí změna přestupu hmoty mezi nultou a první řadou. U struktury B1 došlo k výraznému poklesu součinitele přestupu hmoty a naopak u struktury B2 došlo k mírnému zvýšení.



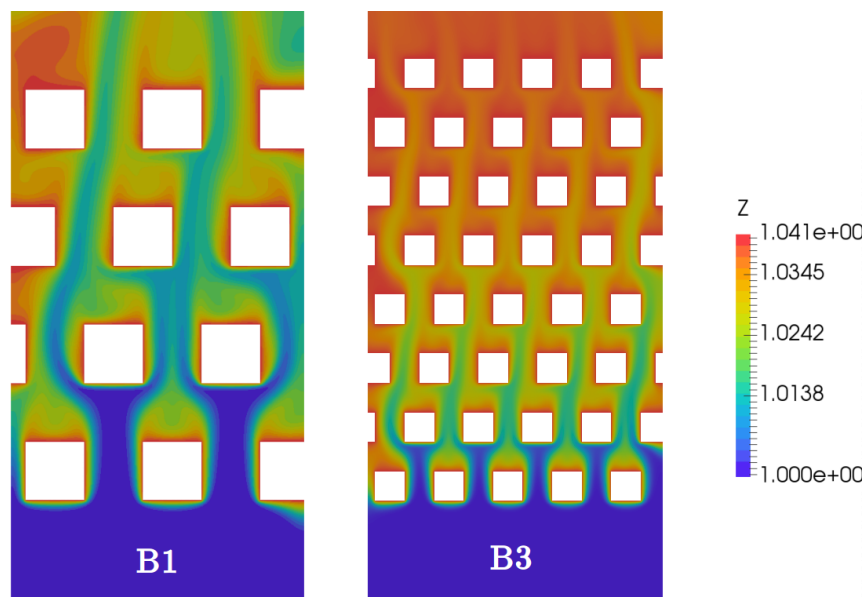
Obrázek 83: Závislost Sherwoodova čísla na pozici prvku.

Přestup hmoty ze struktury lze zobrazit i pomocí kontur koncentrace. Ty jsou zobrazeny na obrázku 84 pro struktury B1 a B2 a na obrázku 85 pro struktury B1 a B3. Kontury

jsou normovány hodnotou vstupní koncentrace. Zde si můžeme povšimnout důvodu většího přestupu hmoty v řadě 1 pro strukturu B2, kdy menší mezera mezi jednotlivými řadami vedla k ovlivnění úplavu za hranolem právě pro strukturu B2. Kontury koncentrace jsou velice podobné pro strukturu B1 a B3, je to z důvodu stejné relativní vzdálenosti mezi jednotlivými prvky.



Obrázek 84: Kontury normované koncentrace pro náhradní strukturu B1 a B2.

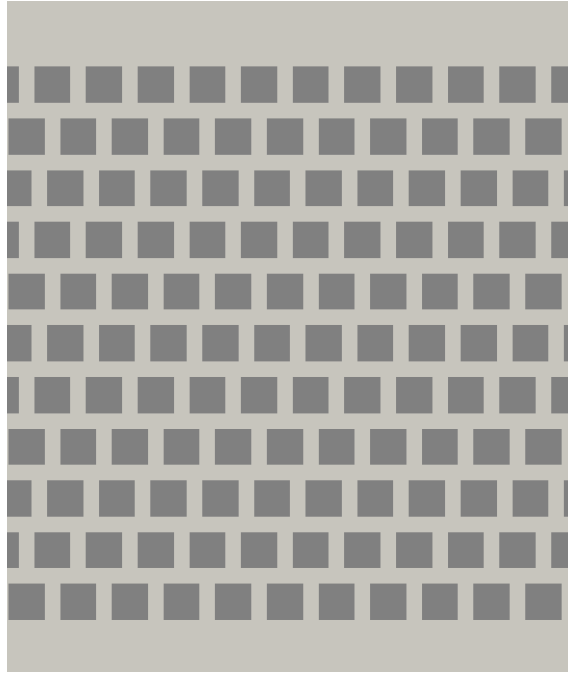


Obrázek 85: Kontury normované koncentrace pro náhradní strukturu B1 a B3.

Na základě těchto výsledků byla vybrána struktura B2. Bylo to zejména z důvodu, že struktura A2, která byla blíže reálné struktře. Tato struktura měla horší kvalitu sítě, zejména co se týče ortogonalit. Dále čas výpočtu u struktury A2 byl o třetinu větší než pro strukturu B2. Odchylka struktury B2 od reálné struktury aktivního uhlí je cca 2 %.

6.7.5 Nastavení simulace TSA smyčky pomocí náhradní struktury

Parametry ze struktury B2 byly použity pro tvorbu nové struktury. Vygenerovanou strukturu tvoří více jak 120 bloků aktivního uhlí. Struktura je vyobrazena na obrázku 86. Vzhledem k množství bloků tvořících strukturu jsem přikročil ke zjednodušení případu v podobě zmenšení domény ve třetím směru a zavedení periodických okrajových podmínek, stejně jako to bylo provedeno při předchozích simulacích. Počet buněk ve třetím směru byl 20. Vytvořená výpočetní síť byla tvořena 11,2 miliony buněk. Maximální neortogonalita sítě je 44, průměrná 15, Maximální poměr štíhlosti buňky (aspect ratio) je 8. Rychlostní profil na vstupu byl nastaven dle průtoku 1,5 l/min, respektive střední rychlost pro tuto simulaci odpovídá střední rychlosti pro úplnou doménu.



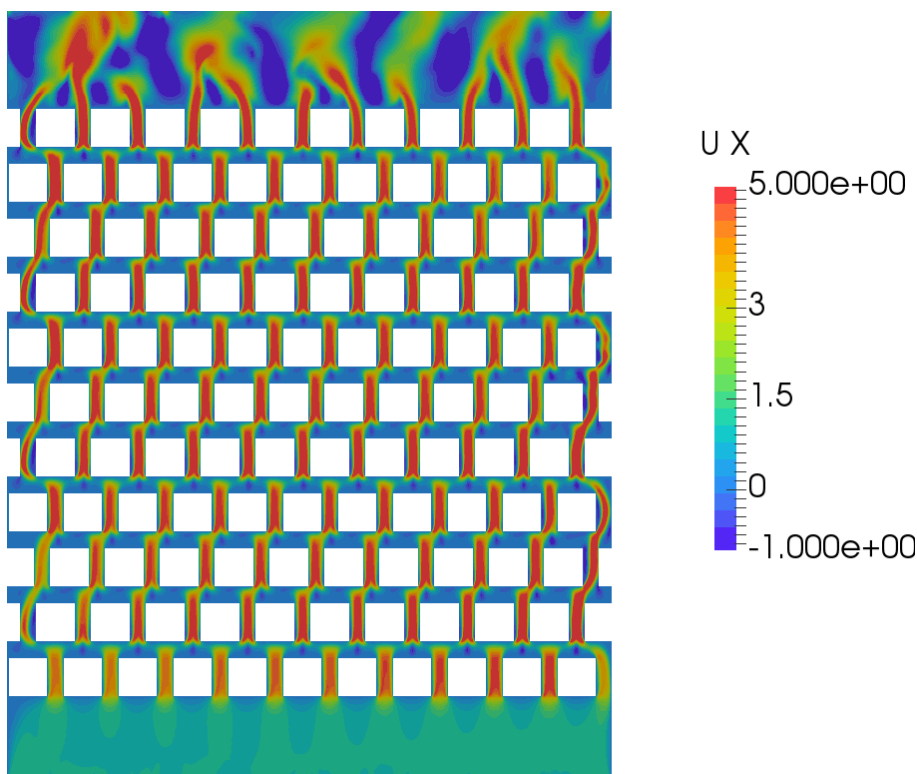
Obrázek 86: Vygenerovaná struktura pro simulaci TSA smyčky.

Nastavení numerické simulace bylo oproti předchozím případům upraveno. Metoda PANS s modelem $k-\omega$ SST byla použita pro řešení turbulence s maximálními limitními hodnotami $f_k = 0.1$ a $f_\epsilon = 1$. Parametr f_k byl vypočítáván dynamicky a pro oblast před strukturu byl roven 0. Časové schéma bylo Crank-Nicolsonovo, konvektivní člen byl diskretizován metodou LUST a diskretizace gradientu metodou nejmenších čtverců. Byl použit algoritmus PIMPLE, který kombinuje výhody algoritmů PISO a SIMPLE a výsledkem je možnost nastavení větších časových kroků. Byly nastaveny 2 vnitřní smyčky pro tlak a 2 vnější SIMPLE smyčky. Relaxační parametr pro tlak byl nastaven na hodnotu $\phi = 0.6$ a pro ostatní veličiny $\phi = 0.95$. V obou dvou případech se jedná o pod relaxaci a nízký relaxační parametr pro tlak zajistil dobrou konvergenci pro daný časový krok. Časový krok byl řízen pomocí CFL podmínky a to s hodnotou $CFL = 5$. Jednalo se o maximální hodnotu CFL ve výpočetní doméně, průměrná hodnota v doméně byla 0,3. Kritérium konvergence bylo řízeno pomocí residuí, kde pro entalpii $r_H = 10^{-8}$ a pro ostatní $r = 10^{-6}$. Zároveň byla sledována kumulativní hodnota residua zachování hmoty, kde cílem bylo nepřesáhnout hodnotu $r_{kumul} = 0.001$.

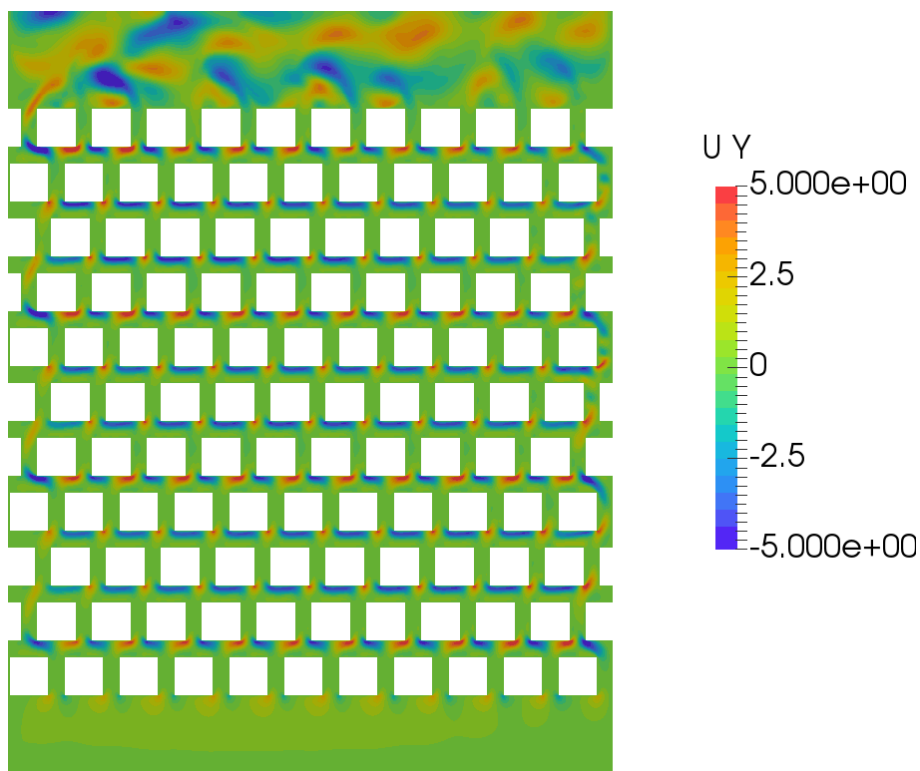
6.7.6 Porovnání simulace pracovní smyčky TSA pomocí náhradní struktury s experimentem

V této kapitole jsou výsledky týkající se závěrečné simulace pracovní smyčky TSA pomocí náhradní struktury. Byla simulována pouze jedna pracovní smyčka, kde počátečním stavem bylo aktivního uhlí s naadsorbovaným maximálním množstvím CO_2 . Podobný stav odpovídal experimentu při začátku měření.

Normované rychlostní pole pro podélnou složku rychlosti je na obrázku 87 a pro příčnou složku rychlosti je na obrázku 88. Kontury jsou normovány pomocí vstupní hodnoty rychlosti. Vstup do komory se nachází ve spodní části domény a výstup komory se nachází v horní části domény. První řada hranolů je mírně ovlivněna vstupní podmínkou, kde v levé části dochází k větší rychlosti proudu než v pravé. Tento jev je způsoben posunem následujících řad prvků, kde tímto posunem se vytvoří cesta kterou může tekutina proudit rychleji. Podobná cesta se nachází i v pravé části domény, ale vlivem první řady bloku není tak patrná. Výstupní proud ze struktury má pak turbulentní charakter. Docházelo zde také k periodické změně směru proudu z jednotlivých mezer náhradní struktury.

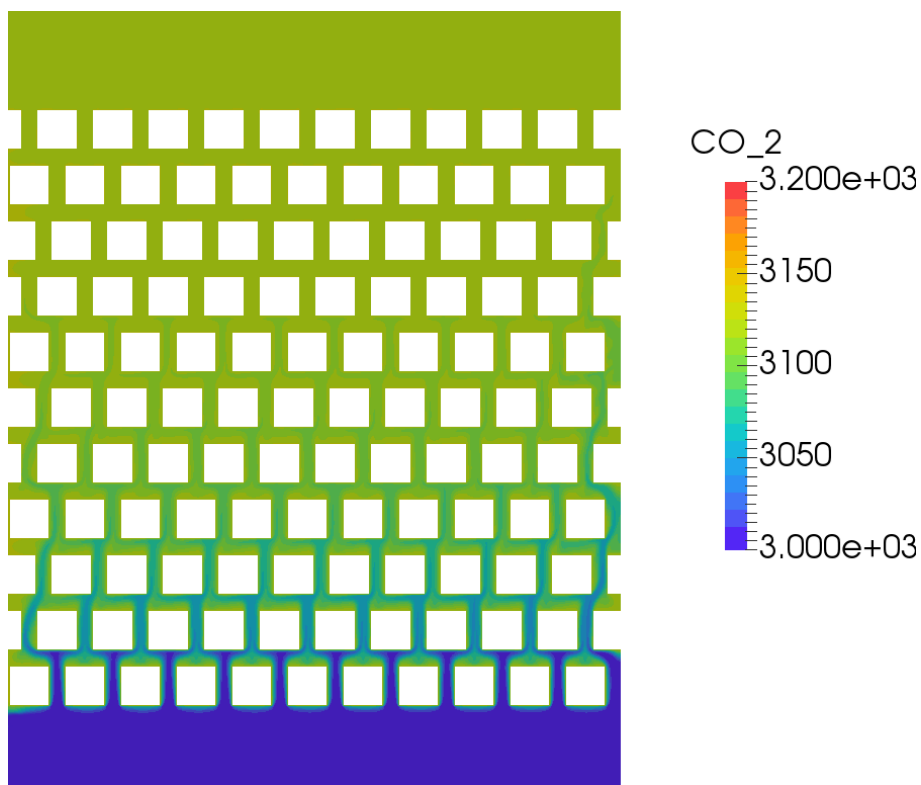


Obrázek 87: Kontury okamžité podélní složky rychlosti.



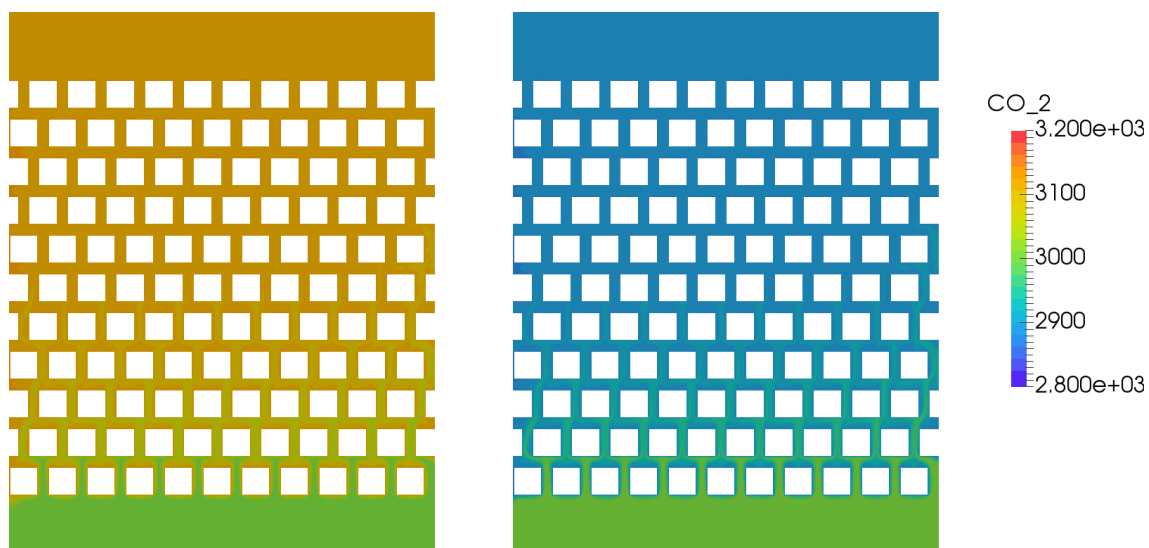
Obrázek 88: Kontury okamžité příčné složky rychlosti.

Proces desorpce je ukázán na obrázku 89 pomocí kontur koncentrace CO_2 . Je zde vidět, jak docházelo k uvolňování CO_2 z aktivního uhlí a postupnému zvýšení výstupní koncentrace CO_2 . Při bližší pohledu lze vidět, že k největšímu uvolňování ze struktury docházelo v první řadě struktury. V dalších řadách takový přestup už pozorován není. Tímto se potvrdil předpoklad, že pro proces adsorpce-desorpce je důležitá správná predikce přestupu hmoty ze struktury. Tento přestup není konstantní, a proto je potřeba aspoň částečně řešit geometrii struktury nebo doplnit zjednodušený model o závislost koeficientu přestupu hmoty na poloze ve struktuře.



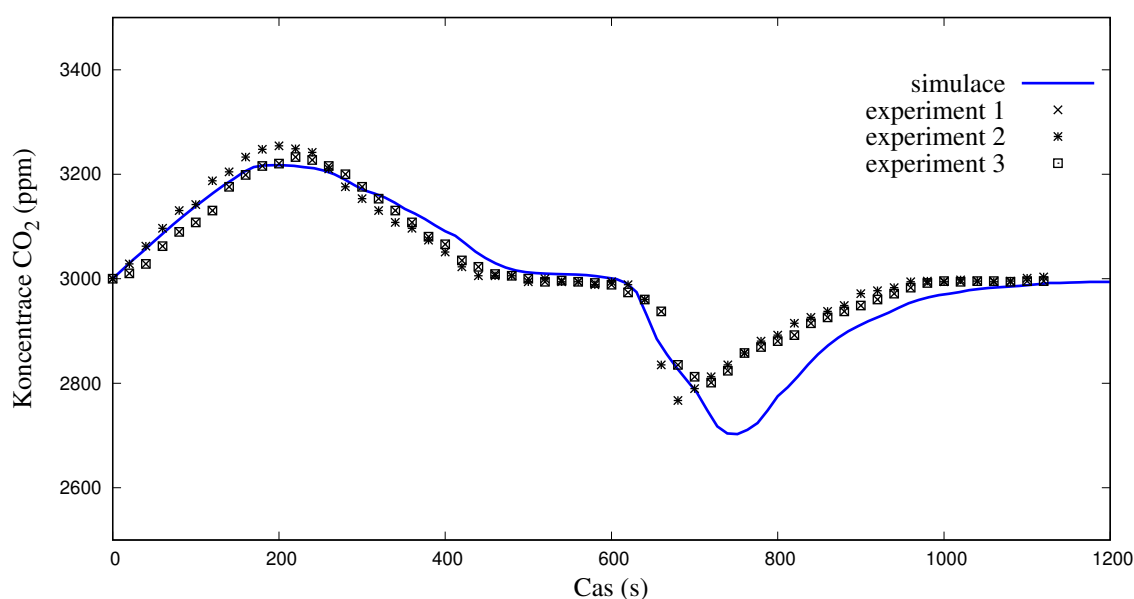
Obrázek 89: Kontury okamžité koncentrace CO₂ během desorpce

Na obrázku 90 jsou zobrazeny kontury koncentrace CO₂ během adsorpce (vpravo) a desorpce (vlevo). Rozložení koncentrace CO₂ je pro oba procesy velice podobné. Nejsou zde patrné žádné nestability jako tomu bylo v případě kontur rychlosti.



Obrázek 90: Porovnání okamžitých kontur koncentrace CO₂ během desorpce (vlevo) a adsorpce (vpravo).

Porovnání výsledné simulace, při které byla použita náhradní struktura je na obrázku 91. V grafu je uvedena jedna perioda TSA smyčky, ale pro názornost jsem vložil i výsledky z dalších period získaných z experimentu (označeno v grafu experiment 1, 2, 3). Oproti původní zjednodušené simulaci při použití porézního média došlo k přiblížení výsledkům z experimentu. V první části smyčky, při které docházelo k uvolňování CO₂ z aktivního uhlí, vyšel průběh ze simulace prakticky totožný s tím z experimentu. Jediná odchylka, ke které došlo, je pozvolnější pokles koncentrace CO₂ získaný ze simulace oproti průběhu z experimentu. Následující část, při které došlo ke snížení teploty aktivního uhlí (začátek ulpívání CO₂ v aktivním uhlí) má již více rozdílný průběh. Jde zejména o dosaženou nejnižší hodnotu koncentrace CO₂. Dále je strmější průběh růstu koncentrace CO₂ z bodu minima křivky.



Obrázek 91: Průběh koncentrace CO₂ z numerické simulace pro náhradní strukturu a experimentu pro $dT=10$ °C.

Rozdíl v průběhu výstupní koncentrace CO₂ mezi experimentem a numerickou simulací mě vede k porovnání množství CO₂, které se zachytí v aktivním uhlí a následně uvolní. Rozdíl objemového množství CO₂ z numerické simulace byl menší jak 1 %. Tato odchylka byla způsobená přednastavenou hodnotou naadsorbovaného CO₂ v aktivním uhlí. Předpokládám, že by se odchylka eliminovala při další periodě pracovní smyčky TSA. V případě experimentu se jednalo o více jak 30 %. Po bližší analýze zařízení a způsobu měření výstupní koncentrace jsem došel k závěru, že odchylka byla způsobená metodou měření výstupní koncentrace CO₂. Ta byla získávána odběrem části výstupní směsi pomocí vzduchové pumpy, která zajistila průtok směsi senzorem. Tato metoda zdá se být méně citlivá na změny koncentrace CO₂.

Náročnost závěrečné simulace byla přibližně 15 000 CPU hodin. V případě, že by simulace probíhala na skutečné geometrii pro dané množství aktivního uhlí, tak by její náročnost byla přibližně 150 000 CPU hodin. V tomto čase je zahrnuta samotná simulace, další čas by zabrala tvorba geometrie a výpočetní sítě. Použití metody náhradní struktury ukázalo značnou úsporu výpočetního času při řešení komplikovaného problému jako je adsorpce plynu na tuhém adsorbentu a to při dobré shodě s výsledky z experimentu.

7 Závěr

V této práci byl analyzován stav kvality ovzduší ve vnitřních prostorách. Výsledky z měření ve vnitřních prostorách ukázaly, že ve většině případů byla koncentrace CO_2 v úrovni, kdy má tento plyn vliv na člověka. Podle předpokladu bylo vyšších hodnot dosaženo během zimního semestru a to jak ve výuce, tak i v případě kanceláří. Průměrná hodnota koncentrace CO_2 může být při vyhodnocení často zavádějící. Mnohem více vypovídající parametr o úrovni CO_2 v dané místnosti je 20 minutový průměr. Ten vycházel v porovnání s průměrnými hodnotami mnohem vyšší.

Velká část práce se zabývala metodou snížení CO_2 z okolního vzduchu pomocí adsorpce. Na základě rešerše dostupných materiálů bylo vybráno aktivní uhlí jako vhodný materiál pro použití pro zachytávání CO_2 ze vzduchu v místnosti. Pro nižší nároky na zařízení byl vybrán způsob regenerace aktivního uhlí pomocí změny teploty (princip TSA). Bylo sestaveno jednoduché zařízení, na kterém byl tento způsob regenerace otestován pro tři různé teplotní difference.

Součástí této práce byly i numerické simulace adsorpce CO_2 . Model adsorpce byl implementován do open-source softwaru OpenFOAM, kde při první simulaci byla tato implementace ověřena. Z výsledků numerické simulace je patrné, že výstupní koncentrace CO_2 z prostoru s aktivním uhlím závisí zejména na změně teploty, respektive na růstu gradientu. Tento poznatek pak následně posloužil při návrhu vhodné teplotní smyčky.

Při první simulaci se také ukázalo, že zjednodušený princip při použití metody porézního média dává odlišné výsledky oproti experimentu. Na základě úvahy, že tato odchylka je dána špatnou predikcí přestupu hmoty bylo přistoupeno k simulaci na skutečné geometrii aktivního uhlí. Vzhledem k složitosti struktury a zejména pak k náročnosti vytvoření výpočetní sítě byla pro další použití uvažována pouze část struktury. Ta byla získána pomocí tomografu a segmentací snímků z něj. Geometrie obsahovala spoustu chyb, a proto bylo provedeno několik kroků pro jejich odstranění. Následná výpočetní síť byla vytvořena pomocí programu snappyHexMesh. Numerická simulace na této výpočetní síti se týkala pouze přestupu hmoty.

Pro snížení výpočetních nároků simulace adsorpce-desorpce byla použita metoda náhradní struktury místo simulace na skutečné struktuře. Byl vytvořen algoritmus, který dokázal vygenerovat vstupní soubor do programu pro vytvoření výpočetní sítě. Na vygenerovaných strukturách byl simulován přestup hmoty a na základě výsledků z těchto simulací byla vybrána vhodná struktura pro závěrečnou simulaci procesu adsorpce-desorpce.

Závěrečná simulace zachytávání/uvolňování CO_2 na aktivním uhlí byla provedena pro jednu teplotní diferencii smyčky TSA. Výsledky z této simulace byly v dobré shodě s výsledky z experimentu. Použitím náhradní struktury byly výpočetní nároky na simulaci sníženy přibližně desetkrát v porovnání se simulací na skutečné struktuře a to při zachování dostatečné přesnosti. Výsledky z této studie ukazují, že studium složitého problému jako je adsorpce-desorpce pomocí náhradní struktury je možné a z pohledu výpočetních nároků velice výhodné.

8 Další směr výzkumu

Možný další směr v problematice simulace adsorpce-desorpce může být zaměřen na nalezení vhodného vztahu, který by vedl k volbě náhradní struktury na základě simulace pro část skutečné struktury. Zároveň by se dalo využít předešlých studií zaměřených na výzkum přestupu tepla a to z důvodu analogie mezi přenosem tepla a přenosem hmoty.

Lze předpokládat, že další směr v oblasti výzkumu materiálů pro adsorpci CO_2 jsou materiály MOF a zejména pak možnosti jejich masové výroby. Právě masovou výrobou by se dala snížit jinak vysoká cena těchto materiálů. Dále je dobré zmínit, že i materiály které se v současnosti využívají pro adsorpci jsou stále středem zájmu vývoje. Jedná se zejména o jejich dodatečnou úpravu, ať už se jedná o chemickou úpravu povrchu pro zvýšení adsorpční kapacity nebo způsob výroby pomocí 3D tisku. Díky 3D tisku lze docílit různých tvarů finálního výrobku a lze tak adsorbent upravit přímo pro dané použití. Kombinací tisku několika materiálů najednou by se dal vyrobit adsorbent, který by přímo v sobě měl výměník tepla. Tím by se docílilo výrazného zlepšení přestupu tepla a zároveň zvýšení účinnosti adsorpce

Reference

- [1] E Achenbach. The effect of surface roughness on the heat transfer from a circular cylinder to the cross flow of air. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 20:359–369, 1977.
- [2] Mays Alhamami, Hun Doan, and Chil-Hung Cheng. A review on breathing behaviors of metal-organic-frameworks (mofs) for gas adsorption. *Materials*, 7:3198–3250, 2014.
- [3] T J Baker. Mesh adaptation strategies for problems in fluid dynamics. *Finite Elements in Analysis and Design*, 25:243–273, 1997.
- [4] L. Bartovská and M. Šišková. *Co je co v povrchové a koloidní chemii.*, volume •. Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005.
- [5] R Ben-Mansour, M A Habib, O E Bamidele, M Basha, N A A Qasem, A Peedikakkal, T Laoui, and M Ali. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - a review. *Applied Energy*, 161:225–255, 2016.
- [6] G Blocher and G Zimmermann. Settle3d - a numerical generator for artificial porous media. *Computers and Geosciences*, 34:1827–1842, 2008.
- [7] H K Boparai, M Joseph, and D M O’Carroll. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186:458–465, 2011.
- [8] D. Burevski. The application of the dubinin-astakhov equation to the characterization of microporous carbons. *Colloid and Polymer Sci*, •:260:263, 1982.
- [9] Barbara C R Camacho, Rui P P L Ribeiro, Isabel A A C Esteves, and Jose P B Mota. Adsorption equilibrium of carbon dioxide and nitrogen on the mil-53 (al) metal organic framework. *Sep Purif Technol*, 141:150–159, 2015.
- [10] Youngmin Cho. LiOH-embedded zeolite for carbon dioxide capture under ambient conditions. *J Ind Eng Chem*, 22:350–356, 2015.
- [11] David A Coley and Alexander Beisteiner. Carbon dioxide levels and ventilation rates in schools. *International journal of ventilation*, 1:45–52, 2002.
- [12] T L Dantas, F M T Luna, I J Silva, A E B Torres, D C Azevedo, and A E Rodrigues. Carbon dioxide-nitrogen separation through pressure swing adsorption. *Chem Eng J*, 172:698–704, 2011.
- [13] D. Do. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*, volume •. Imperial College Press, 1998.
- [14] R Dong, H Lu, Y Yu, and Z Zhang. A feasible process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x in the cement industry by NH₃ scrubbing. *Appl Energy*, 97:185–191, 2012.
- [15] L J Dunne, A Furgani, S Jalili, and G Manos. Monte-carlo simulations of methane/carbon dioxide and ethane/carbon dioxide mixture adsorption in zeolites and comparison with matrix treatment of statistical mechanical lattice model. *Chemical Physics*, 359:27–30, 2009.

- [16] A. L. Dzubak, L. Lin, J. Kim, J. A. Swisher, R. Poloni, S. N. Maximoff, B. Smit, and L. Gagliardi. Ab initio carbon capture in open-site metal-organic frameworks. *Nature chemistry*, 4:810–816, 2012.
- [17] J. D. Evans, B. Garai, H. Reinsch, W. Li, S. Dissegma, V. Bon, I. Senkovska, R. A. Fischer, S. Kaskel, Ch. Janiak N. Stock, and D. Volkmer. Metal-organic frameworks in germany: From synthesis to function. *Coordination Chemistry Reviews*, 380:378–418, 2019.
- [18] M V Gil, N Alvarez-Gutierrez, M Martinez, F Rubiera, C Pevida, and A Moran. Carbon adsorbents for co2 capture from bio-hydrogen and biogas streams: breakthrough adsorption study. *Chem Eng. J.*, 269:148–158, 2015.
- [19] S Girimaji. Partially-averaged navier-stokes model for turbulence: a reynolds-averaged navier-stokes to direct numerical simulation bridging method. *Journal of Applied Mechanics*, 73:413–421, 2006.
- [20] E. Gleckauf and J. I. Coates. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and the effectiveness of separation. *J. Chem. Soc.*, •:1315–1321, 1947.
- [21] A Gonzáles, M Plaza, J Pis, F Rubiera, and C Pevida. Post-combustion co2 capture adsorbents from spent coffee. *Energy Procedia*, 37:134–141, 2013.
- [22] A Gonzáles, M Plaza, F Rubiera, and C Pevida. Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion capture. *Chem Eng J*, 230:456–465, 2013.
- [23] C. A. Grande, R. P. L. Ribeiro, L. G. Oliveira, and A. E. Rodrigues. Electric swing adsorption as emerging co2 capture technique. *Energy Procedia*, 1:1219–1225, 2009.
- [24] Y Hadad and K Jafarpur. Modeling of laminar forced convection heat transfer in packed beds with pebbles of arbitrary geometry. *Journal of Porous Media*, 16:1049–1061, 2013.
- [25] L. Hauchhum and P. Mahanta. Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed. *Int. J. Energy Environ. Eng.*, 5:349–356, 2014.
- [26] N Hedin, L Andersson, L Bergstrom, and J Yan. Adsorbents for the post-combustion capture of co2 using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption. *Appl Energy*, 104:418–433, 2013.
- [27] Max Hefti, Dorian Marx, Lisa Joss, and Marco Mazzotti. Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and nitrogen on zeolites zsm-5 and 13x. *Microporous Mesoporous Mater*, 215:215–228, 2015.
- [28] Soraya Hosseini, Iman Bayesti, Ehsan Marahel, Farahnaz Eghbali Babadi, Luqman Chuah Abdullah, and S Y Thomas Choong. Adsorption of carbon dioxide using activated carbon impregnated with cu promoted by zinc. *J Taiwan Instit Chem Eng*, 52:109–117, 2015.

- [29] Y Kawaguchi, K Suzuki, and T Sato. Heat transfer promotion with a cylinder array located near the wall. *Int. J. Heat and Fluid Flow*, 6:249–255, 1985.
- [30] W M Kays and M E Crawford. *The behavior of transpired turbulent boundary layers*, volume •. McGraw-Hill, 1993.
- [31] W M Kays and Robert J Moffat. *The behavior of transpired turbulent boundary layers*, volume •. Stanford University, 1975.
- [32] M. K. Kim, L. Baldini, H. Leibundgut, and J. A. Wurzbacher. A novel ventilation strategy with co2 capture device and energy saving in buildings. *Energy and Buildings*, 87:134–141, 2015.
- [33] Martin Kotol, Carsten Rode, Geo Clausen, and Toke Rammer Nielsen. Indoor environment in bedrooms in 79 greenlandic households. *Building and Environment*, 81:29–36, 2014.
- [34] S Krajnovič, R Láruson, and B Basara. Superiority of pans compared to les in predicting a rudimentary landing gear flow with affordable meshes. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, •:109–122, 2012.
- [35] S Lakshminpathy and S Girimaji. Partially-averaged navier-stokes method for turbulent flows: k-w model implementation. *AIAA aerospace sciences meeting and exhibit, Reno, NV 2006*, •:119, 2006.
- [36] T. S. Lee, J. H. Cho, and S. H. Chi. Carbon dioxide removal using carbon monolith as electric swing adsorption to improve indoor air quality. *Building and Environment*, 92:209–221, 2015.
- [37] J R Li, J Sculley, and H C Zhou. Metal-organic frameworks for separations. *Chem Rev*, 112:869–932, 2012.
- [38] A B Lugg and W J Batty. Air quality and ventilation rates in school classrooms 1:air quality monitoring. *Building Serv. Eng. Res. Technol.*, 20:13–21, 1999.
- [39] Y Lv, X Yu, J Jia, S-T Tu, J Yan, and E Dahlquist. Fabrication and characterization of superhydrophobic polypropylene hollow fiber membranes for carbon dioxide absorption. *Appl Energy*, 90:167–74, 2012.
- [40] Y Lv, X Yu, S-T Tu, J Yan, and E Dahlquist. Experimental studies on simultaneous removal of co2 and so2 in a polypropylene hollow fiber membrane contactor. *Appl Energy*, 97:283–288, 2012.
- [41] J P Marco-Lozar, F Suarez-Garcia M Kunowsky, and A Linares-Solano. A sorbent design for co2 capture under different flue gas conditions. *Carbon*, 72:125–134, 2014.
- [42] J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna, and J. R. Long. Evaluating metal-organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption. *Energy and Environ. Sci.*, 4:3030–3040, 2011.
- [43] J. Merel, M. Clause, and F. Meunier. Experimental investigation on co2 post-combustion capture by indirect thermal swing adsorption using 13x and 5a zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res*, 47:209–215, 2008.

- [44] B Metz, O Davidson, H Coninct, M Loos, and L Meyer. *IPCC. Special report on carbon dioxide capture and storage.*, volume •. Cambridge (University Press), 2005.
- [45] A R Millward and O M Yaghi. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *J Am Chem Soc*, 127:17998–17999, 2005.
- [46] M Moessner and R Respiel. Numerical simulations of turbulent flow over porous media. *Conference: 21st AIAA Computational Fluid Dynamics Conference*, -:1–12, 2013.
- [47] S. Naeem, V. Baheti, V. Tunakova, J. Militky, D. Karthik, and B. Tomkova. Development of porous and electricaly conductive activated carbon web for effective emi shielding applications. *Carbon*, 111:439–447, 2017.
- [48] A Nalaparaju, M Khurana, S Farooq, I A Karimi, and J W Jiang. Co2 capture in cation-exchanged metal-organic frameworks: holistic modeling from molecular simulation to process optimization. *Chem Eng Sci*, 124:70–78, 2015.
- [49] P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi, and M. J. Zaworotko. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for co2 separation. *Nature*, 495:80–84, 2013.
- [50] M. G. Plaza, S. García, F. Rubiera, J. J. Pis, and C. Pevida. Post-combustion co2 capture with a commercial activated carbon: Comparison of different regeneration strategies. *Chemical Engineering Journal*, 163:41–47, 2010.
- [51] Prausnitz and Myers. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal*, 11:121–127, 1965.
- [52] R Putanowicz. Implementation of pore microstructure model generator and pore space analysis tools. *Procedia Engineering*, 108:355–362, 2015.
- [53] F. Rezaei, S. Lawson, H. Hosseini, H. Thakkar, A. Hajari, S. Monjezi, and A. A. Rownaghi. Mof-74 and utsa-16 film growth on monolithic structures and their co2 adsorption performance. *Chemical Engineering Journal*, 313:1346–1353, 2017.
- [54] R. P. L. Ribeiro, C. A. Grande, and A. E. Rodrigues. Activated carbon honeycomb monolith - zeolite 13x hybrid system to capture co2 from flue gases employing electric swing adsorption. *Chemical Engineering Science*, 104:304–318, 2013.
- [55] F. Rouquerol, J Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, and G. Maurin. *Adsorption by powders and porous solids. Principles, Methodology and Applications*, volume •. Academic Pres, 2014.
- [56] D. M. Ruthven. *Principles of adsorption and adsorption processes*, volume •. John Wiley & Sons, 1984.
- [57] R Sabouni, H Kazemian, and S Rohani. Carbon dioxide adsorption in microwave-synthesized metal organic framework cpm-5: equilibrium and kinetics study. *Micro-porous Mesoporous Mater*, 175:85–91, 2013.

- [58] S. Satyapal, T. Filburn, J. Trela, and J. Strange. Performance and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life support applications. *Energy Fuels*, 15:250–255, 2001.
- [59] C F Song, Y Kitamura, and S H Li. Evaluation of stirling cooler system for cryogenic co2 capture. *Appl Energy*, 98:491–501, 2012.
- [60] S.Sircar and J. R. Hufton. Why does the linear driving force model for adsorption kinetics work? *Adsorption*, 6:137–147, 2000.
- [61] K. Stephan and F. Mayinger. *Thermodynamik Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen. Grundlagen und technische Anwendungen*, volume •. Springer-Verlag, 1999.
- [62] P Straka and J Prihoda. Extension of the algebraic transition model for the wall roughness effect. *The European Physical Journal Conferencess*, 114:1–6, 2016.
- [63] K Suga and K Abe. Nonlinear eddy viscosity modelling for turbulence and heat transfer near wall and shear-free boundaries. *Int. J. Heat and Fluid Flow*, 21:37–48, 2000.
- [64] H. Thakkar, S. Eastman, A. Hajari, A. A. Rowngi, J. C. Knox, and F. Rezaei. 3d-printed zeolite monoliths. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8:27753–27761, 2016.
- [65] R. Thiruvengkatahari, S. Su, H. An, and X. X. Yu. Post-combustion co2 capture by carbon fibre monolithic adsorbents. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35:438–455, 2009.
- [66] N. Tlili, G. Grévilot, and C. Vallières. Carbon dioxide capture and recovery by means of tsa and/or vsa. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3:519–527, 2009.
- [67] Y Tominaga and T Stathopoulos. Turbulent schmidt numbers for cfd analysis with various types of flowfield. *Atmospheric Environment*, 41:8091–8099, 2007.
- [68] D. P. Vargas, L. Giraldo, and J. C. Moreno-Piraján. Co2 adsorption on activated carbon honeycomb-monoliths: a comparison of langmuir and tóth models. *International Journal of Molecular Sciences*, 13:8388–8397, 2012.
- [69] Bernhard Weigand, J R Ferguson, and M E Crawford. An extended kays and crawford turbulent prandtl number model. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 40:4191–4196, 1997.
- [70] L Wnag, Z Liu, P Li, J Yu, and A E Rodrigues. Experimental and modeling investigation on post-combustion carbon dioxide capture using zeolite 13x-apg by hybrid vtsa process. *Chem Eng J*, 197:151–161, 2012.
- [71] Shikai Xian, Junjie Peng, Zhijuan Zhang, Qibin Xia, Haihui Wang, and Zhong Li. Highly enhanced and weakened adsorption properties of two mofs by water vapor for separation of co2/ch4 and co2/n2 binary mixtures. *Chem Eng J*, 270:385–392, 2015.
- [72] W W Xu, S Pramanik, Z Zhang, T J Emge, and J Li. Microporous metal organic framework [m2(hfipbb) 2(ted)] (m=zn, co; h2hfipbb=4,4-(hexafluoroisopropylidene)-bis(benzoic acid); ted=triethylenediamine): Synthesis, structure analysis, pore characterization, small gas adsorption and co2/n2 separation properties. *J Solid State Chem*, 200:1–6, 2013.

- [73] Sheng Ye. Post-combustion co₂ capture with the hkust-1 and mil-101 (cr) metal-organic frameworks: Adsorption, separation and regeneration investigations. *Micro-porous Mesoporous Mater*, 179:191–197, 2013.
- [74] M Yoo, S-J Han, and J-H Wee. Carbon dioxide capture capacity of sodium hydroxide aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 114:512–519, 2013.
- [75] Z Zhang, J Cheng, and X He. Numerical simulation of flow and heat transfer in composite pcm on the basis of two different models of open-cell metal foam skeletons. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 112:959–971, 2017.
- [76] K. Zhao, X. Zhou, and B. Zhao. Cooking generated particles‘ impact on indoor air quality of university cafeteria. *Building Simulation*, 3:15–23, 2010.
- [77] A. Žukauskas. *Heat Transfer from Tubes in Crossflow*, volume 8. Advances in Heat Transfer, 1972.

Příloha A

V této příloze je uveden kód, který sloužil ke čtení a záznam dat z NDIR senzoru

```
# Python program pro ukládání dat ze senzoru Cozir
import serial
import time
import os

class co2senzor():
    def __init__(self, dev):
        self.multiplier = 10 # 20 % multiplikátor dl senzoru

        self.usb= serial.Serial(dev) # otevření linky
        self.zero=time.time() # počáteční čas

        self.usb.write("M 4\r\n") # posílejte pouze hodnoty CO2
        self.usb.write("K 2\r\n") # nastavte posílání hodnot na požádání

        self.usb.flushInput()
        time.sleep(1)
        print "CO2 senzor has been successfully activated"

        self.f_plot = open('co2_mereni', 'w+') # vytvořte soubor pro gnuplot
        self.f_plot.close()

    def datafileNew(self):
        k = 0 # číslo souboru
        j = "co2_mereni" # prefix
        self.name = 'none' # jméno souboru
        while (self.name == 'none'):
            if not os.path.isfile(j):
                self.name = j # uložení aktuálního jména
                self.f = open(self.name, 'w') # vytvoření souboru
                self.f.close()
                print "Output file has been created with name: ", self.name

            k = k + 1 # inkrement čísla souboru
            j = "co2_mereni" + str(k) # jméno výstupního souboru

    def readValue(self):
        self.now = str(round((time.time() - self.zero), 1)) # čas

        self.usb.write("Z\r\n") # žádost o CO2 data
        self.resp_usb = self.usb.read(10) # přečti data
        self.resp_usb = self.resp_usb[:8] # odmaz suffix
        self.fltCo2_usb = float(self.resp_usb[2:]) # odmaz prefix
```

```

        # calculate new value of CO2
        self.x_usb = str(self.fltCo2_usb * self.multiplier)

def saveValue(self):
    self.f = open(self.name, 'a') # otevri vystupni soubor
    self.f.write(self.now + " " + self.x_usb + "\n") # zapis cas a CO2
    self.f.close()

    self.f_plot = open('co2_mereni', 'a') # otevri log
    self.f_plot.write(self.now + " ") # zapis cas

    self.f_plot.write(self.x_usb + "\n") # zapis CO2
    self.f_plot.close()
def result(self):
    print "Time = ", self.now, "; CO2 PPM = ", self.x_usb # ukaz data na obrazovku

def Main():
    outputTime=1          # vystupni cas
    device="/dev/ttyUSB0" # cesta k senzoru

    co2=co2senzor(device) # spusteni podprogramu
    co2.datafileNew()     # vytvor soubor

    # time loop
    while True:
        co2.readValue()   # precti hodnoty
        co2.saveValue()   # uloz hodnoty pro soubor a log
        co2.result()      # zobraz hodnoty
        time.sleep(outputTime) # cekej na dalsi proces

if __name__ == "__main__":
    Main()

```

Příloha B

Zde je uveden kód který sloužil pro čtení dat z termistorů

```
# Python program pro ukladani dat z termistoru
import serial
import time
import os

class tempsenzor():
    def __init__(self,dev):

        self.usb= serial.Serial(dev) # otevreni linky
        self.zero=time.time() # ulozeni casu

        time.sleep(1)
        print "Temperature senzors have been successfully activated"

        self.f_plot = open('temp_mereni', 'w+') # log soubor pro gnuplot
        self.f_plot.close()

    def datafileNew(self):
        k = 0 # citac souboru
        j = "temp_mereni" # prefix
        self.name = 'none' # jmeno
        while (self.name == 'none'):
            if not os.path.isfile(j):
                self.name = j # uloz aktualni jmeno
                self.f = open(self.name, 'w') # vytvor soubor
                self.f.close()
                print "Output file has been created with name: ", self.name

            k = k + 1 # inkrement souboru
            j = "temp_mereni" + str(k) # vytvor jmeno souboru

    def readValue(self):
        self.x_usb=""
        self.now=time.time()-self.zero
        while True:
            readC= self.usb.read()
            self.x_usb+=readC
            if readC == "\n":
                return self.x_usb

    def saveValue(self):
        self.f = open(self.name, 'a') # otevri soubor
```

```

self.out=str(self.now)
self.out += " "
self.out+=str(self.x_usb)
self.f.write(self.out ) # zapis aktualni cas a teplotu
self.f.close() # zavri soubor

self.f_plot = open('temp_mereni', 'a') # otevri log soubor
self.f_plot.write(self.out) # zapis do logu

self.f_plot.close()

def result(self):
    print "Time = ", self.now, " ", self.x_usb # ukaz data na obrazovku

def Main():
    outputTime=2          # cas vystupu
    device="/dev/ttyACM0" # cesta k zarizeni

    temp=tempsenzor(device) # spust podprogram
    temp.datafileNew()      # vytvor soubor a log
    temp.readValue() # precti hodnotu
    # time loop
    while True:
        temp.readValue() # precti hodnotu
        temp.saveValue() # zapis do souboru a logu

        temp.result() # zobraz na display
        time.sleep(outputTime) # cekej na dalsi interval

if __name__ == "__main__":
    Main()

```

Příloha C

Kód v Arduinu MEGA pro čtení hodnot z termistorů a poslání přes seriovou linku do Raspberry PI. Základní kód z Arduino knihovny (www.arduino.cc).

```
int termPin[5]={0,1,2,3,4};
float tempArray[5];
void setup(void) {
  Serial.begin(9600);
  analogReference(EXTERNAL);
}

void loop(void) {
  Serial.println("");
  for (int i=0; i<5; i=i+1){
    tempArray[i]=temp(termPin[i]);
    printTemp(tempArray[i]);
  }
  delay(500);
}

float temp(int termPin_){
  float voltage;
  int termNom = 10000; // reference resistor
  int refTep = 25; // reference temperature
  int beta = 3977; // Beta factor
  int rezistor = 10000; // value of resistance in serie
  //read voltage
  voltage = analogRead(termPin_);
  // conversion of value
  voltage = 1023 / voltage - 1;
  voltage = rezistor / voltage;
  // calculating of temperature based on beta factor
  float temperature;
  temperature = voltage / termNom; // (R/Ro)
  temperature = log(temperature); // ln(R/Ro)
  temperature /= beta; // 1/B * ln(R/Ro)
  temperature += 1.0 / (refTep + 273.15); // + (1/To)
  temperature = 1.0 / temperature; // inverted value
  temperature -= 273.15; // from Kelvin to Celsius
  return temperature;
}

void printTemp(float temp_){
  Serial.print(temp_);
  Serial.print(" ");
}
```

Příloha D

Zde jsou uvedeny způsoby řešení vícesložkové adsorpce

Rozšířený Langmuirův model adsorpce

Tento model je podobně jako základní model pro jednosložkovou adsorpci, získán z rovnice rovnováhy. Na rozdíl od jednosložkové se nejedná o stavovou rovnici ale o dynamickou rovnováhu. Míra adsorpce složky i $R_{a,i}$ je úměrná podílu volného povrchu a parciálního tlaku $p_i = y_i p$ s molárním podílem složky y_i

$$R_{a,i} = k_{a,i} p_i \left(1 - \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{q_{max,j}} \right) \quad (66)$$

kde $k_{a,i}$ je koeficient míry adsorpce. Index j zaveden jako rozdíl mezi mírou adsorpce pro jednu složku a součet všech složek. Míra desorpce složky i $R_{d,i}$ je rovna podílu obsazeného povrchu a není ovlivněna parciálním tlakem.

$$R_{d,i} = k_{d,i} \frac{q_i}{q_{max,i}} \quad (67)$$

kde $k_{d,i}$ je koeficient míry desorpce.
Pro zachování rovnováhy musí platit:

$$K_i p_i \left(1 - \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{q_{max,j}} \right) = \frac{q_i}{q_{m,i}} \quad (68)$$

kde $K_i = k_{a,i}/k_{d,i}$.

$$\sum_{j=1}^N \frac{q_j}{q_{max,j}} = \frac{\sum_{j=1}^N K_j p_j}{1 + \sum_{j=1}^N K_j p_j} \quad (69)$$

V případě jedné složky je výše uvedená rovnice

$$q_j = q_{max,j} \frac{\sum_{j=1}^N K_j p_j}{1 + \sum_{j=1}^N K_j p_j} \quad (70)$$

Metoda ideální teoretické adsorpce (IAST) Tato metoda má originální název Ideal Adsorption Solution Theory (IAST) [13]. Pomocí ní lze předpovědět rovnováhu vícesložkové adsorpce pomocí jednosložkové adsorpce všech složek systému. Dokonce v tomto případě nezáleží na typu izotermy.

Gibbsova energie jednoho molu adsorbátu je

$$g = \sum_{i=1}^N g_i^0 + g_m \quad (71)$$

kde g_i^0 je gibbsova energie na referenčním stavu. Směšovací gibbsova energie se vypočte

$$g_m = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i x_i \quad (72)$$

kde x_i je molární koncentrace složky i a γ_i je koeficient aktivity složky i .
Definice Gibbsovy energie je

$$G = U - TS \quad (73)$$

a dosazením vztahů dvou předchozích vztahů dostaneme

$$\frac{U - TS}{\sum_{i=1}^N n_i} = \sum_{i=1}^N x_i g_i^0 + RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i x_i \quad (74)$$

Lze také rozepsat rovnice pro adsorbovanou složku a plynnou složku

$$U - TS - \phi m - \sum_{i=1}^N \mu_i n_i = 0 \quad (75)$$

$$U - TS - pV - \sum_{i=1}^N \mu_i n_i = 0 \quad (76)$$

kde m značí hmotnost adsorbentu a ϕ je specifický povrchový potenciál. Kombinací rovnic dostaneme

$$\frac{\phi m}{\sum_{i=1}^N n_i} + \sum_{i=1}^N x_i \mu_i = \sum_{i=1}^N x_i g_i^0 + RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i x_i = 0 \quad (77)$$

Specifický povrchový potenciál lze vztáhnout k povrchovému tlaku $\phi = \pi A$. Výše uvedenou rovnici pak můžeme přepsat do následujícího vztahu:

$$\frac{\phi}{n_0} + RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{f_i}{\gamma_i x_i} + \sum_{i=1}^N x_i (\mu_i^0 - g_i^0) = 0 \quad (78)$$

kde n je celkový počet adsorbovaných molů podělený hmotností adsorbentu a f_i je těkavost látky. Molární Gibbsova energie ve vztahu k tlaku čisté složky je pak

$$g_i^0 = \frac{\phi_i^0}{n_i^0} + \mu_i^0 \quad (79)$$

Kombinací dvou výše uvedených vztahů dostaneme

$$RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{f_i}{f_i^0 \gamma_i x_i \exp z_i} + \phi \left(\frac{1}{n^0} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{n_i^0} \right) = 0 \quad (80)$$

kde f_i^0 je těkavost při referenčním stavu a z_i je bezrozměrný rozdíl povrchového potenciálu k referenčnímu stavu.

$$z_i = -\frac{\phi - \phi_i^0}{n_i^0 RT} \quad (81)$$

Pro ideální adsorbované množství musí platit:

$$f_i = f_i^0 x_i \exp z_i \quad (82)$$

Poté dostaneme

$$\frac{1}{n^0} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{n_i^0} \quad (83)$$

Další rovnici lze dosadit za těkavost $f_i = py_i$ a tlak p_i^0

$$py_i = p_i^0 x_i \exp z_i \quad (84)$$

Pro čistou složku platí že povrchový tlak je:

$$\pi_i^T = \frac{\pi_0 A}{RT} = \frac{\phi_0}{RT} = - \int_0^{p_i^0} \frac{n_i(p_i^0)}{p_i^0} dp_i^0 \quad (85)$$

Díky předpokladům autorů Prausnitze a Myerse [51] se teorie IAST stává použitelnou pro řešení vícesložkové adsorpce. Hlavním předpokladem je, že povrchový potenciál směsi je roven povrchovému potenciálu všech složek. Při dosazení za $z_i = 0$ dostaneme soustavu rovnic:

$$\frac{\phi}{RT} = \frac{\phi_i^0}{RT} = - \int_0^{p_i^0} \frac{n_i(p_i^0)}{p_i^0} dp_i^0 \quad (86)$$

$$py_i = p_i^0 x_i \quad (87)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{n_i(p_i^0)} = \frac{1}{n} \quad (88)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (89)$$

Rovnice $py_i = p_i^0 x_i$ je Raultův zákon pro rovnováhu adsorbovaného plynu. Počet rovnic je pak $2N+1$. Kde první rovnice je $N-1$ rovnic, druhá rovnice je N rovnic, třetí je jedna rovnice, stejně jako poslední vztah.

Příloha E

Tato příloha obsahuje doplnění k algebraickému modelu pro turbulentní přenos tepla.

$$C_{\Theta} = 0.38 \left[1 - \exp\left(-\frac{Re_t}{100}\right) \right]^{-1/4} \quad (90)$$

$$C_{\sigma 0} = 0 \quad (91)$$

$$C_{\sigma 1} = 0.2f_b + 0.1f_{Pr} \quad (92)$$

$$C_{\sigma 2} = 1 - f_b - f_{Pr} \quad (93)$$

$$C_{\alpha 0} = 0 \quad (94)$$

$$C_{\alpha 1} = (1 - f_{Pr}) \left[-\frac{0.5g\xi}{1 + 5\xi^2} - \frac{0.02\exp\left(-(\xi/2.2)^2\right)}{g + (\xi + 0.2)^2} \right] \quad (95)$$

$$f_b = (1 - f_{Pr})^2 \exp\left[-(\xi/2.2)^2 - (g/0.3)^2\right] \quad (96)$$

$$f_{Pr} = \left[1 + \left(Pr/0.85^{3/2} \right) \right]^{-1} \quad (97)$$

$$g = 0.3 \left[1 - \exp\left(- (Re_t/70)^2\right) \right] \quad (98)$$

$$\xi = \tau_t \sqrt{S_{ij}S_{ij}/2} \quad (99)$$

$$\tau_t = f_t \frac{k}{\varepsilon} \quad (100)$$

$$f_t = \left[1 - \exp\left(- (Re_t/70)^{1/2}\right) \right]^{-1} \quad (101)$$

$$Re_t = \frac{k^2}{\nu\varepsilon} \quad (102)$$

Publikace autora

Kořínek, T., Tisovský, T. Study of heat transfer in backward-facing step flow using Partially-Averaged Navier-Stokes (PANS) turbulence modeling method. In: Topical Problems of Fluid Mechanics 2019 [online]. Institute of Thermomechanics, AS CR, v.v.i, 2019, s. 123-130.

Kořínek, T. Modelování turbulentního přenosu tepla. In: Studentská vědecká a odborná činnost 2018. Liberec, 2018, s. 118-125.

Kořínek, T., Tisovský, T., Hujer, J. Large Eddy Simulation of flow through artificial macro-porous structure. In: Engineering mechanics 2018. Svratka, 2018, s. 393-396.

Kořínek, T., Fraňa, K. An adsorption of carbon dioxide on activated carbon controlled by temperature swing adsorption. AIP Conference Proceedings 1889, 2017.

Kořínek, T., Petříková, M. An investigation of mass transfer in a vortex shedding past square cylinder. In: Engineering mechanics 2017. Svratka, 2017, s. 482-485.

Kořínek, T. Die Abscheidung von CO₂ aus der Luft mittels Adsorption auf Aktivkohle. In: Energieeffizienz im Bau-und Maschinenwesen 2017. Liberec, 2019, s. 31-35.

Kořínek, T., Fraňa, K. Formation and dispersion of CO₂ after combustion in closed area. Journal of Engineering Thermophysics 26(4), 2017, 532-541.

Kořínek, T. Snižování CO₂ z vnitřních prostor. In: Studentská vědecká a odborná činnost 2017. Liberec, 2017, s. 83-90.

Kořínek, T., Fraňa, K. Smoothed particle hydrodynamics simulations of flow in air diffuser. AIP Conference Proceedings 1768, 2016.

Kořínek, T., Fraňa, K. A dispersion study of CO₂ in a closed area. AIP Conference Proceedings 1745, 2016.

Kořínek, T. Numerical Simulation of Indoor Air Pollution. In: Workshop for Ph.D. Students of Faculty of Textile Engineering and Faculty of Mechanical Engineering TUL. Světlanka, 2015, s. 210-213.

Kořínek, T., Fraňa, K. CO₂ dispersion after combustion. Manufacturing technology 15(5), 2015, s. 866-870

Kořínek, T., Fraňa, K. Numerická simulace šíření CO₂ po spalování etanolu. In: 34. setkání kateder mechaniky tekutin a termomechaniky. Litoměřice, 23-25.červen 2015, s. 45-46.