

Dariusz ŚPIEWAK, Aleksander KRÓTKI, Tomasz SPIETZ, Lucyna WIĘCŁAW-SOLNY, Andrzej WILK

e-mail: dspiewak@ichpw.zabrze.pl

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

Porównanie wyników badań procesu usuwania CO₂ z mieszanin gazów dla sorbentów aminowych

Wstęp

Zgodnie z przyjętymi przez Komisję Europejską dokumentami dotyczącymi ograniczenia emisji CO₂ wynikającej ze spalania paliw kopalnych w energetyce prowadzone są różne badania w celu zmniejszenia emisji z sektora energetyki zawodowej [Malko, 2012]. Jednym ze sposobów efektywnego spalania węgla jest proces spalania tlenowego. W takiej konfiguracji produktami powstałymi po procesie spalania są głównie ditlenek węgla oraz para wodna. Produkty te jest dość łatwo od siebie odseparować. W okresie przejściowym dla wprowadzania technologii spalania tlenowego można zakładać istnienie technologii spalania w powietrzu wzbogaconym w tlen. Spaliny powstałe w takim procesie charakteryzują się wyższym stężeniem CO₂ niż powstałe w procesie spalania w konwencjonalnych blokach węglowych.

W przypadku klasycznych bloków węglowych ditlenek węgla musi zostać odseparowany ze spalin za pomocą metod post-combustion. Ze względu na specyfikę spalin pochodzących z bloków węglowych instalacje usuwania CO₂ muszą zostać dostosowane do warunków pracy takich jak ciśnienie, skład i wielkość strumienia gazu. Niskie ciśnienie spalin ogranicza użycie technologii bazujących na absorpcji fizycznej ze względu na konieczność wcześniejszego sprężenia strumienia gazu oczyszczonego, co zwiększa energochłonność procesu. Absorpcja fizyczna jest najbardziej efektywna dla wyższych ciśnień. Metody adsorpcyjne, które mogą mieć potencjalne zastosowanie do usuwania CO₂ charakteryzują się zadowalającymi sprawnościami procesu, jednak strumień gazu wzbogaconego (otrzymanego w procesie regeneracji) charakteryzuje się stężeniem CO₂ rzędu 60% [Nowak i in., 2013].

Dlatego też możliwą do zastosowania technologią, która wymaga najmniejszych modyfikacji oraz charakteryzuje się wysoką sprawnością oraz selektywnością jest absorpcja chemiczna w wodnych roztworach amin. Sorbenty, które nie zawierają w składzie wody lub takie, w których dodatek wody powoduje pogorszenie właściwości sorpcyjnych wymagałyby specjalnego przygotowywania strumienia spalin, które zawierają duże ilości wilgoci oraz pary wodnej. Konieczne byłoby zastosowanie układów osuszania gazu. W przypadku stosowania wodnych roztworów problem ten nie występuje. Wodne roztwory charakteryzują się względnie niską lepkością, nawet po reakcji zawartych w nich amin z CO₂.

Najczęściej stosowanym sorbentem jest roztwór monoetanolaminy (MEA). W zależności od stosowanej technologii stężenie waha się w przedziale 15÷30% [Więclaw-Solny i Ściążko, 2013]. Wodny roztwór etanolaminy posiada szereg zalet takich jak: wysoka szybkość procesu absorpcji, niska cena czy niska lepkość. Do wad roztworu MEA można zaliczyć wysokie ciepło absorpcji oraz korozyjność. W reakcji z tlenkami siarki tworzy stabilne termicznie sole nie ulegające regeneracji co wpływa na degradację sorbentu w procesie.

Dąży się zatem do zastąpienia etanolaminy innymi związkami nie posiadającymi jej ograniczeń. Sorbenty takie powinny charakteryzować się zblizoną lub większą szybkością procesu absorpcji CO₂, jak najmniejszą degradacją sorbentu oraz korozyjnością. Powinny także posiadać jak najmniejsze ciepło absorpcji tak aby zużycie energii w procesie regeneracji było możliwie najniższe.

W Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla prowadzone są intensywne prace w różnych obszarach tematyki usuwania CO₂ ze spalin [Szczypiński i in. 2013; Tatarczuk i in. 2013; Stec i Wilk, 2013]. Prowadzone są także badania poszukiwania nowych sorbentów innych niż MEA [Wilk i in. 2013].

Przebadana wcześniej mieszanina N-metylodietanolaminy oraz piperazyny (MDEA/PZ) pomimo znacznie mniejszego stopnia degradacji oraz korozyjności charakteryzowała się stosunkowo niską szybkością procesu absorpcji CO₂ w porównaniu do MEA [Wilk i in., 2013; Śpiewak i in., 2014]. Niska sprawność wynika z mniejszej szybkości reakcji pomiędzy sorbentem a CO₂. Dobre wyniki uzyskano jedynie dla niskich przepływów natężenia gazu. Przy zastosowaniu takiego sorbentu wymagane byłoby zwiększenie gabarytów instalacji aby zachować odpowiednią sprawność procesu.

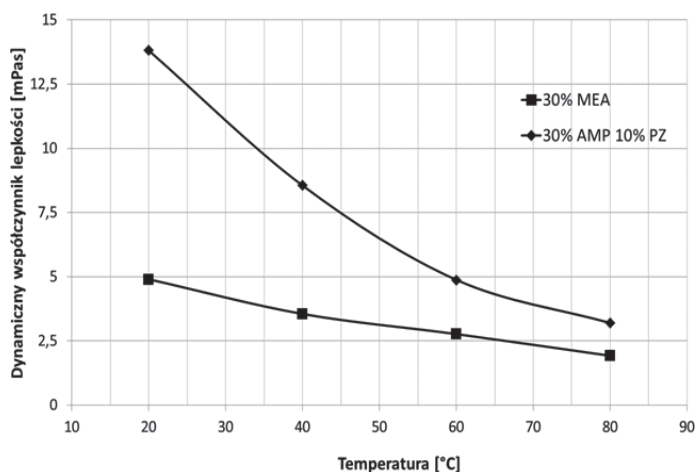
W dalszych testach przebadano układ aminy aktywowanej, jednak zamiast aminy trzeciorzędowej używanej dotychczas zdecydowano użyć aminy z zawadą steryczną. Badania kinetyki procesu dostarczyły obiecujących danych w związku z tym zdecydowano przeprowadzić testy procesowe.

Badania doświadczalne

Materiały

Badania w skali laboratoryjnej obejmowały testy sorbentów w procesie jednoczesnej absorpcji oraz desorpcji. Do badań użyto 30% roztworu etanolaminy oraz mieszaniny złożonej z 2-amino-2-metylopropanolu (AMP) oraz piperazyny (PZ). Stężenie amin w roztworze wynosiło 30% AMP 10% PZ.

AMP jest aminą z zawadą steryczną w związku z tym tworzy nietrwały karbaminian który łatwiej ulega rozkładowi w procesie desorpcji. Piperazyna pełni w roztworze funkcję aktywatora dla AMP. Sama także posiada dobre zdolności absorpcji CO₂. Według danych literaturowych roztwór AMP/PZ charakteryzuje się znacznie mniejszą degradacją zarówno termiczną jak i oksydacyjną w porównaniu do MEA [Gouedard C. i in., 2012]. Jest także mniej korozyjny. Charakteryzuje się jednak nieznacznie wyższą szybkością absorpcji co jest pożądaną cechą sorbentu. Sorbent AMP/PZ jest bardziej lepki w porównaniu do MEA. Fakt ten należy mieć na uwadze na etapie projektowania instalacji do wychwytu CO₂. Lepkość sorbentu przekłada się na opory przepływu fazy gazowej, ilość sorbentu utrzymanego na wypełnieniu oraz na współczynniki wnikania masy między gazem a cieczą. Rys. 1 przedstawia krzywe współczynnika lepkości w funkcji temperatury dla MEA oraz AMP/PZ.

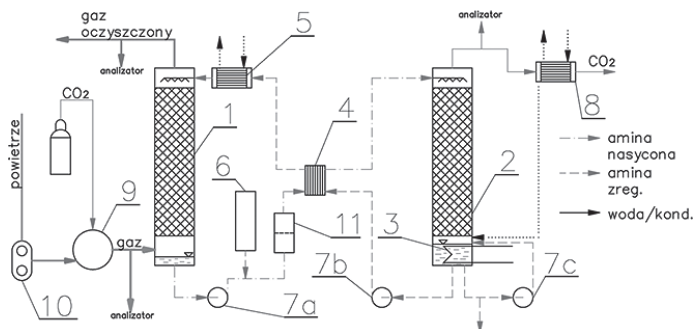


Rys. 1. Zależności temperaturowe współczynnika lepkości dla badanych sorbentów

Badanym gazem była mieszanina powietrza oraz CO₂, którego stężenie wynosiło ok. 30%. Mieszanina ta symulowała skład spalin powstałych w procesie spalania węgla w powietrzu wzbogaconym w tlen.

Aparatura

Rys. 2 przedstawia schemat stanowiska laboratoryjnego na którym wykonywane były badania. Mieszanina gazowa kontaktuje się z sorbentem na wypełnieniu kolumny absorpcyjnej. Sorbent nasycony kierowany jest do regeneratora poprzez filtr oraz wymiennik ciepła gdzie zostaje podgrzany. Następnie wpływa do regeneratora gdzie następuje desorpcja zawartego w nim CO₂. Źródłem ciepła potrzebnego do regeneracji jest grzałka elektryczna. Mieszanina CO₂ oraz pary wodnej kierowana jest do kondensatora gdzie następuje wykroplenie wody ze strumienia gazu. Kondensat jest zwracany do regeneratora. Czysty CO₂ kierowany jest do przepływomierza. Zregenerowany sorbent kierowany jest z powrotem do kolumny absorpcyjnej.



Rys. 2. Schemat stanowiska badawczego: 1 – kolumna absorpcyjna, 2 – kolumna desorpcyjna (regenerator), 3 – grzałka elektryczna, 4 – główny wymiennik ciepła, 5 – chłodnica wodna, 6 – zbiornik sorbentu, 7a,b,c – Pompy sorbentu, 8 – kondensator, 9 – mieszalnik gazów, 10 – dmuchawa, 11 – filtr sorbentu

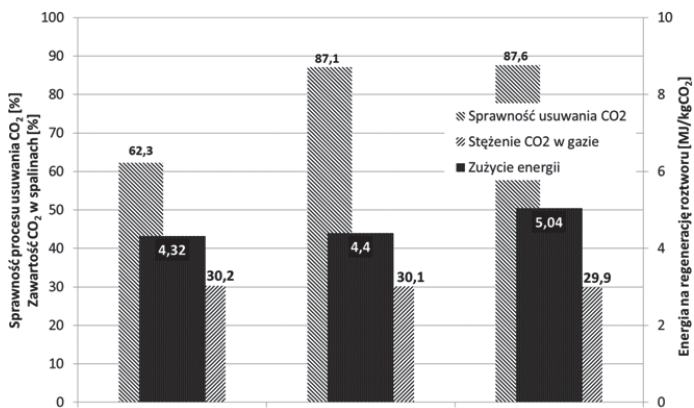
Zakres badań

Testy przeprowadzono dla różnych natężeń przepływu gazu, cieczy oraz dla różnych mocy dostarczonych do grzałki regeneratora. Temperatura sorbentu wpływającego do absorbera była utrzymywana na poziomie 40°C. Naciski w kolumny absorpcyjnej wynosiło 20 kPa.

Dla sorbentu MEA wykonano szereg testów dla różnych parametrów. Największym badanym natężeniem przepływu gazu było 3 m³/h (w warunkach normalnych).

Wyniki i ich analiza

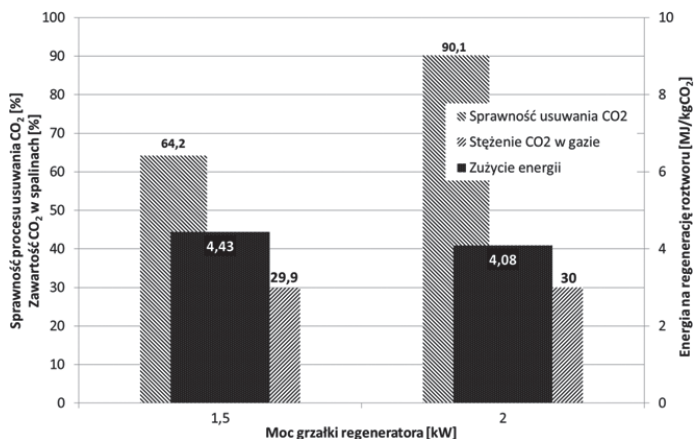
Na rys. 3 przedstawiono porównanie testów wykonanych dla różnych mocy dostarczonych do grzałki regeneratora. Wyliczono zużycie energii na proces regeneracji w odniesieniu do kilograma usuwanego CO₂. Zużycie to jest pomniejszone o straty ciepła do otoczenia oszacowane na podstawie pomiarów temperatur urządzeń i rurociągów z których



Rys. 3. Wpływ mocy dostarczanej do regeneratora na proces usuwania CO₂. Wyniki badań otrzymane przy zastosowaniu 30% MEA

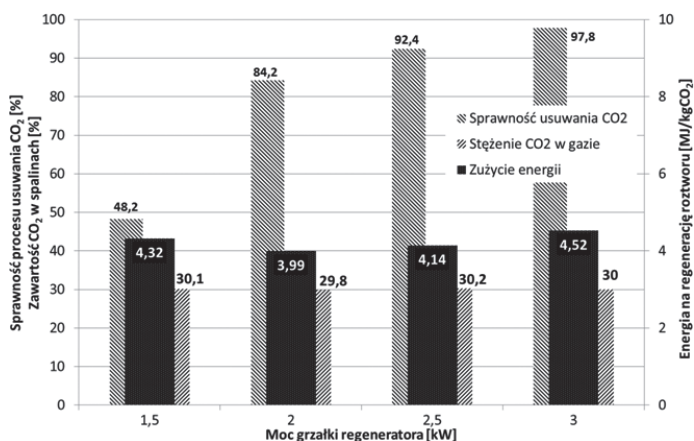
składa się stanowisko. Można zauważyć, że występuje pewne minimum energii zużywanej na desorpcję. Dalsze zwiększenie mocy powoduje jej wzrost przy stosunkowo małym wzroście sprawności procesu usuwania CO₂.

Dla porównania na rys. 4 przedstawiono wyniki dla takich samych parametrów przepływu gazu i cieczy otrzymanych przy użyciu AMP/PZ, dla dwóch różnych mocy grzałki. Dla tego sorbentu wysokie sprawności otrzymano już przy niskich mocach grzałki. Nie przeprowadzono testów dla wyższych mocy ze względu na prognozowaną sprawność znacznie przekraczającą optymalny zakres ok. 90%. Dla wysokich sprawności masa usuwanego CO₂ nie zwiększyłaby się znacznie, natomiast zwiększona ilość dostarczanej energii przełożyłaby się wprost na wzrost zużycia energii regeneracji.



Rys. 4. Wpływ mocy dostarczanej do regeneratora na proces usuwania CO₂. Wyniki badań otrzymane przy zastosowaniu 30% AMP 10% PZ

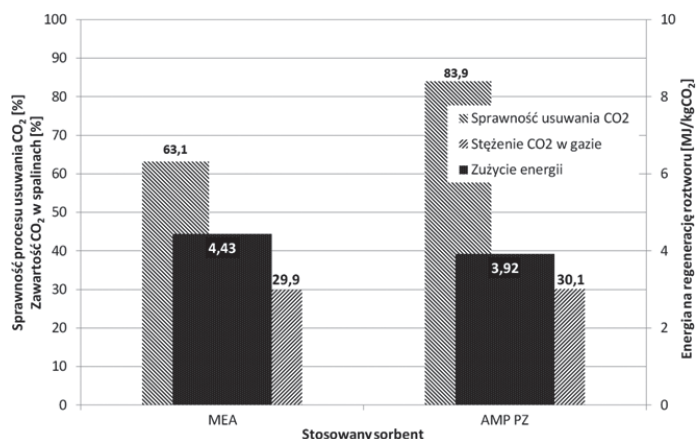
Ze względu na zadowalające wartości sprawności procesu przy niskich mocach zdecydowano się na przeprowadzenie testów dla większego natężenia przepływu gazu. Badania wykonano w bardziej szerokim zakresie stosowanych mocy. Z rys. 5 można zauważyć, że optimum zużycia energii w tych warunkach występuje przy sprawności rzędu 85÷90%.



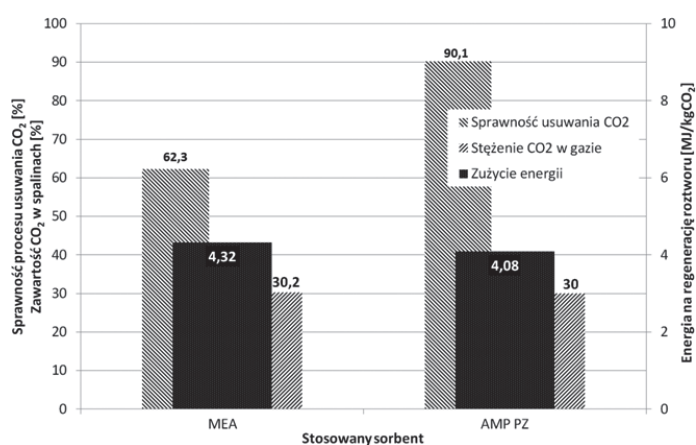
Rys. 5. Wpływ mocy dostarczanej do regeneratora na proces usuwania CO₂. Wyniki badań dla 30% AMP 10% PZ, przepływ gazu 3,5 m³/h

Na rys. 6 oraz 7 przedstawiono zestawienie wyników dla obu badanych sorbentów dla testów badających wpływ natężenia przepływu sorbentu na proces usuwania CO₂. Natężenie przepływu gazu było stałe i wynosiło 3 m³/h, moc dostarczana do grzałki regeneratora wynosiła 2 kW.

Wykresy potwierdzają znaczne różnice w otrzymanych wynikach dla obu sorbentów. Roztwór AMP/PZ osiąga znacznie wyższe sprawności jednocześnie wykazując niższe zużycie energii koniecznej do regeneracji sorbentu.



Rys. 6. Porównanie badanych sorbentów dla natężenia przepływu roztworu 30 dm³/h



Rys. 7. Porównanie badanych sorbentów dla natężenia przepływu roztworu 50 dm³/h

Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono wyniki badań procesowych dla różnych sorbentów aminowych. Można na ich podstawie porównać wartości sprawności procesu.

Roztwór MEA charakteryzował się wysoką sprawnością, wymagał jednak większych mocy dostarczanych do regeneratora. Dla mniejszej mocy regeneracja jest niedostateczna, co przekłada się na pogorszenie sprawności procesu.

Sorbent AMP/PZ dzięki lepszym właściwościom regeneracyjnym i dużej szybkości reakcji osiągał wysokie sprawności przy niższej mocy dostarczanej do regeneratora. Jednocześnie sorbent ten jest mniej korozyjny, co oznacza potencjalne oszczędności na etapie projektowania

instalacji przemysłowych ze względu na możliwość zastosowania tańszych materiałów. Zużycie energii potrzebnej do regeneracji sorbentu AMP/PZ jest także niższe niż dla MEA, co pociąga za sobą dalsze oszczędności wynikające z jego potencjalnego zastosowania przemysłowego. Dodatkowo dzięki większej odporności na degradację termiczną oraz oksydacyjną nie ma konieczności częstego uzupełniania sorbentu czy jego reclaimingu tak jak w przypadku MEA.

W badaniach potencjalnych sorbentów należy dążyć do używania możliwie jak najmniej agresywnych chemicznie, najtańszych oraz najmniej szkodliwych dla środowiska składników. Jednocześnie muszą zostać zachowane możliwie najlepsze właściwości sorpcyjne.

Badania sorbentów opartych na aminach z zawadą steryczną wydają się obiecujące ze względu na ich specyficzne właściwości.

LITERATURA

- Gouedard C., Picq D., Launay F., Carrette P.L., 2012. Amine degradation in CO₂ capture. I. A review, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **10**, 244–270. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.06.015
- Malko J. 2012. Efektywność energetyczna i strategia ograniczania zmian klimatycznych. *Polityka Energetyczna*, **15**, nr 3, 5-12
- Nowak W., Majchrzak-Kuceba I., Wawrzyńczak D., Bieniek J., Srokosz K., Błęszyński L., Zajączkowska J., 2013. *Adsorpcyjne usuwanie CO₂ ze spalin kotłowych*. Konferencja Technologie CCS dla energetyki, Kraków, 5-6 listopada 2013 r.
- Więclaw-Solny L., Ściażko M., 2013. *Absorpcyjne usuwanie CO₂ ze spalin kotłowych*. Konferencja Technologie CCS dla energetyki, Kraków, 5-6 listopada 2013 r.
- Szczypiński T., Tatarczuk A., Grudnik K. 2013. Optymalizacja procesu aminowego wychwytu CO₂ ze spalin poprzez zmianę konfiguracji układu technologicznego. *Przem. Chem.*, **92**, nr 1, 106-110
- Stec M., Wilk A., 2013. Wyznaczenie absorpcji CO₂ w wodnych roztworach N-metylodietanoloaminy z wykorzystaniem hybrydowego modelu neuronowego. *Przem. Chem.*, **92**, nr 1, 101–105
- Śpiewak D., Krótki A., Tatarczuk A., Więclaw-Solny L., Wilk A., 2014. Badania procesu usuwania CO₂ za pomocą wieloskładnikowych sorbentów aminowych. *Inż. Ap. Chem.*, **53**, nr 3, 182-184
- Tatarczuk A., Ściażko M., Stec M., Tokarski S., 2013. Zastosowanie absorpcji aminowej do usuwania CO₂ ze spalin w skali pilotowej. *Chemik*, **67**, nr 5, 407-414
- Wilk A., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Śpiewak D., Krótki A., 2013. Wpływ zmiany składu roztworu absorpcyjnego na efektywność procesu usuwania CO₂ z gazów spalinowych. *Przem. Chem.*, **92**, nr 1, 120-125
- Wilk A., Więclaw-Solny L., Śpiewak D., Spietz T., 2013. Badania laboratoryjne nad doborem optymalnych warunków pracy instalacji separacji CO₂ ze spalin o podwyższonej zawartości CO₂. *Polityka Energetyczna*, **16**, nr 4, 217-227

Przedstawione w pracy wyniki zostały uzyskane w badaniach współfinansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach umowy SP/E/2/66420/10 – Strategiczny Program Badań Naukowych i Prac Rozwojowych pt. Zaawansowane technologie pozyskiwania energii – Opracowanie technologii spalania tlenowego dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂.