

Dariusz WAWRZYŃCZAK¹
Izabela MAJCHRZAK-KUCĘBA²
Wojciech NOWAK³

MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA METODY ADSORPCYJNEJ DO USUWANIA CO₂ ZE SPALIN KOTŁOWYCH

Aby węgiel mógł pozostać głównym paliwem gwarantującym bezpieczeństwo energetyczne Unii Europejskiej, jego przyszłe wykorzystanie musi zostać dostosowane do wymagań polityki UE. W ramach prac naukowo-badawczych rozwija się i doskonali technologie pozwalające na redukcję emisji ditlenku węgla do atmosfery, jak również metody wychwyt CO₂ z gazów procesowych. Prezentowana technologia adsorpcji, oparta o stałe sorbenty, testowana w skali laboratoryjnej jak i pilotowej, wykazała dużą zbieżność otrzymywanych wyników. Przeprowadzone testy potwierdzają możliwość jej zastosowania w rzeczywistych warunkach przemysłowych.

Słowa kluczowe: separacja CO₂, V-PSA, DR-VPSA, adsorpcja

1. Wstęp

Przyjęty przez Parlament Unii Europejskiej pakiet energetyczno-klimatyczny zobowiązuje państwa członkowskie m.in. do 20% redukcji emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Aby osiągnąć zamierzony cel, ilość emisji została ściśle określona dla każdego z państw, a sposobem rozliczenia są przydzielone uprawnienia. W tym celu podejmowane są prace zmierzające nie tylko do poprawy sprawności energetycznej, zmiany technologii czy zastosowania paliw niskowęglowych w procesie produkcji, ale także w kierunku możliwości i opłacalności wdrożenia technologii wychwytywania ditlenku węgla. Najprostszą technologią wychwytywania ditlenku węgla jest technologia separacji CO₂ po procesie spalania, która nie ingeruje w obecny układ paleniskowy. Realizacja wydzielania CO₂ przebiega w odrębnej instalacji, która po winna znajdować się

¹ Autor do korespondencji: Dariusz Wawrzyńczak, Politechnika Częstochowska, ul. Dąbrowskiego 73, 42-201, Częstochowa, tel. 34 3250 945, dwawrzynczak@is.pcz.czyst.pl

² Izabela Majchrzak-Kucęba, izak@is.pcz.czyst.pl

³ Wojciech Nowak, Akademia Górniczo-Hutnicza, ul. Czarnowiejska 50B, 30-059, Kraków, wnowak@agh.edu.pl

w pobliżu miejsca wytwarzania spalin z uwagi na ich olbrzymie ilości. Zgodnie z artykułem 33 Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie geologicznego składowania ditlenku węgla [1] operatorzy wszystkich obiektów energetycznych, których elektryczna moc znamionowa wynosi 300MW lub więcej, a którym pozwolenia na budowę wydano po wejściu w życie tej dyrektywy, zobowiązani są do przeprowadzenia oceny dostępnych składowisk CO₂, wykonalności technicznej i ekonomicznej instalacji transportowych oraz modernizacji pod kątem wychwytywania CO₂. Spełnienie powyższych warunków wymaga rezerwacji miejsca pod przyszłą instalację oraz pod niezbędne urządzenia.

Wśród innych technologii separacji ditlenku węgla można wyróżnić technologię spalania tlenowego, jednak w tym przypadku istnieje konieczność ingerencji w pierwotny układ kotłowy. Oprócz jednostki do produkcji tlenu, konieczna jest również instalacja recyrkulacji spalin i ich mieszania z tlenem. Zmianie ulegają wówczas warunki i parametry prowadzenia procesu spalania, a to wiąże się z modernizacją układu paleniskowego. Technologia ta jest przedmiotem testów w Schwarze Pumpe (Niemcy), Callide (Australia), Ciuden (Hiszpania), a także w Instytucie Zaawansowanych Technologii Energetycznych Politechniki Częstochowskiej [2]. Planowane są również budowy dużych jednostek komercyjnych (2015 r.) w Janschwalde (Niemcy) 250MW_{el} oraz w Compostilla (Hiszpania) 323MW_{el}.

Kolejną technologią jest tzw. wychwytywanie ditlenku węgla przed procesem spalania. Polega ona na zgazowaniu paliwa, a następnie rozdzieleniu powstałego gazu syntezowego na CO i H₂ oraz spalaniu tych składników osobno lub poddaniu konwersji powstałego w gazie syntezowym CO do CO₂ oraz separacji wodoru od ditlenku węgla. Instalacje do zgazowania węgla są stosowane w przemyśle petrochemicznym do produkcji amoniaku, mocznika, metanolu itp. [3]. Z uwagi na niższą sprawność tych instalacji, w przypadku produkcji energii elektrycznej, w porównaniu z nowoczesnymi kotłami na parametry nadkrytyczne, prognozuje się, iż instalacje te będą miały zastosowanie przy jednoczesnej produkcji wodoru do produkcji energii elektrycznej oraz syngazu do produkcji syntetycznego paliwa lub chemikaliów, takich jak metanol czy amoniak [4]. Prowadzi się również badania dotyczące podziemnego zgazowania węgla w złożach; powstały gaz syntezowy jest następnie transportowany na powierzchnię ziemi (badania prowadzone w Kopalni Wieczorek) [5].

Powstałe gazy procesowe można rozdzielić następującymi metodami: adsorpcyjną, adsorpcyjną, membranową oraz kriogeniczną. Każda z tych metod posiada swoje wady oraz zalety, jednak przy wyborze metody do procesu separacji należy uwzględnić następujące parametry: ciśnienie gazu, stężenie poszczególnych składników, strumień gazu podlegającego procesowi separacji oraz ilość składników, jakie chcemy wydzielić.

W przypadku wydzielania ditlenku węgla ze strumienia gazów spalinyowych, za najbardziej odpowiednią aktualnie metodę, która może być zastoso-

wana na skalę demonstracyjną, uważa się metodę absorpcyjną [6]. Metoda ta jest dobrze znana i sprawdzona w przemyśle chemicznym do wychwytywania CO₂, jest jednak wysoce energochłonna (w przypadku zastosowania technologii opartej na MEA obniżenie sprawności netto elektrowni wynosi około 30%, co przełoży się na 60-90% wzrost cen energii elektrycznej) [6].

Niższe zapotrzebowanie na energię w procesie regeneracji występuje w przypadku zastosowania stałych adsorbentów – metoda adsorpcyjna. W metodzie tej cząstki CO₂ nie są chemicznie wiązane przez ciekły sorbent (jak ma to miejsce w przypadku absorpcji), lecz występuje przyciąganie międzycząsteczkowe (siły van der Waalsa), które wymaga dużo niższej energii do regeneracji. Z kolei regeneracja odbywa się poprzez obniżenie ciśnienia, bądź podwyższenie temperatury [6].

Kolejna z metod separacji gazów - metoda membranowa - wykorzystuje selektywność przenikania określonych składników przez materiał membrany, a zatem nie wymaga stosowania procesu regeneracji, nie jest też metodą energochłonną, podobnie jak adsorpcja [6, 7]. Zaletą metody membranowej jest możliwość modułowej budowy systemu. Problemem jest możliwość zanieczyszczenia powierzchni membrany [6] oraz niewystarczająca selektywność, która wymaga stosowania wieloetapowego procesu połączonego z recyrkulacją strumienia [7]. W przypadku stosowania metody kriogenicznej separacja gazu polega na kondensacji CO₂ w niskiej temperaturze i przy odpowiednio wysokim ciśnieniu. Zastosowanie tej metody w przypadku wychwytywania CO₂ z gazów spalinowych jest jednak bardzo energochłonne przy stężeniu ditlenku węgla do 20% [8].

Niniejszy artykuł przedstawia metodę adsorpcyjną testowaną w skali laboratoryjnej i w skali pilotowej w ramach Strategicznego Programu Badań Naukowych i Prac Rozwojowych pt. „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii” Zadanie Badawcze nr 2 „Opracowanie technologii spalania tlenowego dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂”, którego koordynatorem jest Politechnika Częstochowska.

2. Badania wydzielania ditlenku węgla metodą adsorpcyjną

Adsorpcja jest metodą znaną i stosowaną w przemyśle głównie do oczyszczania i odzysku gazów (separacja i osuszanie powietrza, odzyskiwanie i oczyszczanie wodoru, separacja CO₂ z metanu itp.). W metodzie tej proces rozdziału składników gazowych zachodzi na stałym adsorbencie stanowiącym złożę (np. na węglu aktywnym, zeolitach, węglowych sitach molekularnych itp.). Zazwyczaj są to instalacje ze stałym złożem, składające się z kilku kolumn adsorpcyjnych. Dzięki temu istnieje możliwość realizacji procesu w sposób ciągły, bez konieczności wymiany adsorbentu. Złożę instalacji można regenerować wykorzystując następujące techniki adsorpcyjne: zmiennociśnieniową

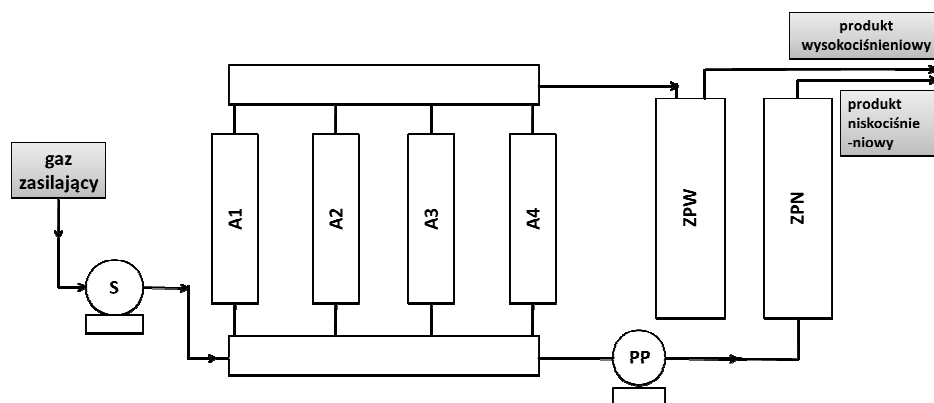
(PSA), zmiennotemperaturową (TSA), zmiennociśnieniową i zmiennotemperaturową (PTSA), zmiennociśnieniową z zastosowaniem obniżonego ciśnienia w etapie desorpcji/regeneracji złoża (V-PSA) oraz zmiennoelektryczną (ESA). Każda z technik posiada swoje wady oraz zalety, jednak w przypadku wydzielania ditlenku węgla z gazów spalinowych o niewielkim stężeniu CO_2 szczególnie użyteczna wydaje się być technika z zastosowaniem obniżonego ciśnienia w etapie regeneracji złoża (V-PSA). W jej przypadku nie jest wymagane znaczne sprężanie gazu spalinowego pochodzącego z konwencjonalnego procesu spalania kierowanego do instalacji, ponieważ żądany produkt uzyskiwany jest przy podciśnieniu w ilości kilka razy mniejszej niż strumień gazu zasilającego.

Metoda adsorpcyjna została wybrana z uwagi na korzyści, takie jak: brak emisji toksycznych składników do atmosfery, brak korozji w kolumnach adsorpcyjnych, elastyczność pracy instalacji, uzyskanie produktu w postaci suchej.

2.1. Skala laboratoryjna

Badania w skali laboratoryjnej były prowadzone dla różnych technik separacji: adsorpcji zmiennociśnieniowej PSA [9] oraz zmiennociśnieniowej z zastosowaniem próżni V-PSA [10], adsorpcji zmiennotemperaturowej TSA [11], adsorpcji zmiennociśnieniowej i zmiennotemperaturowej PTSA [12], jak również adsorpcji z zastosowaniem niskonapięciowego prądu elektrycznego ESA [13].

Z uwagi na brak zapotrzebowania ciepła do procesu regeneracji, w ramach Strategicznego Programu Badań Naukowych i Prac Rozwojowych, Zadanie Badawcze nr 2, została wybudowana na Politechnice Częstochowskiej czterokolumnowa instalacja adsorpcyjna, pozwalająca na prowadzenie separacji ditlenku węgla techniką adsorpcji zmiennociśnieniowej z zastosowaniem próżni V-PSA (rys. 1). Do instalacji kierowana była sztuczna mieszanina gazów zawierających głównie CO_2 , O_2 oraz N_2 . Po sprężeniu (S) do zadanego ciśnienia gaz był kierowany do jednej z czterech kolumn adsorpcyjnych (A1-A4). Po zakończeniu etapu adsorpcji nastąpiła zmiana adsorbera, do którego kierowany był symulowany strumień gazu spalinowego. Dzięki czterem kolumnom zapewniono ciągłość procesu separacji oraz możliwość dowolnego konfigurowania etapów cyklu pracy instalacji. Wzbogacony w CO_2 gaz (produkt niskociśnieniowy) uzyskiwany był przy podciśnieniu (PP) oraz magazynowany w zbiorniku buforowym (ZPN). Podobnie gaz po procesie adsorpcji (produkt wysokociśnieniowy) magazynowany był w zbiorniku buforowym (ZPW), służąc do procesu regeneracji złoża w etapie jego płukania. Przeprowadzone badania w skali laboratoryjnej pozwoliły określić: średnie stężenie ditlenku węgla w produkcie wzbogaconym w CO_2 (C_{prod}) oraz sprawność procesu wydzielania CO_2 (R_{eco}). Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1.



Rys. 1. Schemat czterokolumnowej instalacji adsorpcji zmiennociśnieniowej z zastosowaniem próżni V-PSA

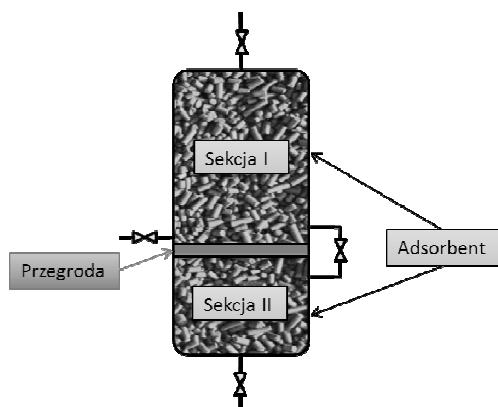
Fig. 1. The diagram of four-bed vacuum-pressure swing adsorption (V-PSA) installation

Tabela 1. Zestawienie parametrów oraz wyników separacji ditlenku węgla z symulowanej mieszaniny gazów spalinowych

Table 1. Parameters and results of carbon dioxide separation from simulated flue gas mixture

Nr pomiaru	t_a [s]	V [dm ³ _w /min]	C_{prod} [%]	R_{eco} [%]
1	180	46,4	36,9	99,9
2	180	78,1	55,5	93,4
3	240	48,4	49,9	99,8
4	240	76,4	62,7	87,6

Powyższe wyniki zostały uzyskane dla czasu etapu adsorpcji wynoszącego t_a oraz strumienia gazu zasilającego w warunkach umownych V. Badania prowadzono w temperaturze otoczenia na węglu aktywnym, zaś mieszanina gazów poddawanych separacji zawierała około: 13% CO₂, 18% O₂ oraz 69% N₂. Uzyskane wyniki dla przyjętych parametrów procesu świadczą o możliwości wzbogacenia ditlenku węgla zawartego w gazach spalinowych z około 13% do prawie 63% przy sprawności wydzielania CO₂ rzędu 88%. Wyższe wartości stężeń można uzyskać modyfikując konfigurację, parametry procesu lub stosując drugi, równoległy układ wydzielania CO₂, do którego kierowany byłby wzbogacony w ditlenek węgla gaz. Taka technika, pozwalająca na wzbogacanie wydzielonego CO₂, została zastosowana w badaniach w skali pilotowej w Elektrowni Łagisza, gdzie w ramach Strategicznego Programu Badań Naukowych i Prac Rozwojowych, Zadanie Badawcze nr 2, została wybudowana i uruchomiona mobilna zmiennociśnieniowa instalacja pilotowa do badań wychwytu CO₂, którą podłączono do kanału spalin największego na świecie kotła fluidalnego na parametry nadkrytyczne (blok 460 MW_e w Elektrowni Łagisza należący do TAURON Wytworzenie S.A.) [14].



Rys. 2. Schemat adsorbera w technologii DR-VPSA

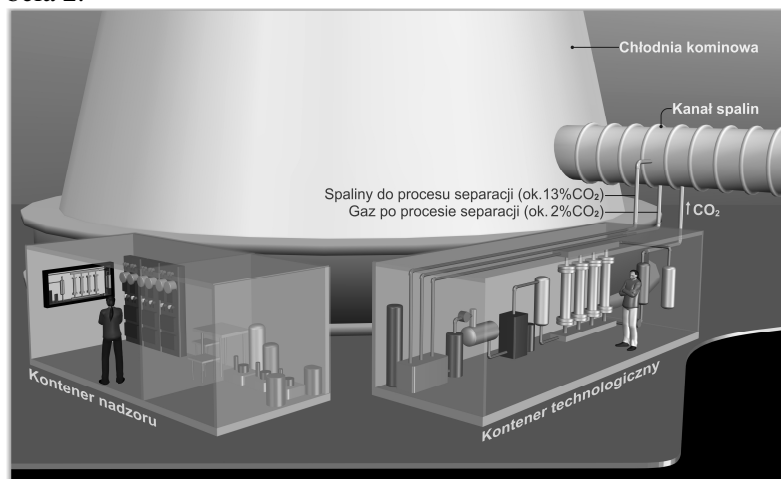
Fig. 2. Schematic of the adsorber in DR-VPSA technology

2.2. Skala pilotowa

Badania w skali pilotowej prowadzono w Japonii [15]. Instalacja badawcza obejmowała dwuetapowy proces wydzielania ditlenku węgla techniką PTSA, a następnie techniką PSA. Dla optymalnie przyjętych parametrów procesu otrzymano produkt o czystości około 99% przy stopniu odzysku 90%. Jako wypełnienie zastosowano zeolit 13X. Podobne badania w skali pilotowej są prowadzone przez Politechnikę Częstochowską oraz TAURON Wytwarzanie S.A. w Elektrowni Łagisza. W tym przypadku zdecydowano się na zastosowanie techniki adsorpcyjnej z podwójnym płukaniem złoża składnikiem lekkim i ciężkim, tzw. DR-VPSA (Dual-Reflux Vacuum-Pressure Swing Adsorption). Technika ta nie była dotychczas stosowana w badaniach w skali pilotowej na świecie. Dzięki zastosowaniu dwusekcyjnego adsorbera (rys. 2) istnieje możliwość wzbogacenia otrzymanego produktu z pierwszej sekcji adsorbera w wydzielonej dodatkowej drugiej sekcji adsorbera. Prowadzony w ten sposób proces, przy odpowiednim doborze adsorbentów i parametrów pracy, pozwala na uzyskanie wysokiej sprawności wydzielania ditlenku węgla oraz wysokiego stężenia CO_2 w produkcie. Instalacja zbudowana jest z dwóch kontenerów: technologicznego, w którym zlokalizowane są wszystkie aparaty i urządzenia do prowadzenia procesu oraz kontenera nadzoru ze sterowaniem, pomiarami i częścią socjalną (rys. 3).

Z uwagi na prowadzenie badań w rzeczywistych warunkach przemysłowych, niezbędne jest wcześniejsze przygotowanie gazów spalinowych przed wprowadzeniem do adsorpcyjnego układu separacji CO_2 . Dlatego też instalacja została wyposażona w dodatkowe sekcje pozwalające na schłodzenie spalin, odzysk ciepła, odsiarczenie i odazotowanie oraz osuszenie spalin. Oczyszczony i osuszony gaz jest następnie kierowany do sekcji separacji ditlenku węgla DR-VPSA. Instalacja, realizując w każdym z czterech adsorberów inny etap cyklu, pozwala na prowadzenie procesu w sposób ciągły. Adsorbent, który wypełnia

kolumny adsorpcyjne, jest okresowo regenerowany poprzez obniżenie ciśnienia oraz przepłukiwanie gazem. Dzięki temu nie ma konieczności jego wymiany [14]. Wyniki z badań przeprowadzonych przy braku rozdziału na sekcję górną i dolną adsorbera (otwarty na stałe zawór łączący obie sekcje) przedstawia tabela 2.



Rys. 3. Usytuowanie kontenerów mobilnej instalacji adsorpcyjnej w elektrowni Łągisza

Fig. 3. Localization of containers of mobile adsorption installation in Łągisza power plant

Tabela 2. Zestawienie parametrów oraz wyników separacji ditlenku węgla z rzeczywistych gazów spalinowych

Table 2. Parameters and results of carbon dioxide separation from real flue gas

Nr pomiaru	t_a [s]	V [m ³ /h]	C_{prod} [%]	R_{eco} [%]
1	180	58,1	49,4	98,1
2	240	80,3	65,5	83,7

Otrzymane rezultaty dla czasu etapu adsorpcji wynoszącego t_a oraz strumienia gazu zasilającego w warunkach umownych V pokazują dużą zbieżność osiągniętych wyników z rzeczywistych pomiarów w skali pilotowej z wynikami ze skali laboratoryjnej. Wyższe wartości stężenia ditlenku węgla są możliwe do osiągnięcia w przypadku, gdy zostanie obniżona sprawność procesu wydzielania CO₂. Ponadto dzięki prowadzonym kampaniom pomiarowym w rzeczywistych warunkach przemysłowych zdobyto doświadczenie oraz zidentyfikowano możliwe utrudnienia, jakie mogą pojawić się podczas długotrwałej eksploatacji. Zdobyte doświadczenie ruchowe jest niezwykle cenne w przypadku projektowania i eksploatacji instalacji w większej skali.

3. Wnioski

Dzięki przeprowadzonym testom (zarówno w skali laboratoryjnej jak i skali pilotowej) dla różnych konfiguracji procesowych oraz parametrów pracy instalacji określono zależności pomiędzy wartością stężenia ditlenku węgla w otrzymywanym produkcie oraz sprawnością separacji CO₂ w zależności od przyjętych parametrów procesu. Otrzymane rezultaty wskazują na dużą zbieżność wyników, co potwierdza możliwości skalowania instalacji. Jak dotąd nie napotkano na poważniejsze problemy związane z eksploatacją instalacji, zaś drobne przeróbki związane są z usprawnieniem jej działania i uniknięciem utrudnień, jakie mogłyby pojawić się w przyszłości.

Literatura

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/31/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie geologicznego składowania dwutlenku węgla oraz zmieniająca dyrektywę Rady 85/337/EWG, Euratom, dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/60/WE, 2001/80/WE, 2004/35/WE, 2006/12/WE, 2008/1/WE i rozporządzenie (WE) nr 1012/2006, L 140/114, 05.06.2009.
- [2] Czakiert T.: Spalanie tlenowe w kotłach energetycznych. W: Spalanie tlenowe dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂ pod redakcją Nowak W., Czakiert T.: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2012, s.102-118.
- [3] CO₂ capture technologies, Pre combustion capture, Global CCS Institute, January 2012.
- [4] Carbon capture and storage in Europe, EASAC policy report 20, May 2013.
- [5] Dudała J., KWH: czekają na sukces w podziemnym zgazowaniu węgla, <http://www.wnp.pl>. [dostęp: 16 czerwca 2014 r.].
- [6] Majchrzak-Kucęba I., Nowak W.: Technologie separacji CO₂ i jego chemiczna utylizacja Komitet Problemów Energetyki, Technologie zeroemisyjne – Spalanie tlenowe, 2008.
- [7] Robertson E. P.: Analysis of CO₂ separation from flue gas, pipeline transportation, and sequestration in coal, Idaho National Laboratory, Idaho Falls, September 2007.
- [8] Liu W., King D., Liu J., Johnson B., Wang Y., Yang Z.: Critical material and process issues CO₂ separation from coal-powered plants, JOM, vol. 61, no 4, 2009, pp. 36-44.
- [9] Gomes V.G., Yee K. W. K.: Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases, Separation and Purification Technology, vol. 28, 2002, pp. 161-171.
- [10] Chou Ch. T., Chen Ch. Y.: Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption, Separation and Purification Technology, vol. 39, 2004, pp. 51-65.

- [11] Tlili N., Grevillot G., Vallieres C., Carbon dioxide capture and recovery by means of TSA and/or VSA, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 3, 2009, pp. 519-527.
- [12] Mulgundmath V., Tezel F. H.: Optimisation of carbon dioxide recovery from flue gas in a TPSA system, *Adsorption*, vol. 16., 2010, pp. 587-598.
- [13] Grande C. A., Rodrigues A. E.: Electric Swing Adsorption for CO₂ removal from flue gases, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, t.2, 2008, pp. 194-202.
- [14] Wawrzyńczak D., Bieniek J., Srokosz K., Majchrzak-Kucęba I., Nowak W.: Efektywność metody adsorpcyjnej w separacji CO₂, *Energetyka ciepła i zawodowa*, nr 1, 2014, 30-33.
- [15] Ishibashi M., Otake K., Kanamori S.: Study on CO₂ removal technology from flue gas of thermal power plant by physical adsorption method, *Greenhouse Gas Control Technologies*, 1999, pp. 95-106.

Praca naukowa dofinansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, w ramach Strategicznego Programu Badań Naukowych i Prac Rozwojowych pt. „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii” Zadanie Badawcze nr 2 „Opracowanie technologii spalania tlenowego dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂”, umowa nr SP/E/2/66420/10.

POSSIBILITIES OF THE APPLICATION OF ADSORPTION METHOD FOR CO₂ SEPARATION FROM BOILER FLUE GAS

Summary

The coal could be the main fuel that guaranteed energy security of the European Union, but its future use must be adapted to the requirements of EU policy. The research works, carried out in many research centers, develop and improve technologies for reducing carbon dioxide emissions into the atmosphere, as well as methods of CO₂ separation from flue gases. The presented adsorption technology (based on solid sorbents) tested in laboratory and pilot scales, showed a similarity of the results. The investigations confirmed the possibility of its application in real industrial conditions.

Keywords: CO₂ separation, V-PSA, DR-VPASA, adsorption

DOI: 10.7862/rm.2014.32

Otrzymano/received: 25.05.2014

Zaakceptowano/accepted: 28.06.2014