

Aleksander KRÓTKI, Dariusz ŚPIEWAK, Lucyna WIĘCŁAW-SOLNY, Andrzej WILK, Adam TATARCZUK

e-mail: akrotki@ichpw.zabrze.pl

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

## Wpływ natężenia przepływu gazu i cieczy na sprawność absorpcji CO<sub>2</sub> w 30% roztworze monoetanoloaminy

### Wstęp

Znaczny wzrost stężenia ditlenku węgla w atmosferze ziemskiej w kilku ostatnich dekadach był bezpośrednim bodźcem do wprowadzenia przez państwa członkowskie Unii Europejskiej nowej polityki klimatycznej. Zgodnie z przyjętymi w 2008 roku zapisami pakietu energetyczno-klimatycznego, kraje członkowskie UE zobligowane zostały do obniżenia emisji gazów cieplarnianych, szczególnie z dużych źródeł energetyki zawodowej [Więclaw-Solny i in., 2012].

Obniżenie emisji CO<sub>2</sub> można uzyskać, np. poprzez zastosowanie odnawianych źródeł energii – elektrownie wiatrowe, geotermalne, solarne, hydrokinetyczne lub elektrownie jądrowe.

W przypadku istniejących, konwencjonalnych elektrowni opalanych węglem, obniżenie emisji CO<sub>2</sub> można uzyskać poprzez zwiększenie sprawności bloków energetycznych oraz poprzez zastosowanie modułu wychwytu ditlenku węgla ze strumienia spalin CCS (*Carbon Capture and Storage*).

Najlepszą metodą obniżenia emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery, z uwagi na liczbę klasycznych bloków energetycznych zainstalowanych w naszym kraju, może być zastosowanie technologii CCS typu *Post Combustion* [Więclaw-Solny i in., 2012]. W literaturze znanych jest wiele metod separacji CO<sub>2</sub> z gazów. Wybór metody separacji jest ściśle powiązany z właściwościami gazu, z którego usuwany jest CO<sub>2</sub> (temperatura, ciśnienie, stężenie CO<sub>2</sub>, wielkość strumienia gazu).

Spośród dostępnych metod separacji CO<sub>2</sub> po spalaniu, takich jak: absorpcja fizyczna, absorpcja chemiczna [Kohl i Nielsen, 1997], separacja membranowa [Kentish i in., 2008], metody adsorpcyjne [Guo i in., 2006] i metody kriogeniczne [Burt i in., 2009] – w procesach usuwania CO<sub>2</sub> ze spalin najbardziej zaawansowaną technicznie i możliwą do zastosowania wydaje się być metoda wykorzystująca proces chemicznej absorpcji [Rochelle, 2009; Steward i Arnold, 2011].

Procesy absorpcji chemicznej z wykorzystaniem wodnych roztworów amin jako solwentu do oczyszczania gazów posiadają długą historię i zostały wynalezione już w 1930 roku [Bottoms, 1930]. Proces ten początkowo używano do usuwania CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S z gazu ziemnego, następnie wykorzystano do pozyskiwania ditlenku węgla celem nasycania napojów, uwęglania solanek, produkcji suchego lodu [Kohl i Nielsen, 1997]. W latach 70. ubiegłego wieku procesy absorpcyjne wykorzystywano do intensyfikacji wydobycia ropy naftowej. Kluczową rolę w rozwoju technologii usuwania CO<sub>2</sub> z gazów, w tym okresie odegrały *Dow Chemical Co.*, *Kerr – McGee Chemical Co.* i *Abb Lumus Crest Inc.* Technologia usuwania CO<sub>2</sub> z gazów procesowych w większości przypadków opierała się na roztworach alkoholoamin. Obecnie większość komercyjnych instalacji do absorpcji CO<sub>2</sub> wykorzystuje wodny roztwór na bazie monoetanoloaminy – MEA (*Kerr-McGee/ABB Lummus, Fluor – Econamine FG*). Technologie absorpcji aminowej pozwalają na usunięcie około 75–96% CO<sub>2</sub> i uzyskanie prawie czystego strumienia CO<sub>2</sub> (>99%) [Gas Processes Handbook, 2004; Więclaw-Solny i in., 2012]. Istniejące instalacje wychwytu CO<sub>2</sub> metodą aminową z reguły są jednak znacznie mniejsze, niż wymagałoby tego skala energetyki. Standardowa wielkość budowanych bloków węglowych 500 MWe odpowiada emisji spalin na poziomie 3,5 mln ton CO<sub>2</sub> rocznie, podczas gdy doświadczenia eksploatacyjne w przemyśle chemicznym są około 20 razy mniejsze (największą instalacją tego typu jest instalacja *Southern Company*, wykorzystująca technologię *KM-CDR Improved Process<sup>TM</sup>* [2013]), wynika stąd konieczność rozwoju tych technologii i skali.

Ze względu na liczne wady stosowania najbardziej komercyjnie rozpowszechnionego 30% roztworu MEA, jakimi są wysokie ciepło ab-

sorpcji, skutkujące potrzebą dostarczenia odpowiedniej ilości energii w procesie desorpcji oraz znaczna korozyjność [DuPart i in., 2001; Koller i in., 2011], główny trend w badaniach usuwania CO<sub>2</sub> ze spalin skupia się na znalezieniu solwentu o znacznie niższym zapotrzebowaniu na energię.

Dyrektywy Komisji Europejskiej [European Commission, 2003; European Commission, 2010] wskazują, by sprawność usuwania CO<sub>2</sub> instalacji CCS była nie mniejsza, niż 85%, dlatego też roztwór dający możliwie niskie zapotrzebowanie na energię w przeliczeniu na usunięty kilogram CO<sub>2</sub> musi zapewniać przynajmniej 85% odzysk CO<sub>2</sub> ze strumienia spalin. Znajomość wyznaczonych parametrów w rzeczywistych warunkach prowadzenia procesu pozwala na określenie zapotrzebowania na parę wodną, która w warunkach przemysłowych stanowi źródło ciepła w procesie regeneracji CO<sub>2</sub>.

W Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla prowadzone są badania różnego typu sorbentów aminowych, mające na celu znalezienie optymalnego roztworu, spełniającego powyższe restrykcje [Wilk i in., 2013].

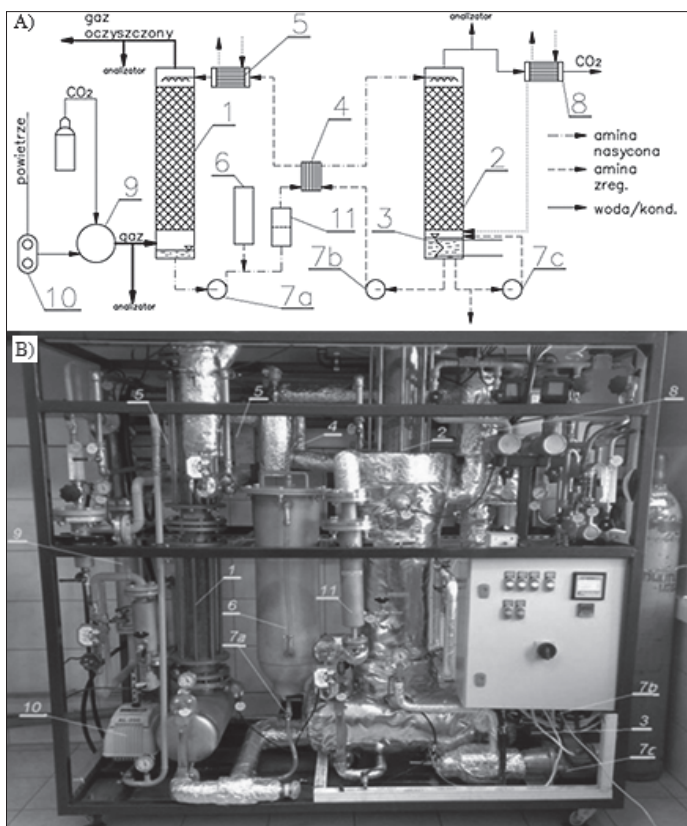
Choć wyniki badań określające szybkość absorpcji CO<sub>2</sub> oraz pojemność sorpcyjną roztworu pozwalają wytypować nowy roztwór absorpcyjny, roztwór ten powinien również zostać przebadany w procesie ciągłym (absorpcja – desorpcja). Celem tych badań, w procesie ciągłym jest określenie sprawności usuwania CO<sub>2</sub> i zapotrzebowanie na ciepło regeneracji roztworu, które może stanowić około 80% ogólnego zapotrzebowania na ciepło instalacji CCS [Kohl i Nielsen, 1997].

W ramach niniejszych badań analizie poddano wpływ obciążenia gazem i cieczą kolumny absorpcyjnej na efektywność i energochłonność procesu absorpcji CO<sub>2</sub> w 30% wodnym roztworze monoetanoloaminy.

### Aparatura i metoda badawcza

*Stanowisko badawcze* składało się z trzech podstawowych elementów: kolumny absorpcyjnej, kolumny desorpcyjnej (regeneratora) i głównego wymiennika ciepła. Jako kolumny zastosowane zostały kolumny wypełnione, pracujące w reżimie przeciwpłdowym o średnicach 100 mm mające wysokość 2200 mm i wypełnione szklanymi pierścieniami *Raschiga* o wymiarach 6×6×0,5 mm. Wysokość wypełnienia w kolumnach wynosiła: 1100 mm w kolumnie absorpcyjnej i 1275 mm w kolumnie desorpcyjnej. Na rys. 1 przedstawiono schemat oraz widok stanowiska laboratoryjnego, na którym realizowane były badania absorpcji CO<sub>2</sub>.

Zadaniem krzyżowego wymiennika ciepła była optymalizacja obiegu ciepła między sorbentem zregenerowanym i nasyconym. Wymiennik ciepła ogrzewał strumień cieczy nasyconej, która wpływa na szczyt kolumny regeneracyjnej i schładzała strumień cieczy zregenerowanej przepływającej w przeciwnym kierunku, do kolumny absorpcyjnej. Gorący strumień cieczy, wpływający do kolumny regeneracyjnej już w górnej części wypełnienia uwalniał składnik gazowy, zapewniając stosowną regenerację sorbentu. Zastosowanie wymiennika również zmniejszało gabaryty wypełnienia kolumny regeneracyjnej. Pełną regenerację roztworu nasyconego CO<sub>2</sub> prowadzono się termicznie, dostarczając ciepło do układu za pomocą grzałki elektrycznej o sterowanym poborze mocy. Stanowisko wyposażone było również w filtr ze złożem adsorpcyjnym, który pozwalał na usunięcie cząstek stałych oraz części produktów degradacji sorbentu z roztworu. Część regeneracyjna wraz z węzłem rurowciągów absorbentu była izolowana termicznie, celem ograniczenia strat ciepłych do otoczenia. Wszystkie chłodnice w instalacji chłodzone były wodą wodociągową.



Rys. 1. Stanowisko laboratoryjne do badań procesu absorpcji i desorpcji CO<sub>2</sub> (A – Schemat; B – Widok): 1 – kolumna absorpcyjna, 2 – kolumna desorpcyjna, 3 – grzałka elektryczna, 4 – wymiennik ciepła, 5 – chłodnica roztworu, 6 – zbiornik absorbentu, 7a – pompa aminy nasyconej, 7b – pompa aminy zregenerowanej, 7c – pompa obiegu wyparki, 8 – chłodnica gazu, 9 – komora mieszania gazów, 10 – dmuchawa powietrza, 11 – filtr roztworu

Zgodnie ze schematem stanowiska (Rys. 1A) powietrze sprężane było w dmuchawie – 10 i następnie kierowane do komory mieszania – 9. Do komory mieszania – 9 podłączone były również butle gazowe z CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>, co stwarzało możliwość komponowania danej mieszaniny gazowej. Gaz z mieszalnika – 9, poprzez kalibrowany rotametr kierowany był do kolumny absorpcyjnej – 1, gdzie w roztworze aminy następowała absorpcja CO<sub>2</sub>. Oczyszczony po absorpcji CO<sub>2</sub> gaz, wyprowadzany był z instalacji do wyciągu.

Na szczyt kolumny absorpcyjnej 1 podawany był zregenerowany roztwór absorbentu, natomiast ze zbiornika kolumny odbierany był nasycony CO<sub>2</sub> roztwór absorbentu. Roztwór nasycony tłoczony był pompą – 7a, poprzez filtr – 11, wymiennik ciepła – 4 i wprowadzany na szczyt kolumny desorpcyjnej – 2.

Wyparka kolumny desorpcyjnej – 2, ogrzewana była przy użyciu podgrzewacza elektrycznego – 3. W wyparce kolumny desorpcyjnej – 2 wytwarzane były opary, które kontaktowały się w przeciwnym kierunku z roztworem nasyconym powodując desorpcję CO<sub>2</sub> z roztworu. Roztwór zregenerowany, znajdujący się w wyparce kolumny desorpcyjnej – 2 przelatany był za pomocą pompy – 7b przez wymiennik ciepła – 4 i chłodnicę – 5 z powrotem na szczyt kolumny absorpcyjnej – 1.

Mieszanina parowo-gazowa, zawierająca głównie CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, ze szczytu kolumny desorpcyjnej – 2 kierowana była do skraplacza – 8, gdzie wykraplał się kondensat, który odprowadzany był do kolumny desorpcyjnej – 2 poprzez zamknięcie barometryczne. Wydzielony CO<sub>2</sub> ze szczytu kolumny desorpcyjnej – 2 przepływał przez licznik gazu i odprowadzany był do wyciągu.

Ubytki wody/sorbentu uzupełniano okresowo ze zbiornika absorbentu – 6.

Stanowisko wyposażone zostało w około 30 punktów pomiarowych rejestrowanych i sterowanych za pomocą systemu nadzorującego przebieg procesu technologicznego (SCADA). Przepływy zarówno mieszaniny gazowej na wlocie i wylocie ze stanowiska, jak i przepływy roztworu nasyconego i zregenerowanego mierzone i sterowane były ręcznie poprzez rotametry z regulacją przepływu Tecfluid. Temperatura

kontrolowana za pomocą czujników PT-100, natomiast ciśnienie absorpcji i desorpcji za pomocą przetworników ciśnienia Wika. Ilość doprowadzonej energii elektrycznej do grzałki wyparki kolumny regeneracyjnej regulowano sterownikiem prądowym Introbat. Zawartość CO<sub>2</sub> w mieszaninie gazu doprowadzanego i gazu oczyszczonego mierzono w trakcie prowadzenia procesu analizatorem gazu Siemens lub Sick-Maihak.

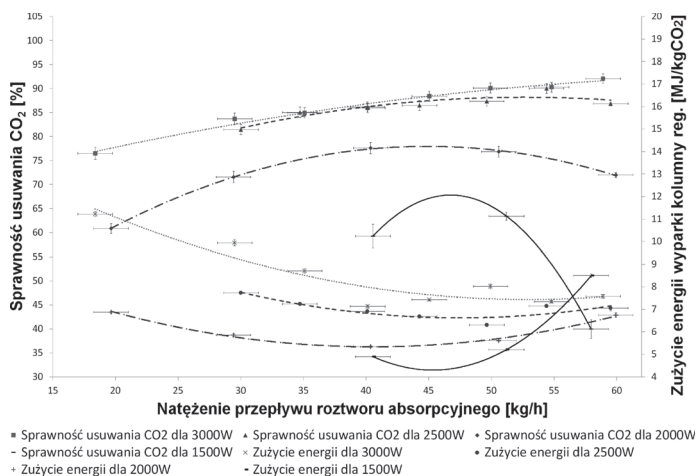
Badaniom poddano strumień gazu o zawartości 12÷14% obj. CO<sub>2</sub> w powietrzu. Do kolumny absorpcyjnej doprowadzano strumień gazu w zakresie 3÷6 m<sup>3</sup>/h oraz strumień cieczy absorbującej w zakresie 20÷60 dm<sup>3</sup>/h. Moc grzałki wyparki kolumny desorpcyjnej zmieniano w zakresie 1500÷3000 W. Temperaturę i ciśnienie absorpcji utrzymywano odpowiednio na poziomie 40°C i 1,2 bar<sub>abs.</sub>.

Pomiary parametrów procesowych (temperatura, ciśnienie, zawartość CO<sub>2</sub> w spalinach) dokonywano w stanie ustalonym. Dla zadanych przepływów gazu i cieczy absorpcyjnej przeprowadzono obliczenia bilansowe z uwzględnieniem strat ciepłych do otoczenia i niepewności pomiarowych.

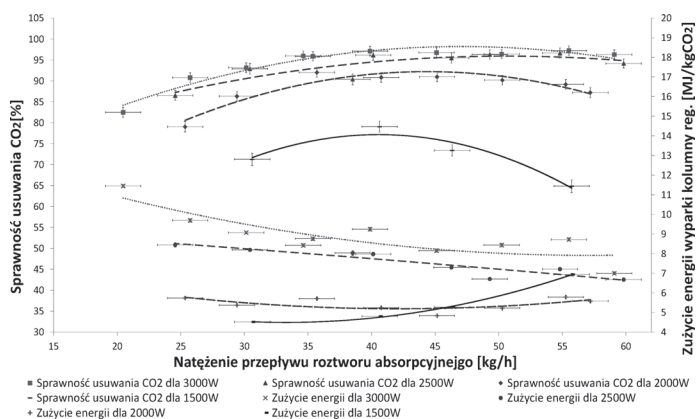
Przedstawiona metoda pomiarowa była oceniana na podstawie obliczeń bilansowych dla 6 identycznych warunków prowadzenia procesu. Powtarzalność otrzymanych wyników zawierała się w granicach błędu pomiarowego.

### Wyniki i ich analiza

Wyniki badań wpływu obciążenia cieczą kolumny absorpcyjnej na efektywność i energochłonność procesu absorpcji CO<sub>2</sub> dla różnych nastaw mocy grzałki wyparki i kolejnych strumieni gazu w zakresie 6÷3 m<sup>3</sup>/h, przedstawiono w formie graficznej, na rys. 2–5.

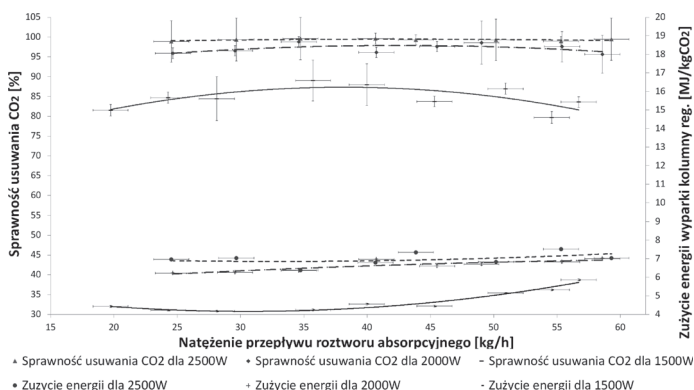


Rys. 2. Zależność sprawności usuwania CO<sub>2</sub> i zużycia energii wyparki od natężenia przepływu roztworu absorpcyjnego dla różnych nastaw mocy grzałki wyparki kolumny regeneracyjnej i natężenia przepływu gazu 6 m<sup>3</sup>/h

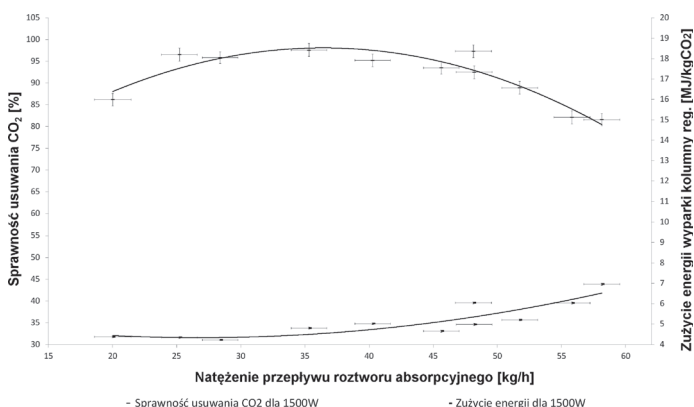


Rys. 3. Zależność sprawności usuwania CO<sub>2</sub> i zużycia energii wyparki od natężenia przepływu roztworu absorpcyjnego dla różnych nastaw mocy grzałki wyparki kolumny regeneracyjnej i natężenia przepływu gazu 5 m<sup>3</sup>/h





Rys. 4. Zależność sprawności usuwania CO<sub>2</sub> i zużycia energii wyparki od natężenia przepływu roztworu absorpcyjnego dla różnych nastaw mocy grzałki wyparki kolumny regeneracyjnej i natężenia przepływu gazu 4 m<sup>3</sup>/h



Rys. 5. Zależność sprawności usuwania CO<sub>2</sub> i zużycia energii wyparki od natężenia przepływu roztworu absorpcyjnego dla różnych nastaw mocy grzałki wyparki 1500W i natężenia przepływu gazu 3 m<sup>3</sup>/h

Dla zadanego strumienia gazowego zaobserwowano występowanie takiego natężenia przepływu cieczy, dla którego sprawność usuwania CO<sub>2</sub> była najwyższa.

Zależność sprawności usuwania CO<sub>2</sub> od natężenia przepływu cieczy zraszającej związana jest z parametrami hydraulicznymi kolumny. W przeprowadzonych badaniach, gdzie zastosowano te same wypełnienie, sprawność usuwania CO<sub>2</sub> zależała od czasu kontaktu pomiędzy gazem a cieczą przy określonej kinetyce reakcji chemicznej CO<sub>2</sub> z MEA.

Porównując z kolei krzywe sprawności usuwania CO<sub>2</sub> dla różnych nastaw mocy grzania wyparki kolumny regeneracyjnej na wykresach, można zauważyć, że sprawność zależy także od ilości doprowadzonej energii na regenerację roztworu.

Ciepło potrzebne do regeneracji nasyconego CO<sub>2</sub> roztworu absorpcyjnego ( $Q_{reg}$ ), zgodnie z literaturą [Kohl i Nielsen, 1997; Chakma, 1997; Freguia i in., 2003] określone jest równaniem:

$$Q_{reg} = Q_{desCO_2} + Q_{parH_2O} + Q_{ogrz} \quad (1)$$

gdzie:

$Q_{desCO_2}$  – ciepło potrzebne do rozerwania wiązań CO<sub>2</sub> – MEA [J],

$Q_{parH_2O}$  – ciepło generacji pary [J],

$Q_{ogrz}$  – ciepło potrzebne do ogrzania roztworu absorpcyjnego w wyparce kolumny regeneracyjnej [J],

Ilość dostarczonego ciepła regeneracji wpływa na stopień regeneracji (karbonizacji) roztworu absorpcyjnego, a więc na liczbę moli wolnej aminy, mogącej zaabsorbować nowy mol CO<sub>2</sub>.

Krzywe zużycia energii dla zadaných nastaw mocy wykazują minimum dla określonych wartości natężeń przepływu roztworu.

Natężenie przepływu roztworu nasyconego podawanego na kolumnę desorpcyjną wpływa na zapotrzebowanie cieplne (1) do regeneracji tego roztworu, poprzez ciepło ogrzania roztworu nasyconego do temperatury wrzenia:

$$Q_{ogrz} = \frac{\dot{m}_c}{M_c} c_p (T_{c2} - T_{c1}) \quad (2)$$

gdzie:

$\dot{m}_c$  – strumień masowy roztworu absorpcyjnego [kg/s],

$M_c$  – masa molowa roztworu absorpcyjnego [kg/kmol],

$c_p$  – ciepło molowe roztworu absorpcyjnego [kJ/kmol K],

$T_{c1}$  – temp. cieczy absorpcyjnej wpływającej do wyparki [K],

$T_{c2}$  – temperatura wrzenia cieczy absorpcyjnej w wyparce [K],

i ciepło desorpcji CO<sub>2</sub> z MEA:

$$Q_{desCO_2} = C_{MEA} \frac{\dot{m}_c}{\rho_c} \Delta\alpha_{abs} t \Delta H_{abs} \quad (3)$$

gdzie:

$C_{MEA}$  – stężenie MEA w roztworze absorpcyjnym [mol/dm<sup>3</sup>],

$\rho_c$  – gęstość roztworu absorpcyjnego [kg/dm<sup>3</sup>],

$\Delta\alpha_{abs}$  – zmiana stopnia regeneracji (karbonizacji) roztworu absorpcyjnego [mol<sub>CO2</sub>/mol<sub>MEA</sub>],

$t$  – czas regeneracji [s],

$\Delta H_{abs}$  – entalpia reakcji CO<sub>2</sub> – MEA [J/mol],

Równ. (3) opisuje ciepło potrzebne do rozerwania wiązań CO<sub>2</sub> – MEA, które jest odwrotnością ciepła absorpcji CO<sub>2</sub> w MEA [Kohl i Nielsen, 1997; Chakma, 1997; Freguia i in., 2003].

Zgodnie z wykresem przedstawionym na rys. 2, podczas zwiększania mocy grzania wzrasta sprawność usuwania CO<sub>2</sub>. Dla mocy na poziomie 1500 W sprawność ta była niska ze względu na niedostateczny stopień regeneracji roztworu. Dużo wyższe sprawności uzyskano dla nastaw grzałki 3000, 2500 i 2000 W. Dla 3000 i 2500 W zauważono, że sprawności usuwania CO<sub>2</sub> są zbliżone. Oznacza to, że dalsze zwiększenie mocy grzania nie poprawia znacząco sprawności usuwania, a podnosi koszty usuwania CO<sub>2</sub>. Został osiągnięty maksymalny stopień regeneracji roztworu, a nadmiar ciepła doprowadzonego do wyparki utylizowany jest poprzez skroplenie zamglonego CO<sub>2</sub> odprowadzanego z kolumny regeneracyjnej.

Dla strumienia gazu na poziomie 6 m<sup>3</sup>/h najlepsze warunki prowadzenia procesu osiągnięto dla strumienia cieczy zraszającej na poziomie 49,4 kg/h. Zużycie ciepła na regenerację wyniosło 6,31 MJ/kg CO<sub>2</sub> przy sprawności 87,4%.

W przypadku strumienia gazu 5 m<sup>3</sup>/h, dla wysokich nastaw grzania na poziomie 3000 W, w porównaniu do danych z testu 6 m<sup>3</sup>/h i 3000 W nastąpił niewielki wzrost sprawności usuwania CO<sub>2</sub> przy wzroście zużycia energii o ok. 1 MJ/kg CO<sub>2</sub> (Rys. 2 i 3).

Dla nastawy 2500 W, w odniesieniu do strumienia 6 m<sup>3</sup>/h dla podobnych sprawności, zużycie energii oscyloowało już na podobnym poziomie (6,67÷8,44 MJ/kg CO<sub>2</sub>). Obniżając moc grzałki wyparki do 2000 W uzyskano niewiele niższe sprawności usuwania CO<sub>2</sub> (od 79÷92%), przy znacznie niższym zużyciu energii (4,84÷5,79 MJ/kg CO<sub>2</sub>). Optymalne warunki pracy dla tego strumienia gazowego, zanotowano dla natężenia 44,9 kg/h przepływu cieczy, przy 91% sprawności usuwania CO<sub>2</sub> i 4,84 MJ/kgCO<sub>2</sub> zużytej energii. Na poziomie 1500 W nie uzyskano zadowalających sprawności usuwania powyżej wartości 85 % – rys. 3.

Obniżając strumień gazu do 4 m<sup>3</sup>/h i porównując z wyższymi strumieniami, wartości zużycia ciepła dla nastaw grzałki 2500 i 2000 W były wyższe, przy niewielkim wzroście sprawności.

Dla strumienia 4 m<sup>3</sup>/h krzywe sprawności i zużycia energii wykazały bardziej płaski charakter względem strumienia cieczy. Wynikałoby z tego, że wpływ strumienia cieczy ma tutaj mniejsze znaczenie – instalacja działa w sposób bardziej stabilny. Najwyższą sprawność usuwania CO<sub>2</sub> – 89 % uzyskano dla 35,5 kg/h przepływu cieczy i nastawy grzałki 1500 W. Zużycie energii dla tego testu wyniosło 4,23 MJ/kg CO<sub>2</sub> (Rys. 4).

Zwiększone wartości słupków błędów na rys. 4 wynikały z zastosowania w badaniach analizatora o większym zakresie pomiarowym.

Dla przepływu gazu 3 m<sup>3</sup>/h w konsekwencji otrzymanych wcześniej wyników, wykonano testy tylko dla nastawy mocy grzałki 1500 W uzyskując wyższe wartości sprawności usuwania CO<sub>2</sub>, niż miało to miejsce w przypadku strumienia 4 m<sup>3</sup>/h (Rys. 4 i 5). Najlepszy wynik uzyskano dla punktu – 4,22 MJ/kg CO<sub>2</sub> i 95,8 % sprawności dla 28,4 kg/h cieczy.

Obniżenie strumienia gazu poniżej wartości 3 m<sup>3</sup>/h nie było możliwe ze względu na ograniczenia aparaturowe instalacji. Obniżenie mocy

grzałki wyparki w kolejnych próbach wykazały znaczny spadek sprawności usuwania, poniżej zakładanego minimum (>85%).

Otrzymane najlepsze wyniki badań porównano w tab.1 z dostępnymi danymi literaturowymi. Analiza porównawcza wykazała zbieżność z danymi prezentowanymi w literaturze.

Warto nadmienić, iż literaturowe wyniki modelowe zużycia energii wyparki regeneratora są nieco niższe, zarówno od doświadczalnych dostępnych danych literaturowych, jak i od wyników uzyskanych w niniejszej pracy. Powodem może być fakt, że przedstawione modele symulacyjne procesu absorpcji CO<sub>2</sub> nie uwzględniają wszystkich parametrów wpływających na prowadzenie procesu absorpcji w warunkach rzeczywistych.

Tab. 1. Porównanie wyników przeprowadzonych badań z danymi literaturowymi

Autorzy	Skład gazu [% obj.]	Zużycie energii wyparki regener. [MJ/kgCO <sub>2</sub> ]	Sprawność usuwania CO <sub>2</sub> [%]	Stosunek strumienia cieczy do gazu w absorberze (L/G)	Rodzaj pracy
[Abu-Zahra i in., 2007]	CO <sub>2</sub> – 13,3 N <sub>2</sub> – 71,62 H <sub>2</sub> O – 11,25 O <sub>2</sub> – 3,81 inne – 0,02	3,29÷4,87	90	-	Modelowanie AspenPlus
[Kvamsdal i in., 2011]	CO <sub>2</sub> – 12 (w spalinach)	3,8÷4	90	2÷3,8 [kg/kg]	Modelowanie CO2SIM
[Szczypiński i in., 2013]	CO <sub>2</sub> – 13,14 N <sub>2</sub> – 71,42 H <sub>2</sub> O – 6,87 O <sub>2</sub> – 7,69 Argon – 0,88	3,22	84,11	-	Modelowanie ChemCAD
[Han i in., 2011]	CO <sub>2</sub> – 14 N <sub>2</sub> – 80 O <sub>2</sub> – 6	4,3	90,5	8,02 [m <sup>3</sup> /1000 m <sup>3</sup> ]	Badania symulacyjne i eksperyment.
[Knudsen i in., 2009]	Spaliny z kotła węgl.	3,6÷3,9	90	2÷3,8 [kg/kg]	Badania eksperyment.
Niniejsza praca	CO <sub>2</sub> – 12÷14 (w powietrzu)	4,22	95,8	7,05 [kg/kg]	Badania eksperyment.

### Podsumowanie i wnioski

Wyniki badań wpływu obciążenia kolumny cieczą i gazem wskazują, jak ważnym elementem jest określenie optymalnych warunków pracy instalacji. Dla zadanego natężenia przepływu gazu na wejściu do instalacji, należy tak dobrać natężenie przepływu cieczy absorbującej – zraszającej kolumnę absorpcyjną, aby uzyskać optymalną sprawność i zapotrzebowanie cieplne procesu usuwania CO<sub>2</sub> ze spalin. Nieumiejętne prowadzenie procesu natomiast może prowadzić do nadmiernego zużycia ciepła w procesie regeneracji absorbentu, niewspółmiernego do efektu w postaci sprawności procesu rozdziału gazu.

W procesie absorpcji CO<sub>2</sub> sprawność usuwania zależy głównie od powierzchni kontaktu ciecz-gaz oraz czasu kontaktu w kolumnie absorpcyjnej i determinowany jest kinetyką reakcji chemicznej CO<sub>2</sub> z MEA. Sprawność zależy także od ilości doprowadzonej energii potrzebnej do regeneracji roztworu. Dla strumienia gazu 3 m<sup>3</sup>/h uzyskano najlepsze wyniki procesu absorpcji CO<sub>2</sub>, i porównano z danymi doświadczalnymi i symulacyjnymi procesu, dostępnymi w literaturze. Analiza porównawcza wykazała zbieżność uzyskanych wyników sprawności usuwania i zużycia energii w procesie regeneracji, co świadczy o poprawności metody badawczej.

Przeprowadzone badania na instalacji laboratoryjnej, w pełni odzwierciedlającej działanie instalacji CCS mogą zostać wykorzystane do celu walidacji wyznaczonych modeli symulacyjnych, czy też optymalizacji procesowej pod kątem zużycia energii potrzebnej do regeneracji roztworu absorpcyjnego.

Wyniki badań z udziałem 30% roztworu MEA w przyszłości zostaną wykorzystane jako badania referencyjne przy doborze nowych sorbentów do procesu usuwania CO<sub>2</sub>.

### LITERATURA

- Abu-Zahra M., Schneiders L., Niederer J., Feron P., Versteeg G., 2007. CO<sub>2</sub> Capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **1**, 37-46. DOI: 10.1016/S1750-5836(06)00007-7
- Bottoms R.R., 1930. *Process for separating acidic gases*. U.S Patent no. 1783901
- Burt S., Baxter A., Baxter L., 2009. *Cryogenic CO<sub>2</sub> capture to control climate change emissions*. The 34<sup>th</sup> International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems. Clearwater FL. USA (12.2013): <http://sustainablees.com/documents/Clearwater.pdf>
- Chakma A., 1997. CO<sub>2</sub> Capture process – oportunities for improved energu efficiencies. *Energy Conv. Manag. (Suppl.)*, **38**, 51-56. DOI: 10.1016/S0196-8904(96)00245-2
- DuPart M., Kuroda R., Sargent A., 2001. *A new deep CO<sub>2</sub> removal solvent for ammonia industry*. Fertilizer Industry Annual Review. (12.2013) <http://www.gasspec.com/pdf/fertilizerannual2001.pdf>
- European Commission, 2003. *Directive 2003/87/EC*, Brussels
- European Commission, 2010. *Commission Decision of 3.11.2010*, Brussels
- Freguia S., Rochelle G. T., 2003. Modeling of CO<sub>2</sub> capture by aqueous monoethanolamine. *AIChE J.*, **49**, 7, 1676-1686, DOI: 10.1002/aic.690490708
- Gas Processes Handbook*, 2004 (02.2013): [http://www.aimsst.com/technicalpapers/GasProcessesHandbook\\_2004.pdf](http://www.aimsst.com/technicalpapers/GasProcessesHandbook_2004.pdf)
- Guo B., Chang L., Xie K., 2006. Adsorption of carbon dioxide on activated carbon. *J. Nat. Gas Chem.*, **15**, 223-229. DOI: 10.1016/S1003-9953(06)60030-3
- Han C., Graves K., Neathery J., Liu K. 2011. Simulation of the energy consumption of CO<sub>2</sub> capture by aqueous monoethanolamine in pilot plant. *Energy Envir. Res.*, **1**, nr 1. DOI: 10.5539/er.v1n1p67
- Kohl A.L., Nielsen R.B., 1997. *Gas purification.*, Gulf Pub. Co., Houston
- Koller M., Trofaier D., Wappel N., Gronald G., 2011. Test results of CO<sub>2</sub> spray scrubbing with monoethanolamine. *Energy Proc.*, **4**, 1777-1782. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.053. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.053
- KM-CDR Improved Process*, 2013. (02.2013): [http://www.southerncompany.com/planetpower/demonstration\\_carboncapture.aspx](http://www.southerncompany.com/planetpower/demonstration_carboncapture.aspx)
- Knudsen J., Jensen J., Vilhelmsen P., Biede O., 2009. Experience with CO<sub>2</sub> capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents. *Energy Proc.*, **1**, 783-790. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.104
- Kvamsdal H., Haugen G., Svendsen H., Tobiesen A., Mangalapally H., Hartono A., Mejdell T., 2011. Modelling and simulation of Esbjerg pilot plant using Cesar 1 solvent. *Energy Proc.*, **4**, 1644-1651. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.036
- Rochelle G.T., 2009. Amine scrubbing for CO<sub>2</sub> capture. *Science*, **352**, 1652-1654. DOI: 10.1126/science.1176731
- Kentish S.E., Scholes C. A., Stevens G. W., 2008. Carbon dioxide separation through polymeric membrane system for flue gas application. *Recent Patents Chem. Eng.*, nr 1, 52-66. DOI: 10.2174/2211334710801010052
- Steward M., Arnold K., 2011. *Gas sweetening and processing field manual*. Gulf Prof. Pub./ Elsevier.
- Szczypiński T., Tatarczuk A., Grudnik K. 2013. Optymalizacja procesu aminowego wychwytu CO<sub>2</sub> ze spalin poprzez zmianę konfiguracji układu technologicznego. *Przem. Chem.*, **92**, 1, 106-110
- Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A., Wilk A., Śpiewak D., 2012. Dotrzymanie kroku polityce energetyczno-klimatycznej UE – postęp badań procesów usuwania CO<sub>2</sub> z gazów spalinowych. *Polityka Energ.*, **15**, nr 4, 111-123
- Wilk A., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Śpiewak D., Krótki A., 2013. Wpływ zmiany składu roztworu absorpcyjnego na efektywność procesu usuwania CO<sub>2</sub> z gazów spalinowych. *Przem. Chem.* **92**, nr 1, 120-125
- Zarzycki R., Chacuk A., Starzak M., 1987. *Absorpcja i absorberzy*. WNT, Warszawa

*Przedstawione w pracy wyniki zostały uzyskane w badaniach współfinansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach umowy SP/E/1/67484/10 – Strategiczny Program Badawczy – Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii dla wysokosprawnych „zero-emisyjnych” bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem CO<sub>2</sub> ze spalin.*