

Aleksander KRÓTKI, Dariusz ŚPIEWAK, Lucyna WIĘCŁAW-SOLNY, Tomasz SPIETZ, Adam TATARCZUK

e-mail: akrotki@ichpw.zabrze.pl

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

## Badanie procesu usuwania CO<sub>2</sub> metodą absorpcji aminowej w skali półtechnicznej

### Wstęp

Zgodnie z polityką klimatyczną UE, dążącą do ograniczenia emisji gazów cieplarnianych do atmosfery, znaczenia nabierają zagadnienia związane z obniżeniem emisji ditlenku węgla z procesów wytwarzania energii elektrycznej [Więclaw-Solny i in., 2012].

Spośród dostępnych w literaturze metod ograniczania emisji CO<sub>2</sub> z sektora energetycznego wyróżnia się metody *pre-combustion*, *post-combustion* oraz metody oksy-spalania [Florin i Fennell, 2010; Wang i in., 2011]. Ze względu na liczbę konwencjonalnych bloków energetycznych, występujących w Polsce, najlepszą metodą obniżenia emisji ditlenku węgla do atmosfery z krajowego sektora energetycznego może być zastosowanie technologii usuwania CO<sub>2</sub> z gazów otrzymanych po spalaniu paliwa (*post-combustion*) [Więclaw-Solny L. i in., 2012].

Metody separacji CO<sub>2</sub> z gazów odlotowych, ze względu na zastosowany mechanizm separacji można podzielić na metody absorpcyjne (absorpcja chemiczna i fizyczna), metody adsorpcyjne, membranowe i kriogeniczne. Z uwagi na właściwości spalin pochodzących z bloków węglowych (stężenie CO<sub>2</sub> na poziomie ok. 9÷13% obj., ciśnienie atmosferyczne) oraz dostępny stopień zaawansowania technologii rozdzielu mieszanin gazowych, w najbliższej perspektywie czasowej absorpcja chemiczna wydaje się mieć największe możliwości zastosowania.

Najbardziej rozpowszechnionym komercyjnie procesem jest proces *Fluor – Econamine FG Plus* [Reddy i in., 2003], wykorzystujący jako sorbent 30% roztwór MEA w wodzie. MEA charakteryzuje się dobrą pojemnością sorpcyjną oraz szybkością absorpcji. Niestety ma także kilka wad, które skutecznie mogą utrudnić jej stosowalność w skali rzeczywistego strumienia spalin z węglowego kotła energetycznego. Jedną z nich jest wysokie ciepło absorpcji, wyznaczające pośrednio wydatek energetyczny procesu desorpcji CO<sub>2</sub>.

Oprócz ograniczeń technologicznych, istnieją również restrykcje wprowadzone przez *Komisję Europejską*, jak np. wymóg określający sprawność instalacji usuwania CO<sub>2</sub>, na poziomie co najmniej 85% [EC, 2003; EC, 2010]. Dla metod opartych na procesie absorpcji chemicznej, jednym z kierunków rozwoju jest poszukiwanie roztworów sorpcyjnych wykazujących możliwie niskie zapotrzebowanie na energię w przeliczeniu na usunięty kilogram CO<sub>2</sub> i zapewniających co najmniej 85% odzysk CO<sub>2</sub> ze strumienia spalin.

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla prowadzi intensywne badania nad sorbentami, spełniającymi powyższe wymagania. W procesie poszukiwań nowego sorbentu występuje kilka etapów badań. Oprócz określenia ciepła i właściwości sorpcyjnych – pojemności i kinetyki absorpcji CO<sub>2</sub> wstępnie wybranego roztworu [Wilk i in., 2013], bada się również jego charakterystyczne parametry w procesie ciągłego przepływu (absorpcja-desorpcja). W IChPW testy procesowe usuwania CO<sub>2</sub> prowadzi się w skali laboratoryjnej [Krótki i in., 2014], półtechnicznej i pilotowej [Tatarczuk i in., 2013]. Pozwalają one określić sprawność usuwania CO<sub>2</sub>, zapotrzebowanie na ciepło regeneracji sorbentu oraz wpływ różnych parametrów (skład spalin, temperatura, ciśnienie procesu, itp.) na proces absorpcji CO<sub>2</sub> w wybranym roztworze aminowym.

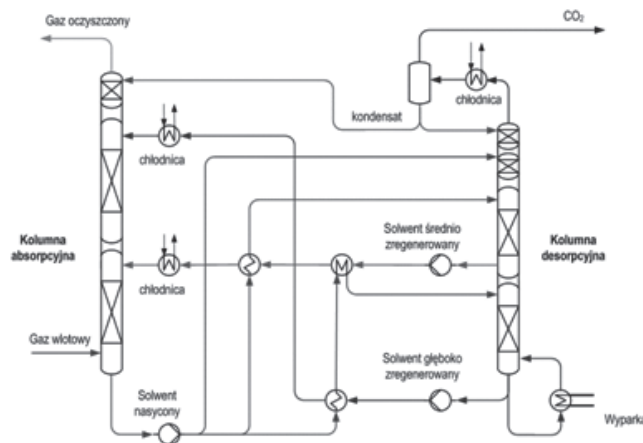
Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wyników badań procesu absorpcji CO<sub>2</sub> w 30% wodnym roztworze monoetanoloaminy prowadzonych w skali półtechnicznej w różnych warunkach, symulujących rzeczywiste warunki przemysłowe.

### Badania doświadczalne

#### Stanowisko badawcze

Badania prowadzono w reżimie ciągłego przepływu 100 m<sup>3</sup>/h (w warunkach normalnych) gazu, na nowo powstałej instalacji do badań tego typu procesu, w *Centrum Czystych Technologii Węglowych (CCTW)*, na terenie IChPW w Zabrzu.

Na rys. 1 przedstawiono widok oraz schemat stanowiska badawczego. W porównaniu do instalacji w skali laboratoryjnej 5 m<sup>3</sup>/h (w warunkach normalnych) [Krótki i in., 2014], na schemacie można wyróżnić pewne modyfikacje technologiczne.



Rys. 1. Widok oraz schemat stanowiska badawczego [Szczypiński i in., 2013; Więclaw-Solny i in., 2013]

Pierwszą zmianą jest zastosowany węzeł schładzania i odpylania pozwalający prowadzić badania na gazach procesowych i spalinach, doprowadzanych z wybranych stanowisk badawczych dostępnych w ramach CCTW.

Drugą zastosowaną nowością jest układ rozdzielonych strumieni roztworu zregenerowanego. Rozdzielony strumień roztworu w porównaniu do klasycznego układu przepływu strumieni, pozwala obniżyć energię potrzebną do regeneracji, przy założonej sprawności usuwania CO<sub>2</sub> instalacji. Wymagane jest jednak zwiększenie strumienia cieczy krążącej między kolumnami, w stosunku do klasycznego układu technologicznego [Polasek i in., 1983].

Absorpcja ditlenku węgla prowadzona była w kolumnie o wysokości około 7 m i średnicy 0,3 m, podzielonej na 2 sekcje wypełnienia. Wypełnieniami kolumny absorpcyjnej były siodełka *Berla* i pierścienie cylindryczne. Regenerację solwentu nasyconego prowadzono w przeciwprądowej kolumnie ogrzewanej elektrycznie, o wysokości około 7 m, zawierającej wypełnienia strukturalne firmy *Koch-Glitsch*.

W przypadku badań z zastosowaniem komponowanych gazów technicznych przygotowany gaz był wtłaczany do dolnej części kolumny absorpcyjnej i kierując się ku górze, kontaktował się w przeciwprądzie z solwentem. Na wypełnienie dolne kolumny absorpcyjnej, gdzie ciśnienie cząstkowe ditlenku węgla było wysokie, podawany był solwent średnio zregenerowany. Na wypełnienie górne, podawany był solwent głęboko zregenerowany. W wyniku reakcji chemicznej, ditlenek węgla absorbowany był przez spływający po wypełnieniu kolumny solwent zregenerowany. Gaz oczyszczony wyprowadzany był przez kryzę pomiarową do komina. Nasycony CO<sub>2</sub> solwent aminowy, z kolei spływał do zbiornika kolumny, skąd pompą przetłaczany był poprzez baterię wymienników do kolumny desorpcyjnej. W dolnej części kolumny desorpcyjnej znajdował się zbiornik, z zewnętrznym obiegiem cieczy. W wyniku dostarczonego przez wyparkę ciepła, następowała desorpcja termiczna CO<sub>2</sub> z nasyconego solwentu. Powstała w kolumnie desorpcyjnej mieszanina pary i CO<sub>2</sub> unosząc się ku górze kolumny dodatkowo ogrzewała spływającą po wypełnieniu ciecz, co powodowało częściową jej regenerację już w środkowej części kolumny. Część solwentu średnio zregenerowanego mogła być więc odbierana ze środkowej części kolumny. Roztwór głęboko zregenerowany odbierany był ze zbiornika kolumny desorpcyjnej. Roztwory cieczy głęboko i średnio zregenerowanej przetłaczane były z powrotem do kolumny absorpcyjnej, oddając ciepło roztworowi nasyconemu w krzyżowym wymienniku ciepła. Wydzielony z solwentu, w kolumnie desorpcyjnej ditlenek węgla kierowany był do komina.

### Media

Do stanowiska doprowadzano strumień komponowanego gazu technicznego o zawartości ok. 8÷13% obj. CO<sub>2</sub> w azocie. Solwentem użytym do absorpcji CO<sub>2</sub> był 30% mas. roztwór monoetanolaminy w wodzie.

### Uogólniona metoda badawcza

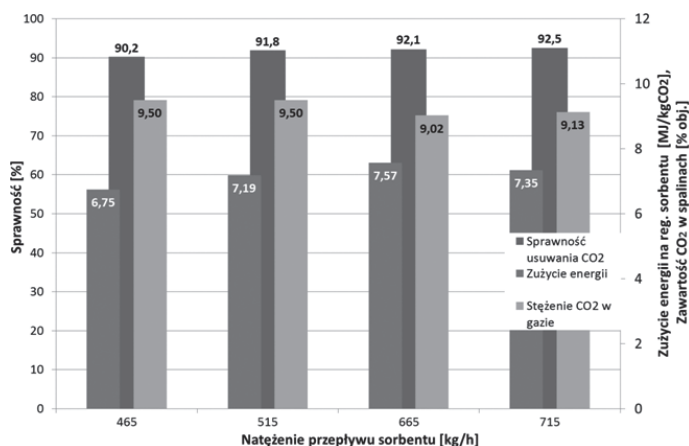
W trakcie prowadzenia testów zbadano wpływ różnych parametrów procesowych na efektywność i energochłonność absorpcji CO<sub>2</sub>. Badanymi parametrami procesowymi były: strumień cieczy zraszającej absorber, strumień gazu doprowadzanego do kolumny absorpcyjnej, ciśnienie absorpcji i desorpcji, dostarczana moc cieplna wyparki do regeneracji sorbentu.

Pomiary dokonywano dla co najmniej godzinowego okresu niezmienności wszystkich parametrów (stan ustalony). Uśrednione w stanie ustalonym parametry posłużyły do obliczeń bilansowych, uwzględniających straty ciepła procesu. Wszystkie testy dokonano w konfiguracji technologicznej z rozdzielonymi strumieniami.

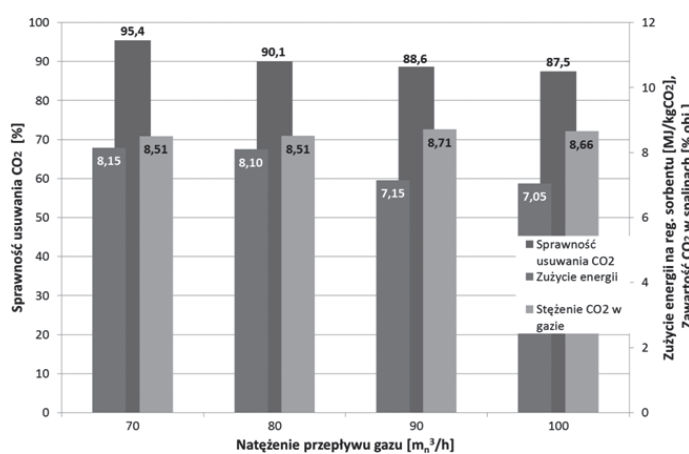
## Wyniki i ich analiza

Wyniki badań wpływu wybranych parametrów procesowych na proces absorpcji CO<sub>2</sub> (sprawność usuwania CO<sub>2</sub> i zapotrzebowanie na ciepło regeneracji roztworu absorpcyjnego) zostały przedstawione w formie wykresów słupkowych, na rys. 2÷6.

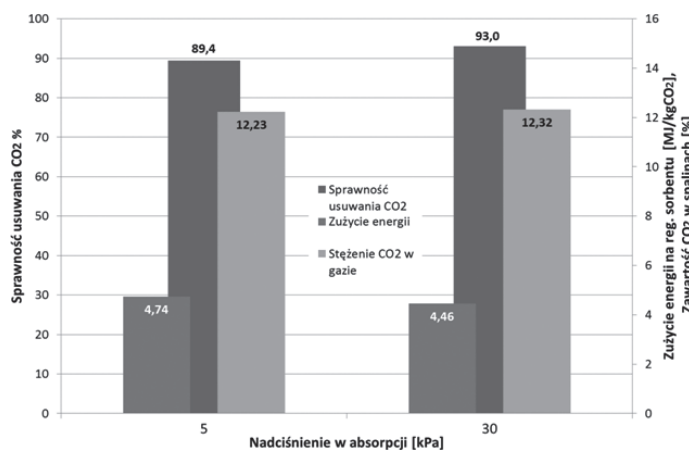
Podczas prowadzenia badań wpływu natężenia przepływu cieczy doprowadzanej do kolumny absorpcyjnej na proces absorpcji (Rys. 2) zmieniano proporcjonalnie sumaryczną wartość strumienia ciekłego sorbentu krążących pomiędzy kolumnami. Dokonywano zmian zarówno strumieni zregenerowanych, jak i nasyconych, zachowując stosowną wymianę ciepła. Wraz ze wzrostem natężenia przepływu sorbentu następował wzrost sprawności usuwania CO<sub>2</sub>, jednak większa ilość sorbentu kierowanego do regeneracji powodowała większe zużycie energii (Rys. 2). Dla wszystkich przeprowadzonych testów zanotowano sprawność usuwania CO<sub>2</sub> powyżej wartości 90%.



Rys. 2. Wpływ natężenia przepływu sorbentu na efektywność i energochłonność absorpcji CO<sub>2</sub>



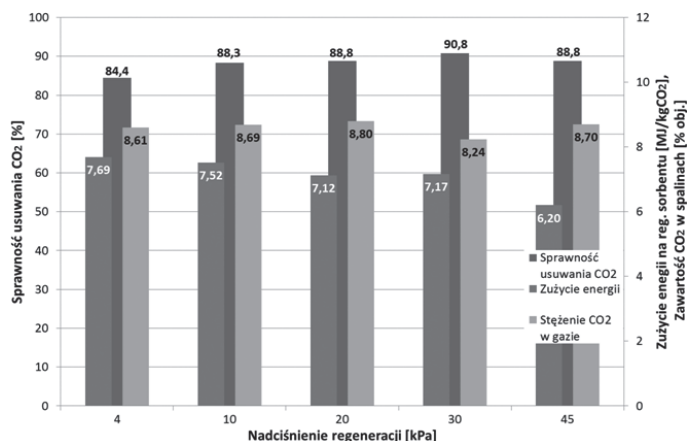
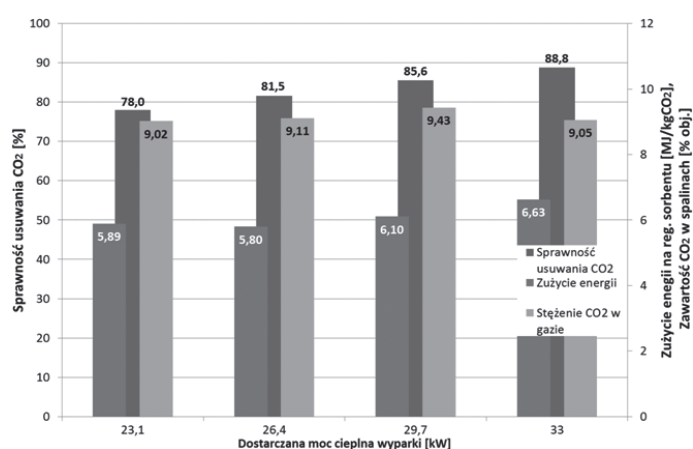
Rys. 3. Wpływ natężenia przepływu gazu na efektywność i energochłonność absorpcji CO<sub>2</sub>



Rys. 4. Wpływ ciśnienia w kolumnie absorpcyjnej na efektywność i energochłonność absorpcji CO<sub>2</sub>

Wpływ natężenia przepływu gazu na proces absorpcji został przedstawiony na rys. 3. Dla stałego przepływu sorbentu, wraz ze wzrostem doprowadzanego strumienia gazu, sprawność oraz zużycie energii liczone na jednostkę usuniętego CO<sub>2</sub> maleją, przy czym dla strumienia gazu 100 oraz 90 m<sup>3</sup>/h (w warunkach normalnych) zmiana sprawności i zużycia ciepła jest niewielka.

Na rys. 4. przedstawiono testy porównawcze określające wpływ ciśnienia w kolumnie absorpcyjnej na proces absorpcji. Testy wykonano dla ciśnień 5 kPa<sub>nadciśn.</sub> (nadcisnienie wynikające z oporu przepływu gazu przez złożo aparatu) oraz 30 kPa<sub>nadciśn.</sub>. Dane potwierdziły korzystny wpływ ciśnienia w absorberze na proces absorpcji CO<sub>2</sub> w roztwo-

Rys. 5. Wpływ ciśnienia panującego w kolumnie regeneracyjnej na efektywność i energochłonność absorpcji CO<sub>2</sub>Rys. 6. Wpływ dostarczonej mocy cieplnej do wyparki kolumny desorpcyjnej na efektywność i energochłonność absorpcji CO<sub>2</sub>

rze MEA. Rezygnacja z wysokiego ciśnienia w kolumnie absorpcyjnej (30 kPa<sub>nadciśn.</sub>) spowodowała spadek sprawności usuwania CO<sub>2</sub> o około 4%. W wyniku pogorszenia sprawności wzrosło także nieznacznie zużycie energii używanej do regeneracji sorbentu. W związku z dużym wydatkiem energetycznym na sprężanie spalin kierowanych do absorpcji, dla skali energetyki zawodowej, zastosowanie wyższych ciśnień absorpcji musi zostać poprzedzone głęboką analizą korzyści wynikających z podniesienia sprawności procesu i kosztów związanych ze sprężaniem spalin.

Badania wpływu ciśnienia panującego w kolumnie regeneracyjnej na efektywność i energochłonność absorpcji CO<sub>2</sub> (Rys. 5) dowodzą, że sprawność procesu dla szerokiego zakresu ciśnień utrzymuje się na zbliżonym poziomie. Zużycie energii natomiast spada wraz ze wzrostem ciśnienia. Zwiększenie ciśnienia w regeneratorze powoduje wzrost temperatury. Ponieważ monoetanolamina charakteryzuje się wysoką energią regeneracji to zwiększenie temperatury wywołane wzrostem ciśnienia polepsza regenerację sorbentu.

Zgodnie z oczekiwaniami wraz ze wzrostem dostarczonej mocy cieplnej do wyparki kolumny desorpcyjnej wzrasta sprawność usuwania CO<sub>2</sub> (Rys.6). Najniższe zużycie energii na regenerację zaobserwowano dla mocy cieplnej równej 26,4 kW, co sugeruje występowanie optimum zużycia energii instalacji i wynika ze stosunku dostarczonej mocy oraz ilości desorbowanego CO<sub>2</sub>. Problemem optymalnej ilości dostarczonej energii zajmowano się podczas prowadzenia badań nad usuwaniem CO<sub>2</sub> w skali laboratoryjnej [Krótki i in., 2014].

## Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań z udziałem 30% roztworu MEA, w przedstawionej konfiguracji technologicznej potwierdzono, że instalacja osiąga zakładane parametry sprawności usuwania CO<sub>2</sub> (powyżej 85%) w szerokim spektrum parametrów prowadzenia procesu. Przedstawiona instalacja w skali półtechnicznej umożliwiła wykonanie testów w różnych warunkach symulujących zróżnicowane warunki przemysłowe, co potwierdziło jej efektywność jako narzędzia badawczego. Znajomość zależności sprawności procesu usuwania CO<sub>2</sub> ze spalin od parametrów pracy instalacji pozwala na prowadzenie procesu w sposób optymalny, zapewniający wysoki stopień rozdziału spalin przy możliwie niskim zapotrzebowaniu cieplnym regeneracji sorbentu, co odzwierciedla się w obniżeniu kosztów operacyjnych badanego procesu.

Największy wpływ na efektywność procesu usuwania CO<sub>2</sub> ma ilość mocy cieplnej dostarczanej do układu. Największą zmianę w kierunku obniżenia energochłonności procesu otrzymano poprzez zwiększanie ciśnienia regeneracji sorbentu, co uwarunkowane było energią regeneracji monoetanolaminy.

Wyniki z zastosowaniem roztworu 30% MEA zostaną wykorzystane jako badania referencyjne w dalszych badaniach nad doбором nowych sorbentów procesu usuwania CO<sub>2</sub>.

## LITERATURA

- European Commission, 2003. *Directive 2003/87/EC*, Brussels
- European Commission, 2010. *Commission Decision of 3.11.2010*, Brussels
- Florin N., Fennell P., 2010. *Review of advanced carbon capture technologies*, Report 5A of the AVOID programme (AV/WS2/D1/R05A)
- Kohl L., Nielsen R. B., 1997. *Gas Purification*. Gulf Pub. Co., Houston
- Krótki A., Śpiewak D., Więclaw-Solny L., Wilk A., Tatarczuk A., 2014. Wpływ natężenia przepływu gazu i cieczy na sprawność absorpcji CO<sub>2</sub> w 30% roztworze monoetanolaminy. *Inż. Ap. Chem.*, **53**, nr 1, 23-26
- Reddy S., Scherffius J., Freguia S., Roberts C., 2003. *Fluor's Econamine FG Plus SM Technology. An enhanced Amine – Based CO<sub>2</sub> Capture Process*. (04.2014): <http://netl.doe.gov/publications/proceedings/03/carbon-seq/PDFs/169.pdf>
- Polasek, J.C.; Bullin, J.A.; Donnelly, S.T., 1983. How to reduce costs in amine-sweetening units. *Chem. Eng. Prog.*, **79**, 63-67
- Stern N., 2006. *The Economics of Climate Change*, Cambridge Uni. Press
- Szczyński T., Tatarczuk A., Grudnik K. 2013. Optymalizacja procesu aminowego wychwytu CO<sub>2</sub> ze spalin poprzez zmianę konfiguracji układu technologicznego *Przem. Chem.*, **92**, nr 1, 106-110
- Tatarczuk A., Ściążko M., Stec M., Tokarski S., Janikowski J., 2013. Carbon capture, towards comprehensive knowledge - our common objective. *Chemik*, **67**, 10, 897-902
- Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C., 2011. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chem. Eng. Res. Des.*, **89**, 1609-1624. DOI: 10.1016/j.cherd.2010.11.005
- Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A., Wilk A., 2012. Przegląd technologii ograniczenia emisji CO<sub>2</sub> z sektora energetycznego. *Karbo*, **57**, nr 1, 62-69
- Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A., Wilk A., Śpiewak D., 2012. Dotrzymać kroku polityce energetyczno-klimatycznej UE – postęp badań procesów usuwania CO<sub>2</sub> z gazów spalinowych. *Polityka Energ.*, **15**, nr 4, 111-123
- Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A., Stec M., 2013. Postęp prac w badaniach technologicznych aminowego usuwania CO<sub>2</sub> ze spalin. *Polityka Energ.*, **16**, 4, 229-240
- 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

*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 – Zawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii dla wysokosprawnych „zero-emisyjnych” bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem CO<sub>2</sub> ze spalin.*