

**INSTYTUT INŻYNIERII CHEMICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

**INSTYTUT CHEMICZNEJ
PRZERÓBKI WĘGLA**

ROZPRAWA DOKTORSKA

**WPLYW INTEGRACJI TERMICZNEJ NA ENERGOCHŁONNOŚĆ
PROCESU USUWANIA CO₂ ZE SPALIN KOTŁOWYCH**

ADAM TATARCZUK

ROZPRAWA DOKTORSKA WYKONANA POD KIERUNKIEM
DR. HAB. INŻ. MARKA TAŃCZYKA

AUTOR: MGR INŻ. ADAM TATARCZUK
ZAKŁAD TRANSFORMACJI ENERGETYCZNEJ
INSTYTUT CHEMICZNEJ PRZERÓBKI WĘGLA
UL. ZAMKOWA 1, 41-800 ZABRZE
E-MAIL: TATARCZUK@ICHPW.PL

PROMOTOR: DR HAB. INŻ. MAREK TAŃCZYK
INSTYTUT INŻYNIERII CHEMICZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK
UL. BAŁTYCKA 5, 44-100 GLIWICE
E-MAIL: MTANCZYK@IICH.GLIWICE.PL

PROMOTOR
POMOCNICZY: DR INŻ. LUCYNA WIĘCŁAW-SOLNY
INSTYTUT CHEMICZNEJ PRZERÓBKI WĘGLA
UL. ZAMKOWA 1, 41-800 ZABRZE
E-MAIL: LWIECLAW@ICHPW.PL

Część wyników przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej zostało uzyskanych w trakcie realizacji:

prac badawczych 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 CO₂ ze spalin

oraz

prac badawczych współfinansowanych przez EIT InnoEnergy wspierane przez Europejski Instytut Innowacji i Technologii – EIT w ramach programu UE w zakresie badań naukowych i innowacji – Horizon 2020. W projekcie: CO₂ methanation system for electricity storage through SNG production (CO₂-SNG).

Podziękowania:

Pragnę złożyć najszczerze podziękowania promotorowi Panu hab. dr. inż. Markowi Tańczykowi za poświęcony czas oraz bezcenne uwagi, a przede wszystkim za pomoc w przełomowym momencie powstawania niniejszej pracy.

Składam także serdeczne podziękowania Pani dr inż. Lucynie Więclaw-Solny za inspirację do podjęcia tematu i wsparcie przy jego realizacji, oraz Panu dr. hab. inż. Marcinowi Szedze, prof. w Pol. Śl. za pomoc w ujarzmieniu zagadnień bilansowych.

Chciałbym również wyrazić wdzięczność obecnym i byłym pracownikom IChPW za setki godzin spędzonych wspólnie na badaniach pilotowych. Jednocześnie oferuję wsparcie przy szukaniu odpowiedzi na pytania, które powstały w ramach niniejszej pracy.

Podziękowania kieruje równocześnie do przedstawicieli Grupy TAURON za wspólną realizację projektów badawczych i za otwartość w podejmowaniu nowych wyzwań.

Szczególne słowa uznania pragnę wyrazić dla mojej małżonki oraz moich pociech za opiekę nad światem w czasie gdy powstawało to opracowanie.

Pracę zaś dedykuję pamięci Pana dr. inż. Zbigniewa Budnera, Pana dr. inż. Krzysztofa Dreszera oraz Pana prof. dr. hab. inż. Krzysztofa Warmuzińskiego.

STRESZCZENIE

Jedną z bardziej zaawansowanych technologii ograniczenia emisji CO₂ w energetyce, jest absorpcja chemiczna z wykorzystaniem wodnych roztworów amin. Technologia ta nadal wymaga jednak podjęcia działań zmierzających do obniżenia jej energochłonności. W niniejszej pracy doktorskiej poddano analizie jeden ze sposobów obniżenia zużycia ciepła tej metody wychwytu CO₂.

Według dokonanego przeglądu stanu wiedzy, obiecującym rozwiązaniem jest integracja termiczna wykorzystująca wymienniki ciepła wbudowane w desorber (ang. *HIS – Heat Integrated Stripper*). Brak jest jednak dostępnych wyników badań eksperymentalnych potwierdzających skuteczność tego rozwiązania.

Celem badań przeprowadzonych w niniejszej pracy było porównanie skuteczności procesu z wykorzystaniem zmodyfikowanego desorbera względem procesu w standardowej konfiguracji. Opracowana analiza porównawcza obejmuje badania pilotowe, badania symulacyjne oraz analizę kosztową implementacji takiego rozwiązania.

Badania pilotowe zostały przeprowadzone w Elektrowni Jaworzno oraz Elektrowni Łaziska przy wykorzystaniu przewoźnej instalacji pilotowej do aminowego usuwania CO₂ ze spalin o przepływie nominalnym 200 m³/h w ramach zadania badawczego realizowanego przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla oraz spółki Grupy TAURON.

Instalacja została zaprojektowana do prowadzenia wielowariantowych badań, umożliwiając prowadzenie procesu zgodnie ze standardową konfiguracją procesową, konfiguracją z dwupunktowym zasilaniem absorbera, a także konfiguracją z rozdzielonymi strumieniami. Każda z nich została sprawdzona w testach porównawczych prowadzonych z włączonym układem HIS, jak i bez tego układu.

W ramach programu badawczego zrealizowano badania pilotowe z wykorzystaniem wodnych roztworów MEA 30% oraz AMP/Pz 30/10%. Wyniki badań zostały poddane procedurze uwiarygodnienia danych pomiarowych, dzięki czemu można było sporządzić bilanse masowe, wyznaczyć straty ciepła i współczynniki zużycia ciepła w procesie. Wszystkie przedstawione serie badawcze wykazały korzystny wpływ zastosowania integracji termicznej, choć stopień obniżenia energochłonności zależny był od rodzaju wykorzystywanego roztworu i konfiguracji procesowej. Oddziaływanie integracji termicznej objawiało się głównie poprzez korzystny wpływ na profil temperatury desorbera, co skutkowało zwiększeniem ilości uzyskanego CO₂ bez dodatkowego nakładu ciepła.

Badania symulacyjne przeprowadzone za pomocą programu ProTreat pozwoliły potwierdzić najważniejsze wnioski i obserwacje dokonane podczas badań pilotowych. Wykorzystując możliwości programu, przeprowadzono analizę składu fazy gazowej i ciekłej wzdłuż wysokości desorbera, dzięki czemu pozyskano bardziej szczegółową wiedzę o zmianach zachodzących w procesie desorpcji po zastosowaniu integracji termicznej.

Analiza kosztowa implementacji rozpatrywanego rozwiązania wykazała wzrost nakładów inwestycyjnych dla przemysłowej instalacji wychwytu. Jednak korzyści związane z ograniczeniem zużycia ciepła powinny przynieść oszczędności w kosztach operacyjnych, dzięki czemu istnieje możliwość zwrotu z inwestycji w satysfakcjonującym okresie.

Tematyka podjęta w pracy wpisuje się w ważny i aktualny obszar krajowej gospodarki ze względu na rosnące ceny uprawnień do emisji CO₂. Natomiast przedstawione wyniki analizy mogą stanowić podstawy do działań projektowych zmodyfikowanego procesu wychwytu CO₂ w większej skali.

ABSTRACT

One of the most advanced technologies for CO₂ capture in the power industry is amine based chemical absorption. However, it still requires efforts to reduce energy consumption. This dissertation analyses one of the ways to reduce the heat duty of this carbon capture method.

According to the state of the art, among many process modifications, a promising solution is Heat Integrated Stripper (HIS) using built-in heat exchangers in the stripper. However, there are no experimental results available to confirm the effectiveness of this solution.

The aim of the research in this study was to compare the effectiveness of the process using a modified stripper to the standard process. The comparative analysis covers pilot studies, simulation studies and cost analysis of the implementation of such a solution.

Pilot tests were carried out in Jaworzno Power Plant and Łaziska Power Plant using a mobile pilot plant for amine based CO₂ capture from flue gases with a nominal flow of 200 m³/h. This research project was carried out by the Institute for Chemical Processing of Coal and TAURON companies.

The plant was designed to operate in several configurations. Tests were carried out according to a standard process configuration, double absorber feed and split flow configurations. Each of these was tested in comparative tests with and without HIS.

As part of the research programme, pilot tests were carried out using aqueous solutions of MEA 30% and AMP/Pz 30/10%. The test results were put through a data reconciliation procedure so that mass balances, heat losses and process heat duty could be prepared. All the presented test series showed a positive effect of the application of HIS, although the range of reduction of the heat duty depended on the type of solution and the process configuration. The impact of heat integration was mainly seen in the favourable effect on the temperature profile of the stripper, resulting in an increase in CO₂ capture without additional heat input.

Simulation studies conducted with the ProTreat software confirmed the most important conclusions and observations taken from the pilot studies. Using the possibilities of the software, an analysis of the gas and liquid phase composition along the height of the stripper was carried out, which provided more detailed knowledge on the changes occurring in the desorption process after the HIS application.

A cost analysis of the implementation of the HIS showed an increase in capital costs for the industrial CO₂ capture plant. However, the benefits related to the reduction of the heat duty should bring savings in operating costs, so there is a possibility of return on investment in a reasonable time period.

The subject of the study is an important and timely area of the national economy due to the rising prices of CO₂ emission allowances. The presented results of the analysis may form the basis for design works of a modified CO₂ capture process with HIS on a larger scale.

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	5
ABSTRACT	6
SPIS TREŚCI	7
SPIS RYSUNKÓW	9
SPIS TABEL	15
WYKAZ SKRÓTÓW	16
WYKAZ OZNACZEŃ	18
1. Wprowadzenie	20
2. Cel i zakres pracy	22
3. Przegląd stanu wiedzy i praktyki w zakresie procesów usuwania CO ₂ z zastosowaniem roztworów amin	24
3.1. Charakterystyka procesu aminowego usuwania CO ₂	24
3.2. Mechanizm absorpcji chemicznej CO ₂ w roztworach amin	28
3.3. Regeneracja roztworów amin – proces desorpcji	30
3.4. Aminowe roztwory absorpcyjne	36
3.5. Przegląd konfiguracji procesowych	39
3.6. Przegląd instalacji do aminowego usuwania CO ₂	45
3.7. Chemiczna sekwestracja CO ₂	48
4. Stanowisko badawcze	51
4.1. Opis działania Instalacji Pilotowej	52
4.2. Desorber z integracją termiczną	56
4.3. Kluczowe urządzenia	58
4.4. Regulacja procesu	59
4.5. Układ pomiarowy	60
5. Metodyka badań	63
5.1. Przebieg pomiarów pilotowych	63
5.2. Pomiary analityczne stosowane w badaniach	63
5.3. Charakterystyka roztworów absorpcyjnych	65
5.4. Wskaźniki procesu wychwytu CO ₂	71
5.5. Bilans masowy	72
5.6. Wyznaczanie ciepła regeneracji roztworu	77
5.7. Symulacja procesu wychwytu CO ₂	85
6. Badania pilotowe	90
6.1. Wpływ kluczowych zmiennych na proces wychwytu CO ₂	90
6.2. Wpływ integracji termicznej na proces przy zastosowaniu roztworu MEA	102

6.3.	Wpływ integracji termicznej na proces przy zastosowaniu roztworu AMP/Pz....	113
6.4.	Podsumowanie wyników badań pilotowych	123
7.	Badania symulacyjne	139
7.1.	Założenia przyjęte do modelowania	139
7.2.	Zgodność danych fizykochemicznych.....	140
7.3.	Symulacja procesu w konfiguracji S z roztworem AMP/Pz	142
7.4.	Symulacja procesu w konfiguracji SF z roztworem AMP/Pz	149
7.5.	Symulacja procesu w konfiguracji S z roztworem MEA	156
7.6.	Podsumowanie badań symulacyjnych	160
8.	Analiza kosztowa wprowadzenia integracji termicznej	168
8.1.	Przykładowa instalacja wychwytu CO ₂	168
8.2.	Założenia do analizy kosztowej	168
8.3.	Metodologia szacowania nakładów inwestycyjnych.....	169
8.4.	Analiza wpływu integracji termicznej desorbera na koszty i nakłady	171
8.5.	Oszacowanie nakładów inwestycyjnych	174
8.6.	Oszacowanie kosztów eksploatacyjnych	175
8.7.	Podsumowanie analizy kosztów	175
9.	Podsumowanie i wnioski	178
	LITERATURA.....	183
	ZAŁĄCZNIKI	196

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1.1 Ceny uprawnień do emisji CO ₂ w latach 2013 – 2021 w €/Mg _{CO2} [5]	21
Rys. 2.1 Instalacja Pilotowa podczas badań w Elektrowni Jaworzno II – TAURON Wytwarzanie S.A.	23
Rys. 3.1 Schemat procesu rozdziału gazów kwaśnych według R. Bottomsa – patent US1783901 [38]	25
Rys. 3.2 Schemat ideowy procesu usuwania CO ₂ z mieszaniny gazów przy pomocy absorpcji chemicznej w roztworach amin według konfiguracji klasycznej	25
Rys. 3.3 Przybliżona analiza pracy półek desorbera w procesie regeneracji roztworu MEA według Gagliardi i in. [62].....	33
Rys. 3.4 Profile kluczowych parametrów w procesie regeneracji roztworu MEA według Sardara i Weilandta [65].....	33
Rys. 3.5 Wynik wyznaczenia Φ w funkcji α dla procesu desorpcji CO ₂ z roztworu MEA 15% przy $p_{des} = 180$ kPa według metody quasi-statycznej Leitesa [21]	35
Rys. 3.6 Wynik wyznaczenia optymalnego zużycia ciepła regeneracji z roztworu MEA 15% przy $p_{des} = 180$ kPa w procesie desorpcji CO ₂ według metody quasi-statycznej Leitesa [21].....	35
Rys. 3.7 Wzory strukturalne wybranych amin	36
Rys. 3.8 Schemat ideowy procesu z chłodzeniem międzystopniowym absorbera – ICA	40
Rys. 3.9 Schemat ideowy procesu z rozdzielonymi strumieniami – SF	40
Rys. 3.10 Schemat ideowy procesu z dwupunktowym zasilaniem absorbera – DAF	41
Rys. 3.11 Schemat ideowy procesu z podawaniem zimnego strumienia do desorbera – CSS.....	41
Rys. 3.12 Schemat ideowy desorbera z integracją termiczną – HIS.....	42
Rys. 3.13 Schemat ideowy desorpcji z ogrzewaniem międzystopniowym – SI.....	42
Rys. 3.14 Schemat ideowy desorpcji z układem	42
Rys. 3.15 Wybrane rozwiązania przemysłowe zastosowania integracji termicznej w procesach dwufazowych	43
Rys. 3.16 Widok wielkoskalowych instalacji wychwytu CO ₂ , Boundary Dam oraz Petra Nova.....	48
Rys. 3.17 Główne kategorie produktów CCU pod kątem potencjału ograniczenia emisji ditlenku węgla, Gt.....	49
Rys. 3.18 Widok instalacji pilotowych do pozyskiwania CO ₂ oraz wytwarzania CNG – Elektrownia Łaziska TAURON Wytwarzanie S.A.	50
Rys. 4.1 Instalacja Pilotowa podczas badań w Elektrowni Łaziska – TAURON Wytwarzanie S.A.	51
Rys. 4.2 Schemat procesu usuwania CO ₂ ze spalin według konfiguracji SF w Instalacji Pilotowej.....	53
Rys. 4.3 Schemat procesu usuwania CO ₂ ze spalin według konfiguracji DAF w Instalacji Pilotowej.....	55
Rys. 4.4 Schemat procesu usuwania CO ₂ ze spalin według konfiguracji S w Instalacji Pilotowej.....	56

Rys. 4.5 Podział desorbera na sekcje, lokalizacja pomiarów temperatury, wysokość wypełnienia i miejsca przyłączenia strumieni gazu i cieczy.....	57
Rys. 4.6 Elementy desorbera.....	57
Rys. 4.7 Lokalizacja ważniejszych punktów pomiarowych w Instalacji Pilotowej.....	60
Rys. 5.1 Zależność równowagowego ciśnienia cząstkowego od temperatury i stopnia karbonizacji dla roztworu AMP/Pz 27/13%	69
Rys. 5.2 Zależność równowagowego ciśnienia cząstkowego od temperatury i stopnia karbonizacji dla roztworu MEA 30%	69
Rys. 5.3 Elementy z programu obliczeniowego do uzgadniania wyników na przykładzie testu T02	77
Rys. 5.4 Osłony bilansowe procesu wychwytu w Instalacji Pilotowej.....	80
Rys. 5.5 Wymienniki krzyżowe, Δt na wlocie i wylocie dla T01 i T02.....	83
Rys. 5.6 Składniki bilansu ciepła w osłonach bilansowych B1 do B4 dla testu T02	85
Rys. 5.7 Graficzna prezentacja modelu procesowego do badania wpływu integracji termicznej na efektywność desorpcji CO ₂ z nasyconego roztworu aminowego, na przykładzie wyników z testu T16.....	87
Rys. 5.8 Okna dialogowe modułu kolumny w programie ProTreat do wprowadzenia parametrów modelu procesowego desorbera, przy wykorzystaniu danych z testu T16	88
Rys. 6.1 Przebieg zmian stężenia CO ₂ i O ₂ w gazie doprowadzanym do absorbera K-201 (analizator nr 1) i wyprowadzanym z niego (analizator nr 2)	91
Rys. 6.2 Przebieg kluczowych parametrów spalin w czasie zmiany obciążenia pracy bloku	92
Rys. 6.3 Zawartość CO ₂ w strumieniach gazowych dla testów T21 – 23.....	94
Rys. 6.4 Stopień karbonizacji roztworu nasyconego i zregenerowanego dla testów T21 – 23.....	94
Rys. 6.5 Krzywe równowagi oraz parametry operacyjne strumieni absorbentu na wlocie i wylocie z desorbera w stosunku do dla testów T21 – T23 z roztworem MEA 30% (konfiguracja S-HIS)	95
Rys. 6.6 Zależność sprawności usuwania oraz współczynnika zużycia ciepła od stężenia CO ₂ w spalinach kierowanych do absorbera dla serii testów T21 – T23 oraz T02 i T31	95
Rys. 6.7 Wpływ L/G na stopień karbonizacji roztworu dla testów T31 – 33 oraz T02	97
Rys. 6.8 Wpływ L/G i $Q_{reg,2}$ na temperaturę szczytu desorbera i jednostkowe zużycie ciepła na odparowanie wody i ogrzanie roztworu dla testów T31 – 33 oraz T02	97
Rys. 6.9 Wpływ L/G na współczynnik zużycia ciepła do regeneracji roztworu oraz sprawność usuwania dla testów T31 – 33 oraz T02 przy zmierzonym oraz uśrednionym C_{21CO_2}	98
Rys. 6.10 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu oraz sprawność usuwania dla testów T41 – T46	100
Rys. 6.11 Wpływ temperatury otoczenia na straty ciepła w desorberze dla testów T41, T43, T45 i T46	101

Rys. 6.12 Wpływ $Q_{reg,2}$ na współczynnik zużycia ciepła do regeneracji roztworu oraz sprawność usuwania dla testów T42 – 44	101
Rys. 6.13 Składowe strumienia ciepła do regeneracji roztworu MEA 30% oraz sprawność usuwania dla testów T01 – T06	103
Rys. 6.14 Krzywe równowagi i parametry operacyjne roztworu MEA na wlocie i wylocie z desorbera dla testów T01 i T02	104
Rys. 6.15 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T01 i T02.....	104
Rys. 6.16 Stopień karbonizacji roztworu MEA dla testów T01 i T02	106
Rys. 6.17 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu MEA dla testów T01 i T02.....	106
Rys. 6.18 Krzywe równowagi i parametry operacyjne roztworu MEA na wlocie i wylocie z desorbera dla testów T03 i T04	108
Rys. 6.19 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T03 i T04.....	108
Rys. 6.20 Stopień karbonizacji roztworu MEA dla testów T03 i T04	109
Rys. 6.21 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu MEA dla testów T03 i T04.....	109
Rys. 6.22 Krzywe równowagi i parametry operacyjne roztworu MEA na wlocie i wylocie z desorbera dla testów T05 i T06	111
Rys. 6.23 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T05 i T06.....	111
Rys. 6.24 Stopień karbonizacji roztworu MEA dla testów T05 i T06	112
Rys. 6.25 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu MEA dla testów T05 i T06.....	112
Rys. 6.26 Składowe strumieni ciepła do regeneracji roztworu AMP/Pz 30/10% oraz sprawność usuwania dla testów T11 – T17	114
Rys. 6.27 Krzywe równowagi i parametry operacyjne roztworu AMP/Pz na wlocie i wylocie z desorbera dla testów T11 i T12.....	115
Rys. 6.28 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T11 i T12.....	115
Rys. 6.29 Stopień karbonizacji roztworu AMP/Pz dla testów T11 i T12	116
Rys. 6.30 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu AMP/Pz dla testów T11 i T12.....	116
Rys. 6.31 Krzywe równowagi i parametry operacyjne roztworu AMP/Pz na wlocie i wylocie z desorbera dla testów T13 i T14.....	119
Rys. 6.32 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T13 i T14.....	119
Rys. 6.33 Stopień karbonizacji roztworu AMP/Pz dla testów T13 i T14	120
Rys. 6.34 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu AMP/Pz dla testów T13 i T14.....	120
Rys. 6.35 Krzywe równowagi i parametry operacyjne roztworu AMP/Pz na wlocie i wylocie z desorbera dla testów T15 – T17.....	121

Rys. 6.36 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T15 – T17.....	121
Rys. 6.37 Stopień karbonizacji roztworu AMP/Pz dla testów T15 – T17.....	122
Rys. 6.38 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu AMP/Pz dla testów T15 – T17.....	122
Rys. 6.39 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia absorbera dla testów T02, T04 i T06.....	126
Rys. 6.40 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T02, T04 – T06.....	126
Rys. 6.41 Wpływ temperatury w desorberze na zużycie ciepła do odparowania/kondensacji wody i ogrzania roztworu podczas testów T01 – T06.....	127
Rys. 6.42 Zestawienie ilości ciepła wymienionego poza desorberem i produkcji CO ₂ podczas testów T01 – T06.....	127
Rys. 6.43 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia absorbera dla testów T12, T14, T16.....	130
Rys. 6.44 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T12, T14, T16.....	130
Rys. 6.45 Wpływ temperatury w desorberze na zużycie ciepła do odparowania/kondensacji wody i ogrzania roztworu podczas testów T11 – T17.....	132
Rys. 6.46 Zestawienie ilości ciepła wymienionego poza desorberem i produkcji CO ₂ podczas testów T11 – T17.....	132
Rys. 6.47 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu MEA - test T06 i roztworu AMP/Pz - test T16.....	133
Rys. 6.48 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera podczas testów T05 – T06 (MEA) i testów T15 – T16 (AMP/Pz).....	133
Rys. 6.49 Zależność ciepła właściwego absorbentów od temperatury i stopnia karbonizacji z uwzględnieniem parametrów strumieni wlotowych i wylotowych z desorbera podczas testów T06 (MEA) i T16 (AMP/Pz).....	134
Rys. 6.50 Udział procentowy składników współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu q ₄ dla testów T05 – T06 i testów T15 – T16.....	136
Rys. 7.1 Wpływ temperatury i stopnia karbonizacji na ciepło właściwe roztworu AMP/Pz 30/10% według danych Chen'a, przyjętego modelu oraz programu ProTreat.....	141
Rys. 7.2 Wpływ temperatury i stopnia karbonizacji na ciepło właściwe roztworu MEA 30% według danych Hilliarda, przyjętego modelu oraz programu ProTreat.....	142
Rys. 7.3 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T11 i serii M11 – Konfiguracja S z roztworem AMP/Pz.....	144
Rys. 7.4 Profile masowe składników fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T11 i serii M11 – Konfiguracja S z roztworem AMP/Pz.....	144
Rys. 7.5 Zestawienie podstawowych wyników z testu T11 i serii M11.....	147
Rys. 7.6 Zestawienie współczynników ciepła wymienionego poza desorberem i strumieni ciepła przekazanych w rekuperatorach podczas testu T11 i serii M11.....	147

Rys. 7.7 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T12 i serii M12 – Konfiguracja S z roztworem AMP/Pz.....	148
Rys. 7.8 Profile masowe składników fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T12 i serii M12 – Konfiguracja S z roztworem AMP/Pz.....	148
Rys. 7.9 Zestawienie podstawowych wyników z serii M12	149
Rys. 7.10 Zestawienie współczynników ciepła wymienionego poza desorberem i strumieni ciepła przekazanych w rekuperatorach podczas serii M12.....	149
Rys. 7.11 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T15 i serii M15 – Konfiguracja SF z roztworem AMP/Pz.....	151
Rys. 7.12 Profile masowe składników fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T15 i serii M15 – Konfiguracja SF z roztworem AMP/Pz.....	151
Rys. 7.13 Zestawienie podstawowych wyników z testu T15 i serii M15.....	154
Rys. 7.14 Zestawienie współczynników ciepła wymienionego poza desorberem i strumieni ciepła przekazanych w rekuperatorach podczas testu T15 i serii M15	154
Rys. 7.15 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T16 i serii M16 – Konfiguracja SF z roztworem AMP/Pz.....	155
Rys. 7.16 Profile masowe składników fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T16 i serii M16 – Konfiguracja SF z roztworem AMP/Pz.....	155
Rys. 7.17 Zestawienie podstawowych wyników z serii M16	156
Rys. 7.18 Zestawienie współczynników ciepła wymienionego poza desorberem i strumieni ciepła przekazanych w rekuperatorach podczas serii M16.....	156
Rys. 7.19 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T01 i serii M01 – Konfiguracja S z roztworem MEA.....	158
Rys. 7.20 Profile masowe składników fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T01 i serii M01 – Konfiguracja S z roztworem MEA.....	158
Rys. 7.21 Zestawienie podstawowych wyników z testu T01 i serii M01.....	159
Rys. 7.22 Zestawienie współczynników ciepła wymienionego poza desorberem i strumieni ciepła przekazanych w rekuperatorach podczas testu T01 i serii M01	159
Rys. 7.23 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla różnych konfiguracji procesowych w pracy Oh i in. [188]	164
Rys. 7.24 Profil ilości CO ₂ w fazie gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla różnych konfiguracji procesowych w pracy Oh i in. [188].....	164
Rys. 7.25 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów pilotowych i symulacyjnych w pracy Junga i in. [191].....	165
Rys. 7.26 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów pilotowych i symulacyjnych w pracy Li i in. [106].....	165
Rys. 7.27 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla konfiguracji klasycznej oraz konfiguracji z ogrzewaniem międzystopniowym,	166
Rys. 7.28 Profile temperatury oraz prężności par składników fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla konfiguracji klasycznej oraz konfiguracji z ogrzewaniem międzystopniowym, w pracy Zhao i in. [105].....	166
Rys. 8.1 Indeksy wzrostu kosztów budowy zakładów chemicznych – CEPCI	170

Rys. 8.2 Porównanie nakładów inwestycyjnych i kosztów eksploatacyjnych dla czterech analizowanych wariantów w relacji do aktualnej i archiwalnej ceny uprawnień do emisji CO₂ 176

SPIS TABEL

Tab. 3.1 Kluczowe właściwości wybranych roztworów amin [79]	39
Tab. 3.2 Wybrane instalacje pilotowe do aminowego usuwania CO ₂ o rozbudowanej konfiguracji procesowej [18,109]	45
Tab. 3.3 Wybrane instalacje wielkoskalowe i demonstracyjne do aminowego usuwania CO ₂ [51,117,118].....	47
Tab. 4.1 Wykaz i charakterystyka sekcji desorbera.....	58
Tab. 4.2 Zestawienie kluczowych urządzeń instalacji	59
Tab. 4.3 Wykaz urządzeń pomiarowych dla strumieni masowych	61
Tab. 5.1 Współczynniki równania (5.2) do wyznaczania stopnia karbonizacji roztworu absorpcyjnego.....	65
Tab. 5.2 Współczynniki równania do wyznaczania molowego ciepła właściwego trójskładnikowych roztworów AMP/Pz + H ₂ O.....	67
Tab. 5.3 Zestawienie współczynników równania do wyznaczania $p^*_{CO_2}$ dla roztworów AMP/Pz oraz MEA według modelu Brudera	69
Tab. 5.4 Średnie ciepło absorpcji dla roztworów AMP/Pz oraz MEA według Brudera	79
Tab. 6.1 Zestawienie testów pilotowych poddanych analizie.....	90
Tab. 6.2 Zestawienie kluczowych parametrów dla serii testów T21 – T23 w konfiguracji standardowej z HIS	93
Tab. 6.3 Zestawienie kluczowych parametrów dla serii testów T31 – T33.....	96
Tab. 6.4 Zestawienie kluczowych parametrów dla serii testów T41 – T46.....	99
Tab. 6.5 Zestawienie najważniejszych parametrów dla serii testów T01 – T06	124
Tab. 6.6 Zestawienie najważniejszych parametrów dla serii testów T11 – T17	128
Tab. 7.1 Zestawienie opracowanych testów symulacyjnych.....	139
Tab. 7.2 Zestawienie podstawowych parametrów testów pilotowych i symulacyjnych dla procesu w konfiguracji S z roztworem AMP/Pz.....	142
Tab. 7.3 Zestawienie podstawowych parametrów testów pilotowych i symulacyjnych dla procesu w konfiguracji SF z roztworem AMP/Pz.....	149
Tab. 7.4 Zestawienie podstawowych parametrów testów pilotowych i symulacyjnych dla procesu w konfiguracji S z roztworem MEA.....	157
Tab. 8.1 Podstawowe dane rozpatrywanego bloku węglowego oraz referencyjnej instalacji wychwytu CO ₂	169
Tab. 8.2 Zestawienie wariantów przyjętych do analizy kosztowej	173
Tab. 8.3 Zestawienie kosztów instalacji usuwania CO ₂ dla wariantu A i B	174
Tab. 8.4 Wyniki szacowania rocznych kosztów eksploatacji instalacji usuwania CO ₂ dla wariantu A i B.....	175

WYKAZ SKRÓTÓW

AEEA	(2-(2-aminoetyloamino)etanol)
AGR	Strumień głęboko zregenerowanego roztworu aminowego
AMP	2-amino-2-metylo-1-propanol
AN	Strumień nasyconego roztworu aminowego
ASR	Strumień średnio zregenerowanego roztworu aminowego
BEC	Koszty bezpośrednie instalacji (ang. <i>Bare Erected Cost</i>)
CASTOR	Nazwa absorbentu oraz akronim zadania badawczego (ang. <i>CO₂, from capture to storage</i>)
CCP	Instalacja do wychwytu CO ₂ (ang. <i>Carbon Capture Plant</i>)
CCS	Wychwyt i składowanie CO ₂ (ang. <i>Carbon Capture and Storage</i>)
CCU	Wychwyt i zagospodarowanie CO ₂ (ang. <i>Carbon Capture and Utilization</i>)
CEPCI	Indeks wzrostu kosztów budowy zakładów chemicznych (ang. <i>Chemical Engineering Plant Cost Index</i>)
CESAR	Nazwa absorbentu oraz akronim zadania badawczego (ang. <i>CO₂ Enhanced Separation and Recovery</i>)
CO ₂ -SNG	Akronim zadania badawczego (ang. <i>CO₂ methanation system for electricity storage through SNG production</i>)
CNG	Sprężony gaz ziemny (ang. <i>Compressed Natural Gas</i>)
CSS	Modyfikacja procesu wychwytu polegająca na rozdzieleniu strumienia roztworu dozowanego do desorbera (ang. <i>Cold Solvent Split</i>), lub RS (ang. <i>Rich Split</i>)
DAF	Modyfikacja procesu wychwytu polegająca na zasilaniu roztworem głęboko zregenerowanym absorbera w dwóch punktach na różnych wysokościach, (ang. <i>Double Absorber Feed</i>)
DEA	Dietanoloamina
DME	Eter dimetylowy
EGR	Wspomaganie wydobywania gazu ziemnego (ang. <i>Enhanced Gas Recovery</i>)
EOR	Wspomaganie wydobywania ropy naftowej (ang. <i>Enhanced Oil Recovery</i>)
EU ETS	System handlu uprawnieniami do emisji CO ₂ (ang. <i>EU Emissions Trading System</i>)
GS	Geologiczne składowanie
GSM	Geologiczne składowanie pod dnem morza
HIS	Modyfikacja procesu wychwytu polegająca na integracji ciepła w desorberze poprzez wykorzystanie wewnętrznych przepływowych wymienników ciepła zwanych rekuperatorami (ang. <i>Heat Integrated Stripper</i>)
ICA	Modyfikacja procesu wychwytu polegająca na chłodzeniu międzystopniowym absorbera (ang. <i>Intercooled Absorber</i>)
IChPW	Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla
IPCC	Międzyrządowy Zespół ds. Zmian Klimatu (ang. <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>)
LVC	Modyfikacja procesu wychwytu polegająca na rozprężaniu strumienia zregenerowanego (ang. <i>Lean vapor compression</i>)
MAF	Modyfikacja procesu wychwytu polegająca na wielopunktowym zasilaniu absorbera (ang. <i>Multi Absorber Feed</i>)
MDEA	N-metylodietanoloamina
MEA	Monoetanoloamina
MHI	Mitsubishi Heavy Industries

NETL	Narodowe Laboratorium Technologii Energetycznych w USA
NGCC	Gazowo-parowy blok energetyczny (ang. <i>Natural gas fired combined-cycle</i>)
OGT	Model termodynamiczny programu ProTreat
OZE	Odnawialne źródła energii
PCCC	Wychwył CO ₂ po spalaniu (ang. <i>Post Combustion Carbon Capture</i>)
Pz	Piperazyna
PZAS	Komercyjny proces wychwył CO ₂ z wykorzystaniem piperazyny opracowany na Uniwersytecie w Teksasie (ang. <i>Piperazine Advanced Stripper</i>)
REK-D	Rekuperator dolny
REK-G	Rekuperator górny
SBG	Spaliny z bloku gazowo-parowego
SBW	Spaliny z bloku węglowego
SF	Modyfikacja procesu wychwył polegająca na pobieraniu z desorbera rozdzielonych strumieni roztworu średnio i głęboko zregenerowanego, kierowanych następnie do absorbera w dwóch punktach na różnych wysokościach, (ang. <i>Split Flow</i>),
SI	Modyfikacja procesu wychwył polegająca na ogrzewaniu międzystopniowym desorbera (ang. <i>Stripper Interheating</i>)
SNG	Syntetyczny metan (ang. <i>Substitute natural gas, synthetic natural gas</i>).
SP	Spaliny przemysłowe
TE	Sumaryczne koszty zakupu wyposażenia instalacji (ang. <i>Total Equipment</i>)
TIC	Całkowite nakłady inwestycyjne na instalację (ang. <i>Total Investment Cost</i>)

WYKAZ OZNACZEŃ

Symbole

a	– pojemność absorpcyjna roztworu, mol _{CO₂} /m ³
c_{abs}	– ciepło absorpcji, J/kg
C_{abs}	– molowe ciepło absorpcji, J/mol
C_A, C_B	– nakłady inwestycyjne składnika instalacji, bazowe i wyznaczone
c_i	– stężenie objętościowe składnika i w fazie gazowej w przeliczeniu na warunki suche, % _{obj.}
C_i	– stężenie molowe składnika i w fazie ciekłej, mol/m ³
C_p	– stężenie wagowe aminy w roztworze nienasyconym CO ₂ , procent wagowy, %
C^R	– nakłady inwestycyjne w roku R , PLN/rok lub USD/rok
c_w	– ciepło właściwe, J/kg·K
C_w	– molowe ciepło właściwe, J/mol·K
D	– średnica, m
f	– wykładnik skalujący; współczynnik dla kosztów pośrednich
F	– powierzchnia (wymiany ciepła), m ²
G	– przepływ masowy strumienia fazy gazowej, kg/h
G_i	– przepływ masowy składnika fazy gazowej i w strumieniu, kg/h
G'	– przepływ molowy strumienia fazy gazowej, mol/h
G''	– przepływ objętościowy strumienia fazy gazowej, m ³ _n /h
$h_{i,R}$	– stała Henry'ego składnika i w roztworze R , kPa·m ³ /mol
H	– wysokość, m
I^R	– wartość indeksu CEPCI w roku R
L	– przepływ masowy strumienia fazy ciekłej, kg/h
L_i	– przepływ masowy składnika i w strumieniu fazy ciekłej, kg/h
L'	– przepływ molowy strumienia fazy ciekłej, mol/h
L''	– przepływ objętościowy strumienia fazy ciekłej, dm ³ /h
m	– masa, kg
M	– masa molowa, g/mol
n	– liczba pomiarów wielkości x w serii testowej
N	– moc elektryczna, W
P, p	– ciśnienie, Pa, bar
P_i	– ciśnienie cząstkowe składnika i fazy gazowej, Pa
P_i^*	– równowagowe ciśnienie cząstkowe składnika i fazy gazowej, Pa
R	– współczynnik determinacji
Q	– strumień ciepła, W, J/h
q	– współczynnik zużycia ciepła do regeneracji roztworu w przeliczeniu na kg wychwyconego CO ₂ (jednostkowy masowy), MJ/kg _{CO₂}
q'	– współczynnik zużycia ciepła do regeneracji roztworu w przeliczeniu na kmol wychwyconego CO ₂ (jednostkowy molowy), MJ/kmol _{CO₂}
q''	– współczynnik zużycia ciepła do regeneracji roztworu w przeliczeniu na m ³ wychwyconego CO ₂ (jednostkowy objętościowy), MJ/m ³ _{CO₂}
r	– ciepło parowania, J/kg
r'	– molowe ciepło parowania, J/mol
S_A, S_B	– parametr skali składnika instalacji, bazowego i wyznaczanego

S_x	– niepewność standardowa wielkości zmierzonej x
$S_{\bar{x}}$	– odchylenie standardowe wartości średniej
S_y	– złożona niepewność standardowa
t, T	– temperatura, °C, K
u_i	– udział masowy składnika i w fazie ciekłej, kg/kg
w_i	– udział masowy składnika i w fazie gazowej, kg/kg
x_i	– udział molowy składnika i w fazie ciekłej, mol/mol
x^0	– pojedynczy wynik pomiaru wielkości x
\bar{x}	– średnia arytmetyczna wyników pomiarów wielkości x w serii testowej
y_i	– udział molowy składnika i w fazie gazowej, mol/mol
v_x	– obliczona poprawka wielkości zmierzonej x
V	– objętość, m ³
Z_x	– wynik testu statystycznego poprawek
α	– stopień karbonizacji roztworu, mol _{CO2} /mol _A
$\Delta_d x$	– niepewność wzorcowania urządzenia do pomiaru wielkości x
$\Delta_e x$	– niepewność eksperymentatora przy pomiarze wielkości x
η	– sprawność usuwania CO ₂
π	– funkcja przesylenia
ρ	– gęstość, kg/m ³
Φ	– stopień refluksu, mol/mol, Pa/Pa

Macierze i wektory

A	– macierz pochodnych cząstkowych po wielkościach mierzonych
V_x	– macierz kowariancji wielkości mierzonych
v	– wektor poprawek wielkości mierzonych
w	– wektor niezgodności równań bilansowych (równań warunku uzgodnienia)
\dot{x}	– wektor skorygowanych wielkości mierzonych
x^0	– wektor wyników pomiaru wielkości mierzonych

Indeksy

<i>abs</i>	– przy jednostce ciśnienia oznacza, ciśnienie bezwzględne
<i>B, N</i>	– dotyczy osłon bilansowych, brutto, netto
<i>cał</i>	– całkowite w odniesieniu do ciśnienia
<i>des</i>	– desorpcji; desorbera; przy współczynniku q dotyczy jednostkowego ciepła do desorpcji CO ₂ z roztworu
<i>k</i>	– kwas (titrant)
<i>og</i>	– przy współczynniku q dotyczy jednostkowego ciepła do ogrzania roztworu
<i>par</i>	– przy współczynniku q dotyczy jednostkowego ciepła do odparowania wody z roztworu
<i>pr</i>	– próbki
<i>reg</i>	– dotyczy regeneracji
<i>rek</i>	– dotyczy ciepła przekazanego w rekuperatorach
<i>str</i>	– dotyczy strat ciepła
<i>wym</i>	– dotyczy ciepła wymienionego poza desorberem
<i>wyp</i>	– dotyczy wyparki
'	– stopa (jednostka miary w układzie imperialnym)
"	– cal (jednostka miary w układzie imperialnym)

1. Wprowadzenie

W opublikowanym w 2014 roku raporcie Międzyrządowego Zespołu ds. Zmian Klimatu (ang. IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*), stwierdzono, że dominującą rolę w obserwowanym od XX wieku ociepleniu klimatu, z prawdopodobieństwem większym niż 95%, odgrywa działalność człowieka [1]. Przytoczony raport został przygotowany w piątej już edycji przez zespół działający od 1988 r. Łącznie był opracowywany przez ponad tysiąc autorów głównych i pomocniczych, a recenzowany był przez ponad dwa tysiące ekspertów z całego świata. W roku 2018 został opublikowany raport IPCC, oparty na ponad 6 tysiącach publikacji naukowych, zawierający wyniki symulacji modelowych, wskazujących na konieczność ograniczenia do 1,5°C średniego wzrostu temperatury związanego z globalnym ociepleniem klimatu. W dokumencie tym stwierdzono, że do osiągnięcia tego celu konieczne jest, najdalej do roku 2030, zredukowanie o około 45% globalnej emisji CO₂ netto, spowodowanej działalnością człowieka, względem poziomu z 2010 roku, oraz osiągnięcie zerowych emisji netto do roku 2050 [2].

Liderem wdrażania polityki ograniczania emisji jest Unia Europejska, która wprowadziła, między innymi, w 2008 roku pakiet energetyczno-klimatyczny oraz przyjęła w roku 2019 strategię gospodarczą pod nazwą Europejski Zielony Ład (ang. *EU Green Deal*). Działania te nakładają na państwa członkowskie zobowiązania ograniczenia emisji gazów cieplarnianych, by w perspektywie do roku 2050 osiągnąć neutralność klimatyczną. Jako mechanizm wspomagający te działania został wprowadzony system handlu uprawnieniami do emisji EU ETS (ang. *EU Emissions Trading System*) [3].

W strategii rozwoju gospodarki, zwłaszcza sektora energetycznego, kraje członkowskie UE stoją przed wyborem ponoszenia kosztów środowiskowych związanych z emisją CO₂ lub wprowadzenia do praktyki przemysłowej technologii wychwytywania i składowania ditlenku węgla – CCS (ang. *Carbon Capture and Storage*) [4]. Niewątpliwą motywacją do rozwoju tego typu technologii jest obserwowany w ostatnich latach znaczny wzrost cen uprawnień do emisji CO₂. Przez długi czas ich wartość utrzymywała się poniżej 10 €/Mg_{CO2}. Jednak na początku 2018 roku wartość uprawnień do emisji przekroczyła ten próg i osiągnęła poziom 50 €/Mg_{CO2} w maju 2021 roku (rys. 1.1) [5]. Taka wartość uprawnień emisyjnych uważana jest jako próg opłacalności wdrożenia technologii CCS [6].

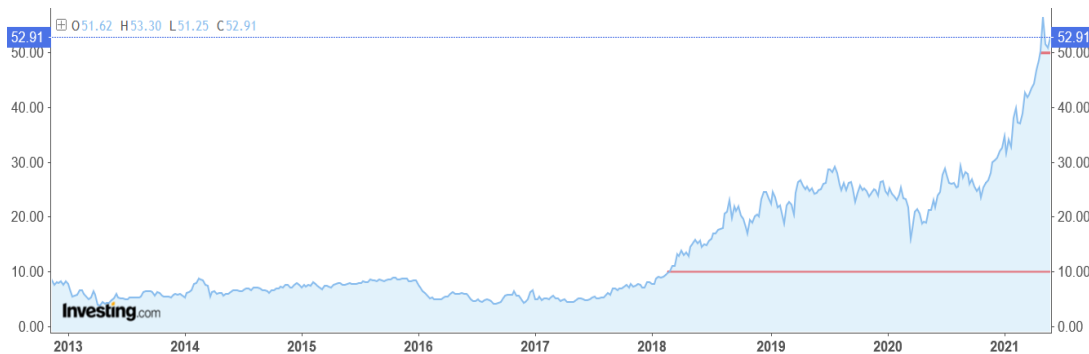
Istotnym elementem technologii CCS jest zagospodarowane wychwyconego gazu. Z ekonomicznego i technicznego punktu widzenia, ze względu na skalę tego procesu, zagospodarowanie CO₂ stanowi ogromne wyzwanie dla przemysłu oraz nauki. Najszerzej obecnie proponowana w projektach wielkoskalowych jest koncepcja podziemnego składowania CO₂, poprzez jego zatłaczanie do form geologicznych o określonych cechach, stanowiących nieprzepuszczalną barierę geologiczną, gdzie CO₂ ma zostać uwięziony. Jedną ze struktur geologicznych, możliwych do wykorzystania, są wyeksploatowane złoża węglowodorów. Metodę tę od lat stosuje się w Ameryce Północnej na dużą skalę do wspomagania wydobywania ropy naftowej – EOR (ang. *Enhanced Oil Recovery*) i gazu ziemnego EGR (ang. *Enhanced Gas Recovery*). Jednak z punktu widzenia dużych źródeł emisji, najistotniejsze jest składowanie w poziomach wodonośnych – solankowych, które mogą być najbardziej pojemne [7].

Równolegle poszukiwane są technologiczne możliwości zagospodarowania CO₂. Obecnie największe ilości ditlenku węgla zużywane są w stosowanej od lat technologii produkcji mocznika (120 Mt_{CO2}/rok). Status komercyjnej gotowości zyskała także w ostatnich latach, w obszarze produkcji paliw płynnych, produkcja „odnawialnego” metanolu w katalitycznej konwersji ditlenku węgla z wodorem [8].

Polski sektor energetyczny oparty był przez lata w znacznej mierze na klasycznych metodach spalania węgla. W roku 2015 pokrywały one ponad 80% krajowego zapotrzebowania na energię elektryczną i ciepło. Ostatnie działania wskazują, że wykorzystanie węgla będzie znacznie spadać, a paliwem pomostowym do osiągnięcia neutralności klimatycznej będzie gaz ziemny. Potwierdza to dokument opublikowany przez Ministerstwo Klimatu i Środowiska w lutym 2021 pt.: „Polityka energetyczna Polski do 2040”, który wyznacza krajowe ramy transformacji energetycznej. Zakłada się jednak, że mimo wzrostu udziału OZE (Odnawialnych źródeł energii) oraz wprowadzenia energetyki jądrowej, udział paliw kopalnych w sektorze energetycznym nie będzie niższy niż 45%. Dlatego też przyjęta strategia zakłada zastosowanie technologii CCS w wytwarzaniu ciepła i energii elektrycznej z węgla kamiennego, brunatnego i gazu ziemnego [6]. Do realizacji tego celu najbardziej odpowiednie do zastosowania w blokach energetycznych będą technologie usuwania CO₂ ze spalin powstających w procesie produkcyjnym typu PCCC (ang. *Post Combustion Carbon Capture*). Wynika to z możliwości ich implementacji w istniejących obiektach energetycznych bez konieczności drastycznych zmian układu technologicznego bloku [9].

Wiele światowych koncernów z dziedziny energetyki, paliw i przemysłu chemicznego postawiło na rozwój tych technologii poprzez zaadaptowanie dostępnych i znanych rozwiązań stosowanych w innych obszarach. Mimo że znane w obszarze oczyszczania gazów metody membranowe i adsorpcyjne są obecnie dynamicznie rozwijane [10–17], to wydaje się, że stan ich technicznej dojrzałości, ze względu na skalę wyzwania, nie dorównuje technologii absorpcji chemicznej wykorzystującej roztwory aminowe [18]. Oceny takiej można dokonać także na podstawie ostatnio powstałych projektów demonstracyjnych Boundary Dam i Petra Nova, w których do usuwania CO₂ ze spalin bloków węglowych stosuje się roztwory aminowe.

Podstawową zaletą absorpcji chemicznej jest to, że umożliwia ona w warunkach przemysłowych usunięcie 75 – 96% CO₂ i uzyskanie strumienia gazu o bardzo wysokiej koncentracji CO₂ (>99%), co w znacznym stopniu ułatwia jego dalsze zagospodarowanie. Rozwiązanie to posiadając gotowość do wprowadzenia w pełnej skali, zazwyczaj wykorzystuje znany roztwór MEA (monoetanolamina) i oparte jest na klasycznym układzie procesowym. W takim przypadku proces cechuje się jednak wysoką energochłonnością, na poziomie 3,6 – 5,5 MJ/kg_{CO2}. Aktualne kierunki prowadzonych na świecie badań, koncentrują się na obniżeniu energochłonności procesu do wartości 1,5 – 2,0 MJ/kg_{CO2} [19]. Cel ten w głównej mierze realizowany jest przez wykorzystywanie nowych, bardziej efektywnych absorbentów [20] oraz poprzez stosowanie zaawansowanych modyfikacji i optymalizacji układu procesowego. Jak można wywnioskować z doniesień literaturowych, jednym z ciekawszych rozwiązań w zakresie modyfikacji procesu, rozważanych do tej pory teoretycznie, jest integracja termiczna desorbera (ang. HIS – *Heat Integrated Stripper*) [21,22].



Rys. 1.1 Ceny uprawnień do emisji CO₂ w latach 2013 – 2021 w €/Mg_{CO2} [5]
(notowanie z dnia 01.06.2021)

2. Cel i zakres pracy

Jako główny cel niniejszej pracy przyjęto dokonanie wszechstronnej oceny wpływu integracji termicznej desorbera na proces usuwania CO₂ ze spalin kotłowych przy pomocy roztworów amin pod kątem możliwości poprawy efektywności energetycznej. Dla realizacji tego celu przeprowadzono analizę eksperymentalnych danych pozyskanych na rzeczywistym obiekcie przemysłowym z wykorzystaniem „Przewoźnej instalacji pilotowej do badania absorpcji chemicznej CO₂ ze spalin kotłowych”, dalej zwanej Instalacją Pilotową (rys. 2.1).

Analizę tę poszerzono o porównanie uzyskanych wyników doświadczalnych z wynikami własnych badań modelowych desorbera, przeprowadzonych w symulatorze procesowym ProTreat. Ponadto dokonano oceny kosztów zastosowania integracji termicznej desorbera w skali przemysłowej w zestawieniu z klasycznym procesem aminowego wychwytu CO₂ ze spalin.

Realizacja celu postawionego w tej pracy wymagała osiągnięcia następujących celów cząstkowych:

1. przygotowanie instalacji pilotowej aminowego usuwania CO₂ ze spalin, wyposażonej w zmodyfikowany desorber, do badania integracji termicznej – HIS;
2. wykonanie badań pilotowych w rzeczywistych warunkach funkcjonowania bloku węglowego;
3. analiza wyników badań pilotowych opartych na bilansie masowym i cieplnym;
4. symulacja procesu desorpcji przy użyciu programu do symulacji procesowych oraz przeprowadzenie analizy porównawczej wyników symulacji i doświadczeń;
5. przeprowadzenie analizy kosztowej rozwiązania.

Wykonane zostały w związku z tym następujące prace:

- przegląd sposobów obniżenia energochłonności procesu oraz stosowanych rozwiązań w aplikacjach przemysłowych;
- przegląd możliwych technologii wykorzystania CO₂ oraz ich integracji z układem wychwytu CO₂;
- implementacja rozwiązania dotyczącego integracji termicznej desorbera w opracowanym w IChPW projekcie bazowym Instalacji Pilotowej;
- opracowanie programu badań pilotowych i nadzór nad jego realizacją;
- udział w badaniach pilotowych wychwytu CO₂ ze spalin pochodzących z dwóch bloków węglowych należących do TAURON Wytwarzanie S.A.;
- przygotowanie arkusza kalkulacyjnego do analizy surowych danych pomiarowych pod kątem wykonania bilansu masowego i cieplnego;
- dobór równań dotyczących właściwości fizykochemicznych dla przyjętych do analizy wodnych roztworów amin (gęstość, stopień karbonizacji, ciepło właściwe, ciśnienie cząstkowe);
- sformułowanie równań bilansu masowego pozwalających na uwiarygodnienie wyników pomiarów;
- dobór metody uzgadniania bilansu masowego, przygotowanie danych i współpraca przy opracowaniu programu do przeprowadzenia rachunku wyrównawczego;
- sformułowanie równań dla bilansu cieplnego i wyznaczenie wskaźników do oceny efektywności energetycznej procesu;
- opracowanie metody wyznaczenia strat ciepła w desorberze;
- określenie wpływu kluczowych parametrów takich jak skład spalin, wskaźnik L/G, ciepło wyparki na proces wychwytu CO₂;
- kontrola powtarzalności wyników badań pilotowych;

- analiza uzgodnionych wyników badań pilotowych dla dwuskładnikowego roztworu MEA-H₂O o wybranym stężeniu w trzech konfiguracjach procesowych;
- analiza uzgodnionych wyników badań pilotowych dla trójskładnikowego roztworu AMP-Pz-H₂O o wybranym stężeniu w trzech konfiguracjach procesowych;
- przygotowanie zestawu danych oraz założeń do modelowania procesu;
- opracowanie i ocena modelu procesowego w programie ProTreat;
- przeprowadzenie porównania wyników eksperymentalnych i modelowych;
- analiza parametrów niezbędnych przy przenoszeniu skali procesu;
- opracowanie kryteriów porównawczych oraz dobór metod analizy kosztowej;
- oszacowanie kosztów eksploatacyjnych i nakładów inwestycyjnych dotyczących integracji termicznej w zestawieniu z klasycznym procesem aminowego wychwytu CO₂ ze spalin.



Rys. 2.1 Instalacja Pilotowa podczas badań w Elektrowni Jaworzno II – TAURON Wytwarzanie S.A.

3. Przegląd stanu wiedzy i praktyki w zakresie procesów usuwania CO₂ z zastosowaniem roztworów amin

Za sprawą Programu Strategicznego „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii” wiedza krajowego środowiska naukowego i przedstawicieli sektora energetycznego, na temat dostępnych możliwości ograniczenia emisji CO₂ została poszerzona w znacznym stopniu. Analizowano zasadniczo trzy główne opcje wychwytu CO₂: przed procesem spalania (ang. *pre-combustion capture*), po procesie spalania (PCCC) oraz spalanie tlenowe (ang. *oxy-fuel combustion*). Opublikowano wiele prac naukowych zarówno z zakresu niskoemisyjnych sposobów wytwarzania energii z paliw kopalnych [23–26], jak i poprawy efektywności energetycznej krajowych bloków węglowych [27–32].

Zespół badawczy IChPW z udziałem autora niniejszej pracy, zaangażowany w realizację celów wspomnianego programu, także dokonał analizy istniejących możliwości niskoemisyjnych technologii. Przy realizacji projektu badawczego położono nacisk na dobór odpowiedniej metody usuwania CO₂ ze spalin kotłowych pod kątem krajowych uwarunkowań [9,19,33–36]. Wytypowano absorpcję chemiczną w roztworach amin jako najbardziej dojrzałą metodę usuwania CO₂ z mieszanin gazowych. Zasadniczą część badań podsumowano w postaci monografii opracowanej pod redakcją Ściążki [15]. Wybrane zagadnienia z zakresu procesu absorpcji chemicznej i badań fizykochemicznych roztworów absorpcyjnych (absorbentów) poddano szczegółowej analizie naukowej i w ostatnim czasie opublikowano w postaci dysertacji naukowych autorstwa Wilka [20] i Steca [37].

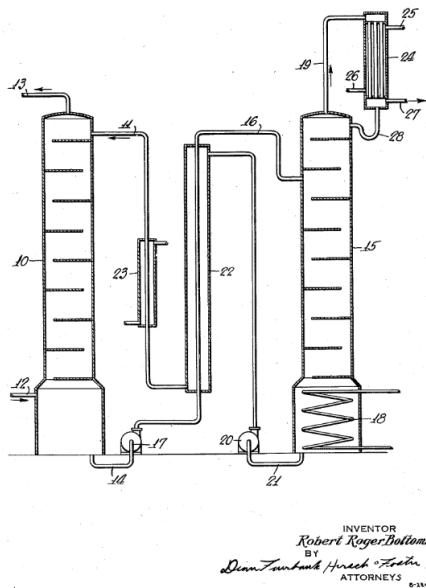
Wobec powyższego nie dokonywano w niniejszym rozdziale szczegółowej analizy innych metod usuwania CO₂. Skupiono się na analizie procesu absorpcji chemicznej z zastosowaniem roztworów amin oraz możliwości jego modyfikacji w kontekście ograniczenia zapotrzebowania na ciepło do regeneracji absorbentu. Jako argument za wysokim stopniem gotowości do wdrożenia omawianej technologii do przemysłowej działalności podano przykłady instalacji w skali pilotowej i demonstracyjnej. W świetle coraz częściej pojawiających się pytań o możliwości zagospodarowania pozyskanego CO₂, w dalszej części wymieniono wybrane możliwości chemicznej sekwestracji tego gazu.

3.1. Charakterystyka procesu aminowego usuwania CO₂

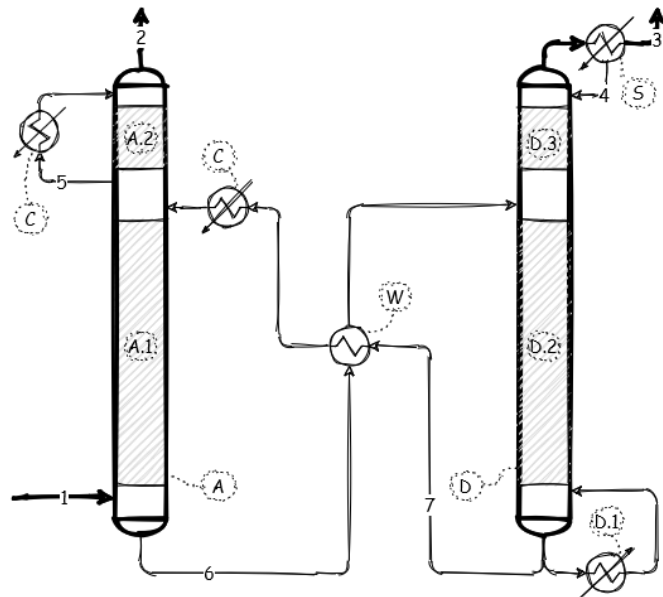
Oczyszczanie spalin kotłowych stanowi duże wyzwanie ze względu na wielkość strumienia spalin, który należy poddać temu procesowi. Biorąc pod uwagę nowoczesne bloki węglowe, o sprawności 45%, gdzie wskaźnik emisji ditlenku węgla kształtuje się na poziomie 750 Mg_{CO₂}/MWh [19], jednostka o mocy 500 MW emituje 375 Mg_{CO₂}/h. Drugim istotnym wyzwaniem dla osiągnięcia akceptowalnej efektywności procesu jest niskie ciśnienie spalin oraz stosunkowo niewielkie stężenie CO₂ (8 – 14%_{obj.}), co razem daje niskie ciśnienie cząstkowe CO₂. Dodatkowo, jeśli istnieje potrzeba zagospodarowania pozyskanego strumienia CO₂, to ważna jest jego wysoka czystość. Dalsze wykorzystanie tego gazu wiąże się zazwyczaj z jego sprężaniem do transportu oraz sekwestracją geologiczną lub chemiczną, zatem wszelkie pozostałe składniki stanowią balast utrudniający transport oraz ograniczają możliwość zastosowania w syntezach chemicznych.

Przedstawione warunki decydują o tym, że jedną z najbardziej odpowiednich metod ograniczenia emisji CO₂ z energetyki węglowej jest absorpcja chemiczna z użyciem amin [3]. Dużym atutem tej metody jest także dojrzałość technologiczna. Wynika ona z długoletniej praktyki w różnych gałęziach przemysłu. Możliwe było zatem zdobycie doświadczeń

projektowych oraz zidentyfikowanie i wyeliminowanie wielu problemów operacyjnych, co dla innych rozwijających się technologii nadal stanowi wyzwanie.



Rys. 3.1 Schemat procesu rozdzielania gazów kwaśnych według R. Bottomsa – patent US1783901 [38]



Rys. 3.2 Schemat idealny procesu usuwania CO₂ z mieszaniny gazów przy pomocy absorpcji chemicznej w roztworach amin według konfiguracji klasycznej

(A – absorber, A.1 – wypełnienie absorbera (strefa absorpcji), A.2 – strefa mycia wodnego, C – chłodnica, D – desorber, D.1 – wyparka desorbera, D.2 – wypełnienie desorbera (strefa desorpcji), D.3 – strefa mycia gazu kondensatem, S – separator kondensatu z chłodnicą, W – krzyżowy wymiennik ciepła, 1 – spaliny, 2 – spaliny oczyszczone, 3 – ditlenek węgla, 4 – kondensat, 5 – woda, 6 – roztwór nasycony, 7 – roztwór zregenerowany)

W roku 1930 Robert Bottoms uzyskał w USA ochronę patentową na sposób rozdzielania gazów kwaśnych, US1783901 „Process for separating acid gases” (ang.), przedstawiony schematycznie na rys. 3.1. Proces ten, ówczesnie ukierunkowany głównie na wydzielanie H₂S i CO₂ z gazu ziemnego, zawierał jednak w swym zakresie szeroki wachlarz możliwych przypadków rozdzielania gazów, także usuwanie CO₂ ze spalin [38]. Od tego czasu powstały setki instalacji wykorzystujących wodne roztwory amin, głównie monoetanolaminy (MEA), do wzbogacania gazu ziemnego [18], czy też usuwania CO₂ z wodoru w jednym z etapów produkcji amoniaku [39]. Przy czym absorpcję chemiczną w tych procesach prowadzono przy ciśnieniu w zakresie 20 – 100 bar, co ułatwiło wykorzystanie tej metody ze względu na wysokie ciśnienie cząstkowe CO₂.

Kolejnym istotnym wariantem wykorzystania procesu aminowej absorpcji było wychwytywanie CO₂ ze spalin pochodzących ze spalania gazu ziemnego. Istotną rolę odegrała technologia firmy Dow Chemicals, w której zastosowano inhibitowany wodny roztwór MEA 30%, a zużycie ciepła wynosiło 4,20 MJ/kg_{CO2} [40]. Rozwiązanie to stosowano głównie do pozyskiwania CO₂ w celu wspomaganie wydobywania ropy naftowej. Po spadku cen ropy w latach 90 stosowano tę metodę w innych obszarach, między innymi w przemyśle spożywczym. W 1989 licencja na tę technologię została przejęta przez firmę Fluor Daniel i oferowana była pod nazwą Econamine FG. Największa instalacja pracująca według tej technologii posiadała wydajność 40 Mg_{CO2}/h [41].

Zasadniczo schemat procesu nie uległ zmianie od 1930 roku. W związku z charakterystyką rozdzielanych strumieni gazowych, proces wymaga odseparowania SO₂, który tworzy trudno rozpuszczalne sole z aminami. Ze względu na skalę oraz ekonomiczne i ekologiczne aspekty, stosuje się także układy ograniczenia emisji amin z absorbera,

w postaci sekcji mycia wodnego w absorberze [42]. Przez wiele lat propozycja firmy Fluor Daniel była traktowana jako układ odniesienia, do którego porównywano inne rozwijane technologie wychwytu [43]. Dlatego też w literaturze, przy opracowaniu nowych roztworów oraz konfiguracji procesowych, często spotyka się zestawienia z klasycznym wariantem wykorzystującym wodny roztwór MEA 30%, przedstawiony poglądowo na rys. 3.2. Istotny postęp w rozwoju tej metody separacji gazów osiągnęła firma Mitsubishi Heavy Industries (MHI), proponując proces KM – CDR. Od roku 1999 wybudowano według tej koncepcji 12 instalacji przemysłowych. Na obiektach tych odzyskuje się CO₂, pochodzący głównie z gazu syntezowego przy produkcji mocznika, a największy z nich ma wydajność około 21 Mg_{CO2}/h. Rozwiązanie to bazuje na wykorzystaniu nowego roztworu absorpcyjnego KS-1, dzięki czemu cały proces charakteryzuje się niższym zużyciem ciepła, wynoszącym 3,06 – 3,43 MJ/kg_{CO2} [40,44].

Niewiele jednak powstało do tej pory instalacji do usuwania CO₂ ze spalin z bloków węglowych. Przykładem jest tu proces Lummus Technology, wykorzystujący roztwór MEA 15 – 20%, który do roku 1991 był stosowany w 4 instalacjach, przy czym w największej z nich pozyskiwano około 17 Mg_{CO2}/h [45]. Rozwiązanie to, mimo dużej tolerancji na obecność SO₂ w spalinach (do 100 p.p.m.), cechuje się dużym współczynnikiem zużycia ciepła, wynoszącym około 5,46 MJ/kg_{CO2} [40,46]. Obecnie właścicielem technologii jest firma Alstom, która do roku 2013 była zaangażowana w demonstracyjny projekt CCS w elektrowni w Bełchatowie.

Biorąc pod uwagę powyższe, dużym osiągnięciem firmy Shell Cansolve było wybudowanie w elektrowni Boundary Dam w Kanadzie instalacji o wydajności 100 Mg_{CO2}/h do usuwania CO₂ ze spalin z kotła węglowego. Zastosowano tam proces oparty na wodnym roztworze aminy 50% o nazwie Cansolv DC-103. Podczas ruchu testowego instalacji w roku 2014 zużycie ciepła do regeneracji roztworu wyniosło 2,33 MJ/kg_{CO2} [47]. Uzyskany poziom energochłonności tego procesu okazał się bardzo dobrym wynikiem w porównaniu do procesu z roztworem MEA 30%, uważanego za klasyczne rozwiązanie, który dla aplikacji dla bloku węglowego cechuje się wskaźnikiem zużycia ciepła w zakresie 3,6 – 3,8 MJ/kg_{CO2} [18,48,49].

Do roku 2016 firma MHI dostosowała swoją technologię do potrzeb jednostek wytwarzających energię elektryczną z węgla i ukończyła w USA projekt Petra Nova, dotyczący wybudowania instalacji wychytującej około 200 Mg_{CO2}/h. Według badań, zużycie ciepła przy zastosowaniu procesu KM – CDR w tego typu obiektach, mieści się w zakresie 2,44 – 2,53 MJ/kg_{CO2} [50]. Także firma Fluor Daniel udoskonaliła swój proces pod kątem zastosowania w energetyce węglowej, który jest obecnie oferowany pod nazwą Econamine FG plus. Do tej pory jednak proces ten nie doczekał się wdrożenia wielkoskalowego, choć był wytypowany w ramach europejskiego projektu ROAD.

Pośród pozostałych istotnych oferentów, którzy będą gotowi w niedługim czasie dostarczać komercyjne instalacje, wymienia się firmy ION Clean Energy, Aker Clean Carbon, Siemens, Hitachi, Linde/Basf, Alstom oraz Uniwersytet w Teksasie [18,51]. W tab. 3.3 w punkcie 3.6 zestawiono wybrane instalacje wielkoskalowe i demonstracyjne do aminowego usuwania CO₂.

Opis procesu

Najbardziej odpowiedni dla gazów spalinowych jest bezcisnieniowy układ oczyszczania gazu poprzez absorpcję chemiczną w roztworach amin. Schemat procesu w konfiguracji klasycznej przedstawiono na rys. 3.2 [42].

Mieszanina gazów, z której ma być wydzielony CO₂, przepuszczana jest przez kolumnę z wypełnieniem, zwaną absorberem lub kolumną absorpcyjną, pracującą w zakresie temperatury 40 – 60°C. Strumień gazu powinien mieć niewielkie nadciśnienie, wystarczające

jedynie do pokonania oporów przepływu przez wszystkie aparaty. Spływający w przeciwnym kierunku roztwór aminowy, kontaktując się na rozwiniętej powierzchni wypełnienia z fazą gazową, absorbuje chemicznie CO₂. Nasycony ditlenkiem węgla roztwór jest odbierany z dolnej części absorbera i pompowany do drugiej kolumny z wypełnieniem, gdzie ulega regeneracji. Po drodze przepływa przez przeponowy wymiennik ciepła, gdzie jest ogrzewany. Regeneracja roztworu aminowego odbywa się poprzez odwrócenie procesu absorpcji w desorberze, zwanym też kolumną regeneracyjną lub kolumną odpędową (ang. *stripper*). Realizowany w tym aparacie proces desorpcji (prowadzony w temperaturze 80 – 150°C), czyli wydzielania gazowego CO₂ z roztworu ciekłego, odbywa się pod wpływem ciepła dostarczonego do roztworu w wyparce.

Zregenerowany roztwór odbierany jest z dolnej części desorbera, a następnie przepływa przez wymiennik ciepła, gdzie odbywa się pierwszy etap jego ochładzania. Wymiennik ten, zwany wymiennikiem krzyżowym, odgrywa ważną rolę, gdyż pozwala na odzyskanie ciepła z gorącego roztworu zregenerowanego, i przekazanie go do zimniejszego roztworu nasyconego. Im więcej ciepła uda się przekazać w wymienniku, tym mniej ciepła z wyparki potrzebne jest na ogrzanie roztworu w desorberze, i tym mniejsza jest energochłonność procesu. Drugi etap ochładzania roztworu zregenerowanego odbywa się w chłodnicy. Następnie roztwór kierowany jest ponownie do absorbera, gdzie kontaktuje się ze spalinami. W ten sposób proces przebiega w sposób ciągły.

Pozyskana z desorbera mieszanina gazowa składająca się głównie z CO₂ i H₂O, kierowana jest do separatora z chłodnicą, w celu skroplenia większej części pary wodnej. Chłodny kondensat wodny jest w sposób ciągły zwracany do procesu. Wprowadza się go ponad strefę mycia gazu kondensatem, zlokalizowaną w górnej części desorbera. Dzięki temu obniża się temperaturę w górnej części kolumny i wstępnie obniża ilość pary wodnej w mieszaninie gazowej opuszczającej desorber.

W górnej części absorbera stosuje się strefę mycia wodnego. Głównym zadaniem tej strefy jest przemywanie spalin opuszczających kolumnę w celu obniżenia emisji amin z roztworu. Zazwyczaj proces usuwania CO₂ prowadzony jest z ujemnym bilansem wody i wymaga jej uzupełniania w celu utrzymania odpowiedniego stężenia roztworu. Świeżą wodę do procesu wprowadza się najczęściej do strefy mycia wodnego.

Omówiony opis procesu usuwania CO₂ nie obejmuje procesu wstępnego przygotowania gazu. Spaliny pochodzące z bloku węglowego zazwyczaj wymagają schładzania i odpylenia w kolumnach z natryskiem wodnym. Następnie wymagana jest redukcja stężenia SO₂ oraz NO_x zależnie od zastosowanego rodzaju i stężenia roztworu aminowego. Proces ten najczęściej realizowany jest w kolumnach absorpcyjnych, w których przepływający gaz kontaktuje się z roztworem alkalicznym [52].

Rodzaje amin

Aminami nazywa się organiczne pochodne amoniaku, zawierające jeden lub więcej fragmentów węglowodorowych (alifatyczne lub aromatyczne) połączonych z trójwartościowym atomem azotu wiązaniami pojedynczymi. Można je również opisywać, jako pochodne węglowodorów, zawierające grupę $-NR_2$, gdzie R może być podstawnikiem alkilowym (arylowym) lub atomem wodoru. Zależnie od liczby podstawników węglowych przy atomie azotu, aminy można podzielić na pierwszorzędowe RNH_2 , drugorzędowe R_2NH oraz trzeciorzędowe R_3N [53]. Aminy są stosunkowo silnymi zasadami, w roztworach wodnych łatwo mogą przyłączać proton, tworząc kationy amoniowe, w których ładunek dodatni jest na atomie azotu posiadającym cztery podstawniki.

W procesach absorpcji gazów kwaśnych stosuje się wodne roztwory szczególnego rodzaju amin, zwanych alkanoloaminami (lub hydroksyaminami, alkoholoaminami), posiadających przynajmniej jedną grupę hydroksylową. Przyjmuje się, że obecność tej grupy redukuje prężność par i zwiększa rozpuszczalność w wodzie, podczas gdy, grupa aminowa odpowiada za wymaganą w procesie absorpcji gazów kwaśnych zasadowość roztworu [42].

Szczególnym rodzajem są aminy z zawadą steryczną, są to związki z dużymi objętościowo podstawnikami w pobliżu azotu aminowego, ograniczającymi dostęp dla stosunkowo dużej cząsteczki CO₂ w porównaniu z dużo mniejszym protonem [18].

3.2. Mechanizm absorpcji chemicznej CO₂ w roztworach amin

Usuwanie CO₂ z mieszanin gazowych przy użyciu amin wykorzystuje fundamentalną różnicę we właściwościach chemicznych CO₂ i innych składników mieszaniny gazów. Dinitlenek węgla może reagować z wodą, tworząc kwas węglowy (IV), który reaguje dalej z zasadami w reakcjach wymiany protonów, tworząc nielotne jony wodorowęglanowe i potencjalnie węglanowe. Ponadto CO₂ jest w stanie reagować z aminami obecnymi w roztworze, tworząc karbaminiany. Reakcje te nadają wodnym roztworom amin ich atrakcyjną zdolność pochłaniania CO₂ i odpowiednią szybkość absorpcji.

Oddzielanie CO₂ od pozostałych gazów wchodzących w skład mieszaniny poprzez absorpcję chemiczną jest w swej istocie połączeniem procesów chemicznych i fizycznych. Gazowy CO₂ będący na granicy faz gaz–ciecz rozpuszcza się w fazie ciekłej. Powoduje to obniżenie stężenia gazowego CO₂ w pobliżu granicy faz i wtedy większa jego ilość migruje na drodze dyfuzji z rdzenia fazy gazowej. Rozpuszczony CO₂ ulega reakcji chemicznej z cząsteczką aminy, tworząc odrębny produkt. Zmniejsza to stężenie rozpuszczonego CO₂, dzięki czemu kolejne cząsteczki gazowego CO₂ przekraczają granicę faz gaz–ciecz. Powstały w reakcji chemicznej produkt może wtedy swobodnie dyfundować z granicy międzyfazowej do rdzenia fazy ciekłej. Reakcja chemiczna wiąże również cząsteczki absorbentu na granicy faz gaz–ciecz, co wspomaga dyfuzję większej liczby cząsteczek absorbentu do granicy faz z rdzenia fazy ciekłej.

Na transport dyfuzyjny wpływają właściwości absorbentu (temperatura, lepkość i warunki przepływu) oraz szybkość i zakres zachodzących reakcji chemicznych. Właściwości cieczy wpływają zatem na współczynniki dyfuzji, a reakcje chemiczne zmieniają stężenie składników roztworu, a tym samym gradient stężeń [18].

Absorpcja fizyczna

Zgodnie z charakterem rozpuszczalności gazów w cieczach, także w przypadku kontaktu gazowego CO₂ z roztworem absorpcyjnym istnieje gradient stężenia CO₂ w obu fazach. Gaz ten będzie przechodził między fazami aż do momentu, w którym osiągnięta zostanie równowaga i absorbent zostanie nasycony ditlenkiem węgla przy panujących warunkach temperatury i ciśnienia. Miarą siły napędowej dla transportu ditlenku węgla między fazą gazową a ciekłą może być różnica pomiędzy ciśnieniem cząstkowym CO₂ (stężeniem gazowego CO₂) a równowagowym ciśnieniem cząstkowym.

Równowagowe ciśnienie cząstkowe $P_{CO_2}^*$ (kPa), to takie ciśnienie cząstkowe gazowego CO₂, któremu odpowiada równowagowe stężenie CO₂ w roztworze $[CO_2]^*$ (mol/m³). Zależność pomiędzy tymi wielkościami może być opisana równaniem:

$$h_{CO_2,R} = \frac{P_{CO_2}^*}{[CO_2]^*} \quad (3.1)$$

Stała $h_{CO_2,R}$ nazywana jest stałą Henry'ego i jest zależna od układu gaz–ciecz, rodzaju absorbentu i od temperatury [54].

Czas potrzebny do osiągnięcia równowagi międzyfazowej jest kontrolowany przez szybkość, z jaką cząsteczki gazu są w stanie dyfundować przez fazę gazową i ciekłą. Należy zauważyć, że dyfuzja odnosi się do sytuacji, w której fazy nie są wymieszane. Jeżeli dochodzi do mieszania którejkolwiek z faz, czas osiągnięcia równowagi ulega znacznemu skróceniu. Dyfuzja w fazie gazowej jest na ogół dość szybka, ponieważ cząsteczki mają większą energię kinetyczną i mogą poruszać się swobodniej, niż w skondensowanej fazie ciekłej. Tak więc decydującym czynnikiem o czasie potrzebnym do osiągnięcia równowagi jest szybkość dyfuzji w fazie ciekłej. Zależy ona od objętości molekularnej dyfundujących cząsteczek oraz od temperatury i lepkości cieczy. Jest ujmowana w postaci stałej zwanej współczynnikiem dyfuzji [55]. Stała Henry'ego oraz współczynnik dyfuzji decydują o wartości współczynnika przenikania masy, który jest miarą prędkości ruchu masy pomiędzy fazami.

Absorpcja chemiczna

Podczas absorpcji chemicznej CO₂ w wodnych roztworach amin można wyróżnić kilka podstawowych reakcji. Część z nich ma charakter niemal natychmiastowy, jak równowagi protonacyjne, a część zachodzi w mierzalnej skali czasowej. Jedną z wolnych reakcji jest reakcja CO₂ z wodą, w której powstaje kwas węglowy (3.2). A także reakcje z udziałem CO₂, w których powstaje wodorowęglan (3.3) oraz kwas karbaminowy (3.8). Sprzężone z tymi powolnymi reakcjami są reakcje protonowania anionów węglanowych, (3.4) i (3.5), aminy (3.6), anionu hydroksylowego (3.7) oraz karbaminianu (3.9).

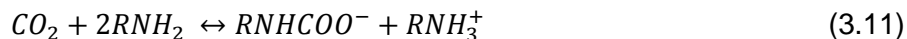


Wszystkie reakcje pomiędzy CO₂ i wodą oraz anionem hydroksylowym występują niezależnie od rodzaju zastosowanej w roztworze aminy. Przy czym reakcja (3.3) jest znacznie szybsza od (3.2), a jej szybkość rośnie ze wzrostem odczynu *pH* roztworu, czyli ze wzrostem stężenia grup OH⁻.

Aminy trzeciorzędowe i aminy z zawadą steryczną nie tworzą karbaminianu, a zatem ich jedynym wkładem do ogólnej reakcji jest reakcja przyłączenia protonu według równania (3.6). Aminy, dla których stała szybkości tej reakcji jest większa, podwyższają *pH* roztworu, co prowadzi do przyspieszenia procesu absorpcji. Sumaryczną reakcję CO₂ z aminami trzeciorzędowymi można zapisać w następującej postaci [18]:



Aminy pierwszorzędowe i niektóre z drugorzędowych dodatkowo reagują bezpośrednio z CO₂, tworząc kwas karbaminowy (3.8), który w warunkach panujących w procesie absorpcji chemicznej ze spalin, deprotonuje do karbaminianu (3.9). Przy dużych stężeniach aminy w roztworze podczas procesu absorpcji to te reakcje są dominujące. Dla amin pierwszorzędowych sumaryczna reakcja w odpowiednich warunkach to [56]:



Zgodnie z reakcją (3.11) na jedną cząsteczkę pochłoniętego CO₂ potrzebne są dwie cząsteczki aminy, ponieważ początkowo utworzony kwas karbaminowy deprotonuje przy odpowiedniej wartości *pH*, a proton ten jest odbierany przez drugą cząsteczkę aminy.

Duża szybkość tych reakcji wpływa na szybkość procesu absorpcji, jednak z drugiej strony absorbenty oparte na aminach pierwszorzędowych charakteryzują się wyższym ciepłem absorpcji *C_{abs}*, a ich pojemność absorpcyjna jest ograniczona [20]. Aminy trzeciorzędowe i aminy z zawadą steryczną nie są obciążone tą wadą. Z reakcji (3.10) wynika, że na jedną cząsteczkę CO₂ przypada po jednej cząsteczce wodorowęglanu i protonowanej aminy. Teoretycznie więc, w porównaniu z reakcją dla aminy pierwszorzędowej (3.11), można zaabsorbować dwa razy więcej CO₂. Dla tej grupy amin mniejsza jest jednak szybkość absorpcji ze względu na brak szybkiej reakcji tworzenia kwasu karbaminowego (3.8).

Ilość zaabsorbowanego CO₂ przypadająca na określoną ilość roztworu absorpcyjnego nazywa się pojemnością absorpcyjną roztworu *a*, mol_{CO₂}/dm³. Wielkość ta jest kluczowym parametrem wpływającym na efektywność procesu. Jej wzrost ogranicza zużycie energii elektrycznej na przetłaczanie roztworu między kolumnami oraz zużycie ciepła do ogrzewania roztworu w procesie desorpcji. Czynniki te mają znaczny udział w kosztach eksploatacyjnych całego procesu [18].

Z kolei szybkość absorpcji chemicznej decyduje o koniecznym czasie przebywania absorbentu w kolumnie absorpcyjnej w celu osiągnięcia określonej sprawności procesu. Wpływa zatem na wysokość absorbera, czyli na nakłady inwestycyjne instalacji [20]. W tej kwestii korzystniejsze wydaje się stosowanie amin pierwszo i drugorzędowych, reagujących z wytworzeniem karbaminianu, równanie (3.8). Popularność MEA (monoetanolaminy) w zastosowaniu do procesu absorpcji chemicznej, wynika głównie z tego, że jest jedną z najbardziej zasadowych spośród amin pierwszorzędowych, co wpływa na dużą szybkość procesu z jej wykorzystaniem.

Obecnie największe szanse na opracowanie korzystniejszych roztworów absorpcyjnych upatruje się w stosowaniu dwu lub trzyskładnikowych mieszanin amin, w celu połączenia ich zalet oraz eliminowania słabych stron. Między innymi wiele rozpatrywanych procesów opartych na aminach trzeciorzędowych lub aminach z zawadą steryczną zawiera pewną ilość „promotora”, którym jest szybko reagująca amina dodana w niższym stężeniu [18]. Przykładem takiego powiązania może być zastosowanie mieszaniny AMP (2-amino-2-metylo-1-propanolu) oraz Pz (piperazyny) [20].

3.3. Regeneracja roztworów amin – proces desorpcji

Desorpcja, czyli wydzielanie składnika gazowego z roztworu zachodzi, gdy jego ciśnienie cząstkowe, wynikające ze stężenia tego składnika w fazie ciekłej, jest większe niż ciśnienie cząstkowe na granicy faz po stronie fazy gazowej. Proces desorpcji pod pewnymi względami może być uważany za zwierciadlane odbicie procesu absorpcji jedynie, gdy ma dyfuzyjną naturę. W przypadku przekroczenia bariery ciśnienia całkowitego faza ciekła jest przesycona rozpuszczonym gazem i może w niej dojść do nukleacji pęcherzyków fazy

gazowej. Powstawanie pęcherzyków gazu w cieczy może częściowo wpływać na warunki hydrodynamiczne w fazie ciekłej i intensyfikować w ten sposób dyfuzyjny ruch masy. Zmienia się także powierzchnia wymiany masy dostępna dla mechanizmu dyfuzyjnego. W takich warunkach proces desorpcji nie może być uważany za proste odwrócenie procesu absorpcji. Przyczyną przesylenia może być mniej lub bardziej gwałtowne rozprężenie, lub przegrzanie fazy ciekłej. Dla gazów spełniających prawo Henry'ego warunek, w którym osiąga się stan przesylenia, można zapisać w postaci następującej nierówności podanej przez Zarzyckiego i in. [57]:

$$\pi(x) = \frac{\sum_i h_{i,R}(t) C'_i(x)}{P} - 1 > 0 \quad (3.12)$$

gdzie:

$\pi(x)$ – funkcja przesylenia,

$h_{i,R}(t)$ – stała Henry'ego składnika i w roztworze R w funkcji temperatury,

$C'_i(x)$ – stężenie molowe składnika i w cieczy w punkcie odległym o x od granicy faz,

P – całkowite ciśnienie fazy gazowej przy granicy faz.

Z przedstawionej nierówności wynika, że dostatecznie duża redukcja ciśnienia całkowitego nad roztworem, zawsze musi prowadzić do spełnienia warunku przesylenia w całej objętości cieczy. Podobny efekt przynosi zwiększenie temperatury, które prowadzi do zwiększenia stałych Henry'ego. Przy stałych wartościach t i P , zmiany wartości funkcji przesylenia mogą zachodzić jedynie pod wpływem zmian stężenia składników w fazie ciekłej.

Desorpcja chemiczna

Zakłada się, że odwracalne reakcje desorpcji CO₂ z roztworów amin mają przebieg bardzo szybki, niemal natychmiastowy [18,58]. Limitującym czynnikiem jest zatem szybkość przejścia CO₂ z fazy ciekłej do fazy gazowej, która zależy od warunków dyfuzji oraz równowagi fazowej. W związku z tym w desorberze stosuje się wypełnienie, by jak najbardziej rozwinąć powierzchnie kontaktu dwóch faz [18]. Natomiast celem zastosowania wyparki i układu regulacji ciśnienia fazy gazowej, jest utrzymanie odpowiedniej temperatury i ciśnienia w układzie, sprzyjających procesowi desorpcji [42].

Należy zwrócić uwagę, że proces desorpcji jest endotermiczny, zatem wymaga dostarczenia ciepła w celu utrzymania odpowiedniej temperatury absorbentu. Jak zaznaczono wcześniej, wysoka temperatura sprzyja procesowi desorpcji, z drugiej jednak strony przyspiesza degradację termiczną roztworów amin. To niekorzystne zjawisko, szerzej opisywane w literaturze dla różnych amin [59–61], powoduje, że rzadko kiedy utrzymuje się temperaturę procesu wyższą niż 150°C [42].

Nośnikiem ciepła w procesie desorpcji jest para wodna, która może być doprowadzana do układu bezpośrednio (ogrzewanie bezprzeponowe) lub co najczęściej spotykane, wytworzona w wyparce desorbera za pomocą czynnika zewnętrznego (ogrzewanie przeponowe). Para wodna odgrywa jeszcze jedną ważną rolę, powoduje mianowicie rozcieńczenie ditlenku węgla w fazie gazowej. Sprzyja to utrzymywaniu ciśnienia cząstkowego CO₂ poniżej poziomu odpowiadającemu ciśnieniu równowagowemu, a w konsekwencji i siły napędowej wymiany masy między fazami [18].

Stopień karbonizacji roztworu

Jedynym zadaniem desorbera jest regeneracja roztworu, czyli obniżenie stężenia ditlenku w fazie ciekłej, czyli inaczej mówiąc, redukcja stopnia karbonizacji α , mol_{CO₂}/mol_A.

Wielkość ta jest formą wyrażania stężenia pochłoniętego CO₂ i określa liczbę moli tego gazu zaabsorbowaną przez roztwór absorpcyjny w przeliczeniu na liczbę moli grup aminowych w roztworze. Parametr ten jest kluczowy dla oceny skuteczności absorpcji i regeneracji danego absorbentu.

Stopień karbonizacji jest wielkością, która ulega największym zmianom w kolumnie desorpcyjnej. W praktyce rzadko kiedy prowadzi się regenerację roztworu do poziomu stopnia karbonizacji niższego od 0,10 mol_{CO2}/mol_A, niezależnie od rodzaju roztworu i jego stężenia. Wynika to z tego, że uzyskanie niższych wartości α wiąże się już z niewspółmiernie dużymi do efektu nakładami ciepła [21,58]. Dlatego akceptowalne jest, że część CO₂ pozostaje w roztworze i krąży w układzie między absorberem i desorberem.

Należy zaznaczyć, że stopień karbonizacji roztworu zregenerowanego α_{AGR} , jest kluczowym parametrem decydującym o skuteczności procesu usuwania CO₂ w absorberze. Zatem konieczne jest takie ustalenie parametrów pracy desorbera, aby uzyskać najlepszy możliwy efekt separacji gazu przy najmniejszym możliwym wydatku energetycznym.

Krzywa równowagi

Interesujący pogląd na pracę desorbera daje metoda graficznego wyznaczania półek teoretycznych w praktykowanym sposobie projektowania kolumn absorpcyjnych. Rys. 3.3 przedstawia przybliżoną analizę pracy półek desorbera zasilanego roztworem MEA 17% przy ciśnieniu 265 kPa_(abs), przygotowaną przez Gagliardi i in. [62]. Zobrazowana na tym rysunku krzywa równowagi $y^*_{CO2}=f(x_{CO2})$ została wyznaczona na podstawie ekstrapolacji dostępnych danych prężności par. Linia operacyjna w procesie desorpcji zlokalizowana jest na prawo od krzywej równowagi. Została ona wyznaczona na podstawie parametrów strumienia zasilającego desorber i strumienia odbieranego z wyparki desorbera. Z położenia linii operacyjnej względem krzywej równowagi wynika, że dla tego przypadku wystarczy osiem półek teoretycznych do osiągnięcia stopnia karbonizacji w roztworze opuszczającym wyparkę na poziomie 0,14 mol_{CO2}/mol_A oraz odpowiedniego stosunku H₂O/CO₂ w fazie gazowej na szczycie kolumny. Wzajemna relacja parametrów operacyjnych względem równowagowych daje także pojęcie o wielkości siły napędowej, co jest niezwykle przydatne przy analizie procesu desorpcji prowadzonego w różnych warunkach.

Jak wiadomo, podwyższenie temperatury zwiększa równowagowe ciśnienie cząstkowe CO₂ [63,64]. Jak wynika z wykresu na rys. 3.3, przesunęła to krzywą równowagi w lewo, dzięki czemu można uzyskać niższą wartość α . Wzrost temperatury procesu można osiągnąć między innymi poprzez zwiększenie ciśnienia [42] lub zastosowanie modyfikacji procesowych [21].

Profile parametrów

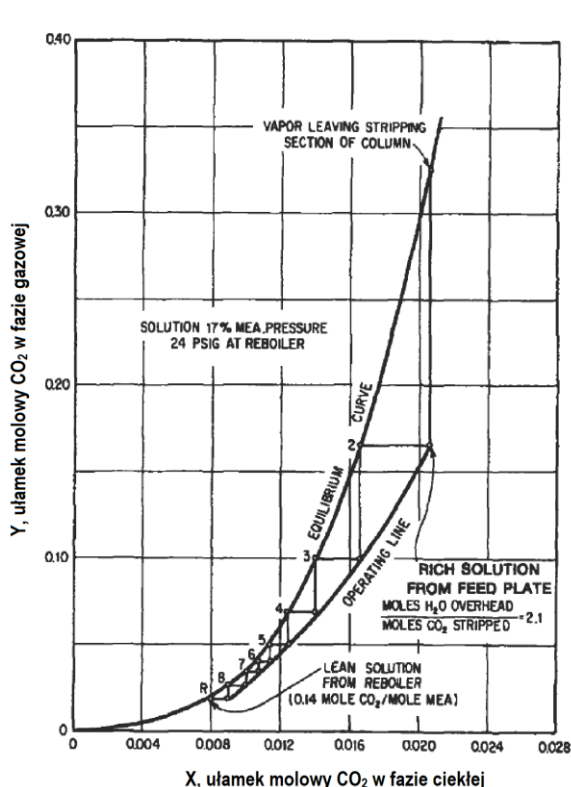
Kluczowymi parametrami w procesie desorpcji, który prowadzony jest przy stałym ciśnieniu, są temperatura oraz skład fazy gazowej i ciekłej. Istotnym elementem oceny działania desorbera, jest analiza zmiany tych parametrów wzdłuż wysokości wypełnienia. Dobrym przykładem takiej analizy pracy desorbera w klasycznym procesie chemicznej absorpcji CO₂ z wykorzystaniem roztworu MEA są wyniki przedstawione przez Sardara i Weilandta [65].

Na rys. 3.4 przedstawiono pochodzące z tej pracy wyniki symulacji numerycznych dla kolumny wypełnionej pierścieniami Palla 2", pracującej pod ciśnieniem 188 kPa_(abs). Całkowita wysokość warstwy wypełnienia wynosiła 11,3 m (37'). Zastosowany przez Sardara i Weilandta program obliczeniowy został zweryfikowany w oparciu o rzeczywiste dane z instalacji przemysłowej. Jako absorbent zastosowany był wodny roztwór MEA 20%. Podawano go do desorbera na wysokości wypełnienia 10,0 m (33'), w temperaturze 105°C (221°F), a jego

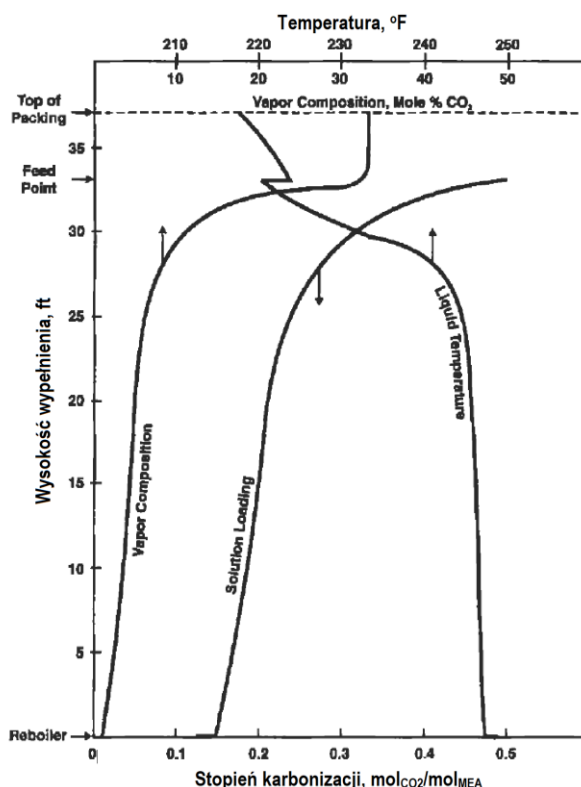
α wynosił 0,50 mol_{CO₂}/mol_A. Roztwór, spływając w dół wypełnienia, nagrzewał się początkowo szybko, osiągając na wysokości 7,0 m (23') temperaturę 116°C (240°F). W niższej części wypełnienia temperatura roztworu rosła już znacznie wolniej i na wyjściu z wyparki osiągnęła wartość 120°C (248°F). Na szczyt wypełnienia podawano kondensat zawrócony z separatora. Jego temperatura była na tyle wysoka, że temperatura w kolumnie ponad punktem dozowania była wyższa niż temperatura roztworu zasilającego. Obrazuje to lokalny spadek temperatury na wysokości 10,0 m (33').

Stopień karbonizacji roztworu gwałtownie spadał w kolumnie bezpośrednio poniżej punktu zasilania, następnie zmiana była coraz wolniejsza. Ostatecznie α roztworu zregenerowanego opuszczającego wyparkę desorbera wynosił 0,12 mol_{CO₂}/mol_A. Jak można się spodziewać, krzywe zawartości CO₂ w fazie ciekłej i fazie gazowej mają zbliżony przebieg. Powyżej punktu zasilania faza gazowa w przybliżeniu składała się w jednej trzeciej z CO₂ i w dwóch trzecich z pary wodnej [65].

Powyżej punktu zasilania w desorberach stosuje się sekcję do przemywania gazu kondensatem z separatora, w celu ograniczania strat amin wynikających z ich odparowania. Wysokość tego rodzaju sekcji zależy od lotności stosowanej aminy oraz warunków prowadzenia procesu. W przypadku gdy dozowany do desorbera roztwór ma zbyt wysoką temperaturę, w punkcie dozowania występuje intensywne pienienie się roztworu. Sekcja mycia kondensatem ma w takim wypadku za zadanie wyłapać również porywane krople aminy [42].



Rys. 3.3 Przybliżona analiza pracy półek desorbera w procesie regeneracji roztworu MEA według Gagliardi i in. [62]



Rys. 3.4 Profile kluczowych parametrów w procesie regeneracji roztworu MEA według Sardara i Weilanda [65]

Kolejnym niekorzystnym zjawiskiem towarzyszącym zbyt wysokiej temperaturze strumienia zasilającego jest generowanie pary wodnej na półce zasilającej. Jej działanie jest mniej efektywne dla regeneracji absorbentu niż pary powstającej w wyparce, ponieważ powyżej punktu zasilania nie może ona już przekazać ciepła do roztworu celem jego regeneracji. Podgrzewana jest wówczas mieszanina parowo-gazowa opuszczająca desorber,

która następnie chłodzona jest w separatorze. Wpływa to negatywnie na efektywność energetyczną całego procesu [42,66,67].

Ciepło regeneracji

W konwencjonalnych operacjach regeneracji roztworu aminowego poprzez desorpcję CO₂ ciepło jest dostarczane do desorbera za pomocą pary lub innego czynnika grzewczego, wytworzonego w wyparce. Na wielkość tego ciepła wpływają trzy podstawowe składniki [42]:

- Ciepło desorpcji Q_{des} , jest to minimalna ilość energii, którą należy dostarczyć do układu, aby rozłożyć związki utworzone w wyniku absorpcji chemicznej CO₂ w roztworze aminowym. Prowadzi to do uwolnienia części zaabsorbowanego gazu i regeneracji absorbentu. W praktyce zakłada się, że jego wartość jest równa wartości ciepła absorpcji [21].
- Ciepło ogrzania roztworu Q_{og} , jest to ciepło potrzebne do podwyższenia temperatury roztworu przebywającego w układzie desorpcyjnym. Wartość tego ciepła wyznacza się na podstawie temperatury początkowej i końcowej roztworu.
- Trzecim składnikiem jest ciepło odparowania roztworu Q_{par} . Jest to ta część ciepła wyparki, która zostaje poświęcona na odparowanie roztworu opuszczającego desorber w fazie gazowej. Lotność związków aminowych w tym przypadku jest zazwyczaj pomijalnie mała. Woda będąca składnikiem roztworu, w wyparce desorbera przechodzi do fazy gazowej, pochłaniając znaczną część dostarczonego ciepła i stając się nośnikiem ciepła dla całego układu desorpcji. Para wodna, wędrując ku górze desorbera, przekazuje swoją energię cieplną do roztworu spływającego po wypełnieniu. Zależnie od warunków panujących w górnej części desorbera, część pary pozostaje w fazie gazowej i opuszcza aparat wraz z wydzielonym strumieniem CO₂. Stosunek ilościowy pary wodnej do CO₂, nazywany jest w takim przypadku, stopniem refluksu Φ . Najczęściej podawany jest w postaci stosunku molowego lub ciśnienia cząstkowego.

Warto w tym momencie zwrócić uwagę na podejście mające na celu obniżenie energochłonności procesu, zaproponowane przez Leitesa [21]. W bardzo szczegółowej analizie kilku różnych procesów technologicznych zastosował on wybrane metody optymalizacyjne, w których funkcją celu była minimalizacja zużycia ciepła. Jednym z rozważanych przypadków był proces usuwania CO₂ z gazu syntezowego w zakładach produkujących amoniak z gazu ziemnego [21,39]. Dla rozwiązania realizowanego w klasycznej konfiguracji autor ten przedstawił sumaryczne równanie na wyznaczenie jednostkowego ciepła regeneracji roztworu absorpcyjnego. Obejmowało ono trzy wymienione wyżej składowe i miało następującą postać [68]:

$$q' = C_{abs} + \frac{C_w \Delta t}{\Delta x_{CO_2}} + r' \Phi \quad (3.13)$$

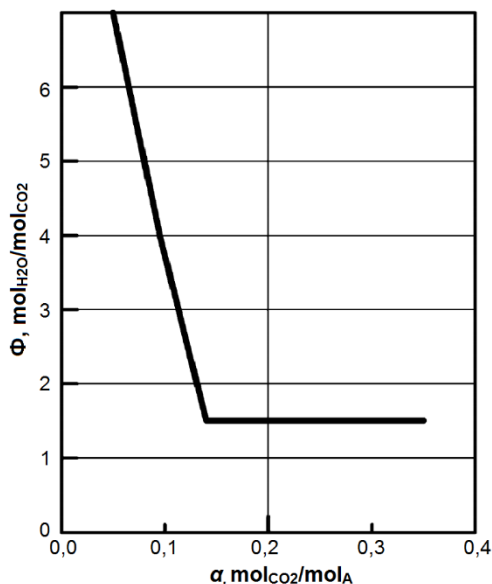
gdzie:

- q' – współczynnik zużycia ciepła do regeneracji roztworu w przeliczeniu na 1 kmol zdesorbowanego CO₂, MJ/kmol_{CO2}
- C_{abs} – molowe ciepło absorpcji CO₂ w roztworze, MJ/kmol_{CO2}
- C_w – molowe ciepło właściwe roztworu, MJ/kmol·K
- Δt – różnica temperatury roztworu na wejściu i wyjściu z desorbera (lub osłony bilansowej), °C

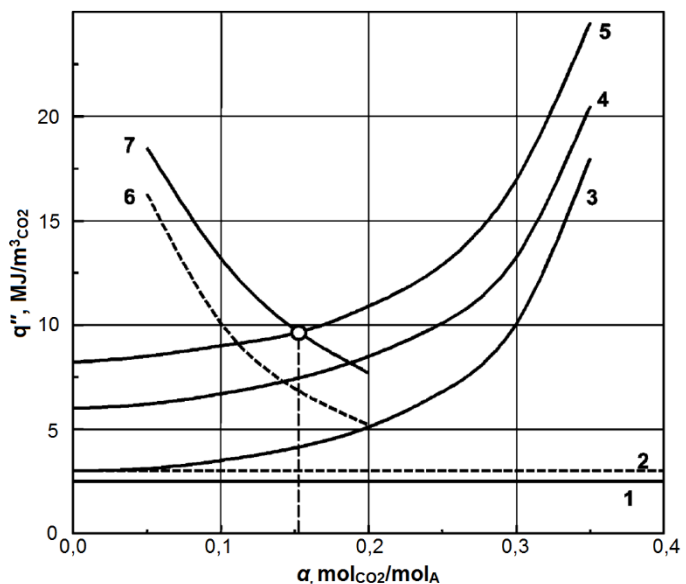
- Δx_{CO_2} – różnica stężenia CO₂ w roztworze na wlocie i wylocie z desorbera (lub osłony bilansowej), w postaci ułamka molowego, mol/mol
 r' – molowe ciepło parowania roztworu, MJ/kmol
 Φ – stopień refluksu, mol/mol

Leites zwrócił uwagę, że w procesie, gdzie krzywa równowagi i linia operacyjna mają taki przebieg jak na rys. 3.3, nie jest możliwe zbliżenie się do stanu równowagi na szczycie desorbera i jednocześnie zdesorbowanie całego gazu. Oznacza to, że należy wybrać albo równowagę na szczycie desorbera i minimalny Φ , ale niecałkowitą regenerację roztworu, albo głębszą regenerację i odejście od równowagi na szczycie desorbera, co doprowadzi do wzrostu Φ . W przeciwnym przypadku dojdzie do zetknięcia linii operacyjnej z krzywą równowagi, powstanie tzw. punktu krytycznego i zanik procesu desorpcji w którejś ze środkowych sekcji wypełnienia desorbera.

W analizowanym przykładzie rozważane było wykorzystanie roztworu MEA 15% do usuwania CO₂, przy p_{des} równym 180 kPa_(abs) oraz stopniu karbonizacji roztworu nasyconego α_{AN} wynoszącym 0,40 mol_{CO₂}/mol_A. Wyniki obliczeń potwierdzające istnienie optymalnych warunków desorpcji, odpowiadających minimalnemu zużyciu ciepła, przedstawiono na rys. 3.6. W celu optymalizacji procesu Leites zastosował metodę quasi-statyczną, polegającą na założeniu, że linia operacyjna pokrywa się z krzywą równowagi [39]. Następnie założył podział wypełnienia desorbera na niewielkie sekcje i dla każdej z nich wyznaczył minimalną ilość ciepła, jaką należałoby dostarczyć, gdyby istniała równowaga. Dla rozpatrywanego przypadku wyznaczona została zależność minimalnego $\Phi = f(\alpha)$, którą przedstawiono na rys. 3.5. Wartość minimalna stopnia refluksu jest stała, gdy α jest wysoki, ale wzrasta gwałtownie, gdy stopień karbonizacji roztworu zregenerowanego jest mniejszy niż 0,17 mol_{CO₂}/mol_A. Leites zaznaczył, że wyniki te uzyskano dla desorbera, w którym osiągnięto równowagę termodynamiczną (desorber o nieskończonej wysokości i idealnym współczynniku przenikania masy). Są one zatem odzwierciedleniem wewnętrznych właściwości termodynamicznych układu CO₂/H₂O/MEA, a nie charakterystyką aparatury [39].



Rys. 3.5 Wynik wyznaczenia Φ w funkcji α dla procesu desorpcji CO₂ z roztworu MEA 15% przy $p_{des} = 180$ kPa według metody quasi-statycznej Leitesa [21]



Rys. 3.6 Wynik wyznaczenia optymalnego zużycia ciepła regeneracji z roztworu MEA 15% przy $p_{des} = 180$ kPa w procesie desorpcji CO₂ według metody quasi-statycznej Leitesa [21]

Na rys. 3.6 przedstawiono przebieg zależności składowych równania (3.13) w funkcji stężenia CO₂ w roztworze, wyrażonego za pomocą stopnia karbonizacji roztworu zregenerowanego opuszczającego desorber. Ciepło desorpcji (linia 1) oraz ciepło odparowania wody w warunkach równowagi na szczycie desorbera (linia 2), nie zależą od zmiany α , mają zatem wartość stałą w przedstawionym zakresie.

Druga składowa równania (3.13), związana z podgrzaniem roztworu (linia 3), zależy w dużej mierze od stopnia karbonizacji roztworu zregenerowanego opuszczającego układ desorpcji α_{AGR} . Ponieważ spadek tego parametru oznacza wzrost ilości zdesorbowanego gazu, wzrost pojemność absorpcyjnej roztworu, a więc spadek jednostkowego ciepła wymaganego do podgrzania roztworu. Istotne jest także obniżenie wartości Δt , co w dużej mierze osiągnięte jest poprzez zastosowanie wymienników krzyżowych, w których strumień ciepła gorącego roztworu zregenerowanego przekazywany jest do roztworu nasyconego.

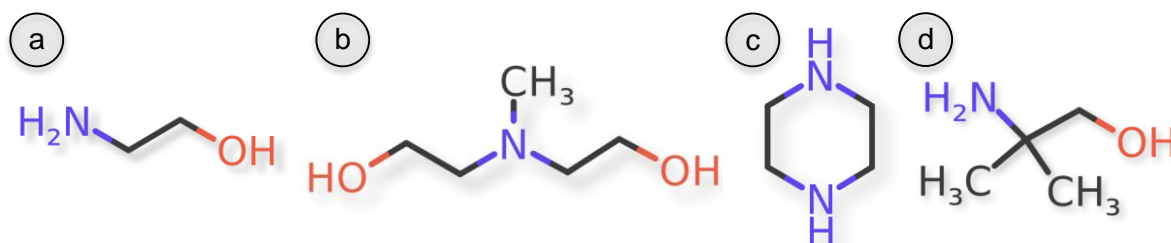
Przebieg linii 4 reprezentuje sumę wartości ciepła desorpcji (linia 1) i ciepła ogrzania roztworu (linia 3). Natomiast linia 5 przedstawia sumę wszystkich trzech składowych równania (3.13). Zgodnie z wynikiem analizy quasi-statycznej, dla α o wartości mniejszej niż 0,20 mol_{CO2}/mol_A, w rozpatrywanym przypadku występuje ograniczenie w postaci punktu krytycznego desorbera i ze spadkiem α wzrasta zapotrzebowanie na ciepło regeneracji po jego przekroczeniu (linia 6). Po uwzględnieniu ciepła desorpcji sumaryczne ciepło regeneracji roztworu dla niższych wartości α prezentuje linia 7.

Wyznaczona z analizy Leitesa wartość α , do której należy prowadzić regenerację roztworu, aby osiągnąć minimalne zużycie ciepła, wynosi około 0,15 mol_{CO2}/mol_A. Odpowiada to w tym przypadku wartości q wynoszącej nieco poniżej 5,24 MJ/kg_{CO2} (10 MJ/m³_{CO2}).

Leites zwraca uwagę, że gdy potrzebne jest dokładne oczyszczenie gazu, może być konieczna regeneracja roztworu do niższego α , niż wynika to z analizy optymalizacyjnej. Przy zastosowaniu klasycznego procesu (rys. 3.2) wymagałoby to zwiększenia zużycia ciepła. Jednak można tego uniknąć, stosując zaawansowane konfiguracje procesowe oraz zmodyfikowane aparaty i urządzenia. Pozwala to zminimalizować drugi i trzeci człon równania (3.13), co prowadzi do obniżenia energochłonności całego procesu.

3.4. Aminowe roztwory absorpcyjne

Należy zwrócić uwagę, że każda składowa równania (3.13) zależy od właściwości zastosowanego roztworu absorpcyjnego. Zatem wykorzystywanie nowych roztworów absorpcyjnych o korzystniejszych cechach, jest drugim ważnym kierunkiem obniżenia zużycia ciepła w procesie usuwania CO₂ za pomocą absorpcji chemicznej w roztworach amin.



Rys. 3.7 Wzory strukturalne wybranych amin
(a – MEA, b – MDEA, c – Piperazyna, d – AMP)

Najważniejszymi cechami roztworu, w odniesieniu do energochłonności procesu, są ciepło absorpcji oraz pojemność absorpcyjna zastosowanego absorbentu. Jednak z punktu widzenia nakładów inwestycyjnych na realizację całego procesu, szybkość absorpcji CO₂ dla danego roztworu jest równie ważna. Przy doborze absorbentów do zastosowań wielkoskalowych należy brać także pod uwagę pozostałe cechy wpływające na koszty

eksploatacyjne takie jak, niska lotność, odporność na degradację oraz tworzenie korozyjnego środowiska [20,69]. W przypadku potrzeby dalszego zastosowania pozyskanego CO₂ niezwykle ważna jest selektywność względem pozyskiwanego składnika, która zapewnia wysoką czystość wydzielonego ditlenku węgla [7].

W dalszej części opracowania przedstawiono wybrane absorbenty aminowe rozpatrywane pod kątem zastosowania w rozwiązaniach przemysłowych. W tab. 3.1 przedstawiono ważniejsze z punktu widzenia procesu absorpcyjnego parametry wybranych roztworów amin.

MEA – Monoetanolamina

Najczęściej stosowanym dotychczas roztworem do oddzielania składników kwaśnych z mieszanin gazowych poprzez absorpcję chemiczną był roztwór MEA (rys. 3.7a). Zastosowanie inhibitorów korozji umożliwiło zwiększenie stężenia roztworu z 15% do 30%, dzięki czemu obniżono energochłonność procesu. Chociaż MEA sama w sobie nie jest uważana za szczególnie korozyjną, to produkty jej reakcji ze składnikami oczyszczanego gazu wykazują takie właściwości. Ze względu na to, dalsze podwyższanie stężenia roztworu nie przynosi poprawy efektywności ekonomicznej procesu. Sporą wadą są także procesy degradacji termicznej, które znacznie przyspieszają przy temperaturze powyżej 130°C. W kontakcie z utleniaczami takimi jak COS, CS₂, SO₂, SO₃ oraz O₂ roztwór MEA ulega degradacji chemicznej. Wysoka lotność tej aminy powoduje potrzebę stosowania układów jej wymywania z gazów opuszczających proces. Popularność MEA wzięła się z jej wysokiej reaktywności oraz niskiej ceny. Sporym ułatwieniem jest także stosunkowo łatwy i opanowany technologicznie sposób oczyszczania roztworu z produktów degradacji aminy, w procesie tzw. reclaimingu [15,20].

Jak wspomniano wcześniej, roztwór MEA o stężeniu 30% z odpowiednimi dodatkami jest oferowany obecnie przez firmę Fluor Daniel do zastosowań przemysłowych w ramach technologii Econamine FG plus [70].

MDEA – N-metylodietanolamina

Drugą aminą, najczęściej stosowaną w procesach absorpcyjnego oczyszczania gazów, jest MDEA (rys. 3.7b). Roztwór z jej zastosowaniem odznacza się mniejszą korozyjnością, dzięki czemu można stosować absorbent o wyższym stężeniu, zwykle 20 – 50%. Dodatkowo, dzięki większej pojemności sorpcyjnej, jako amina trzeciorzędowa charakteryzuje się niższym zużyciem ciepła do regeneracji [71]. MDEA cechuje się także niższą lotnością, co pozwala ograniczyć nakłady inwestycyjne związane z niepożądaną emisją i stratami amin w strumieniach gazowych opuszczających proces. Niestety, czysta MDEA, tak jak i inne aminy trzeciorzędowe, nie tworzy karbaminianu w bezpośredniej reakcji z CO₂ według równania (3.8). Zatem szybkość procesu absorpcji jest istotnie mniejsza niż w przypadku MEA. Ponadto, proces wykorzystujący MDEA przeznaczony był głównie do selektywnego usuwania H₂S. W zastosowaniach do wychwytu CO₂ był wykorzystywany jedynie w przypadku zgrubnego oczyszczania gazu. Dlatego też zaczęto stosować mieszaniny MDEA z innymi aminami, zwanymi aktywatorami. W literaturze absorbenty takie występują pod nazwą aMDEA (aktywowana MDEA) [72].

Dodatek MEA do roztworu wodnego MDEA poprawia pojemność absorpcyjną roztworu. Wykazano, że MEA znacząco przyspiesza i pogłębia regenerację MDEA. Stosuje się również mieszanki MEA/MDEA gdzie MEA nie występuje jako dodatek, a jako składnik równorzędny. MDEA może być również stosowana z innymi aktywatorami, takimi jak

piperazyna, dla polepszenia właściwości sorpcyjnych [72,73]. Takie rozwiązanie zostało opatentowane przez firmę BASF w 1982 roku [74]. Jednak wykorzystywane było głównie do usuwania CO₂ z gazów procesowych pod ciśnieniem.

Firma BASF posiada w ofercie całą serię absorbentów pod nazwą OASE, dedykowanych do oczyszczania gazów przemysłowych różnego pochodzenia. Spośród nich, roztwór „OASE blue”, który został opracowany z przeznaczeniem do zastosowania w procesie usuwania CO₂ ze spalin kotłowych. Skład tego roztworu jest zastrzeżony, wiadomo jedynie, że podstawowymi składnikami są aminy [48].

Pz – Piperazyna

Piperazyna, będąca diamina, posiada dwie grupy aminowe, dlatego też jest najbardziej reaktywna spośród wszystkich amin (rys. 3.7c). Dzięki temu jest dobrym aktywatorem dla reakcji następczych. Reakcja CO₂ z piperazyną następuje natychmiastowo, jak tylko gaz rozpuści się w roztworze. Obie grupy aminowe mogą łączyć się z ditlenkiem węgla, co zwiększa pojemność absorpcyjną tej aminy. Można powiedzieć, że łączy w sobie zalety amin pierwszo i trzeciorzędowych. Większość dotychczasowych badań z wykorzystaniem tej aminy dotyczy przypadków, gdzie Pz stosowana była jako dodatek do roztworu o niskim stężeniu. Przemawiała za tym jej podstawowa wada, jaką jest niska rozpuszczalność w wodzie. Jej stężenie w temperaturze 20°C nie przekracza 14% [75].

Grupa naukowców pod kierownictwem G.T. Rochelle'a z Uniwersytetu w Teksasie, prowadzi od ponad 15 lat badania, w których przedstawia zalety stosowania piperazyny jako samodzielnego składnika roztworu absorpcyjnego. Najbardziej obiecujące wyniki przedstawiane w literaturze dotyczą roztworu 8m Pz (8 mol piperazyny na kg wody, czyli 41% wagowych). Rochelle i jego współpracownicy wykazali, że roztwór 8m Pz ma o około 75% większą pojemność absorpcyjną, a szybkość absorpcji CO₂ 2 – 3 razy większą w porównaniu do roztworu MEA 30%. Przy podobnej lotności, Pz charakteryzuje się pomijalnie małą degradacją termiczną aż do temperatury 150°C, co pozwala prowadzić proces desorpcji pod wyższym ciśnieniem (6 – 8 bar) niż w przypadku roztworu MEA 30%. Swoje badania poparli wynikami z długotrwałych testów pilotowych na własnej instalacji badawczej. Wykazali także, że w celu wyeliminowania wytrącania się osadu piperazyny w temperaturze 20°C, wystarczające jest utrzymanie odpowiedniego stopnia karbonizacji roztworu [76–78]. Zespół Rochelle'a oferuje obecnie do zastosowań komercyjnych proces PZAS (ang. *Piperazine Advanced Stripper*), wykorzystujący piperazynę wraz z pewnymi modyfikacjami w obszarze ciśnieniowego desorbera.

AMP – 2-amino-2-metylo-1-propanol

Jedne z bardziej obiecujących roztworów absorpcyjnych posiadają w swym składzie AMP. Ta pierwszorzędowa amina z zawadą steryczną (rys. 3.7d) charakteryzuje się wysoką pojemnością absorpcyjną, niższym ciepłem absorpcji oraz lepszą niż MEA odpornością na degradację termiczną i chemiczną.

Niestety szybkość absorpcji z udziałem tej aminy jest niższa niż w przypadku MEA, jednak wyższa niż dla MDEA [79]. W przypadku jej zastosowania kolumna absorpcyjna musi być znacznie wyższa niż w przypadku roztworu MEA o tym samym stężeniu [79,80]. Podobnie jak w przypadku MDEA, stosuje się rozwiązanie w postaci aktywowania roztworu AMP aminami przyśpieszającymi proces absorpcji.

W roku 2000 opublikowany został patent o numerze US6036931 [81], zgłoszony przez firmy Kansai Electric Power oraz Mitsubishi Heavy Industries. Patent obejmował swoim

zakresem stosowanie w procesie usuwania CO₂ ze spalin absorbentów składających się z dwuskładnikowych mieszanin amin z zawadą steryczną i amin pełniących funkcję aktywatora. Pośród objętych ochroną patentową mieszanin znalazły się dwuskładnikowe roztwory AMP i Pz.

W ramach zakończonego w 2012 roku projektu CESAR (ang. *CO₂ Enhanced Separation and Recovery*), przeprowadzono szereg badań pilotowych w instalacji badawczej (o wydajności 1 Mg_{CO₂}/h) zlokalizowanej w elektrowni Esbjerg w Danii. Spośród uzyskanych wyników szczególną wagę przywiązuje się do rezultatów uzyskanych podczas testowania roztworu o nazwie Cesar 1 składającego się z AMP i Pz [82]. Były one na tyle interesujące, że postuluje się, aby w odniesieniu do absorpcji chemicznej CO₂ ze spalin, ustalić nowy układ odniesienia oparty właśnie na roztworze AMP/Pz [70].

Tab. 3.1 Kluczowe właściwości wybranych roztworów amin [79]

Lp.	Roztwór	MEA 30%	AMP 30%	MDEA 30%	AMP/Pz 15/15%	MDEA/Pz 15/15%
1	2	3	4	5	6	7
1.	Stała szybkości reakcji, 1/s	4,6	3,3	1,3	5,1	5,1
2.	Molowe ciepło absorpcji, kJ/mol _{CO₂}	80 – 85	50 – 90	45 – 60	60 – 90	60 – 80
3.	Różnica między stopniem karbonizacji roztworu nasyconego i zregenerowanego, mol _{CO₂} /mol _A	0,25	0,5	0,2	0,4	0,35
4.	Termiczna degradacja, %wag./ tydzień	5,3	0	1,7	0 + 0,25	1,7 + 0,25

3.5. Przegląd konfiguracji procesowych

Wzrost cen uprawnień do emisji CO₂ wpływa na efektywność ekonomiczną instalacji wychwytu na tyle, że zastosowanie zaawansowanych konfiguracji procesowych może okazać się opłacalne, mimo dodatkowych nakładów inwestycyjnych. Na podstawie zebranych własnych doświadczeń Leites przedstawił inspirujące podejście do modyfikacji procesu usuwania CO₂ dla wielu aktualnie zajmujących się tym zagadnieniem naukowców [21]. W ramach postępowania optymalizacyjnego zwrócił uwagę, że istnieje dobrze znany konflikt pomiędzy dążeniem do zmniejszenia zużycia energii (czyli zmniejszenia siły napędowej) a przeciwnym dążeniem do zwiększenia siły napędowej w celu zwiększenia szybkości procesu, a tym samym zmniejszenia nakładów inwestycyjnych. Równowaga pomiędzy tymi dwoma efektami daje optimum ekonomiczne.

W myśl tej zasady Leites przedstawił efekt ujednoczenia modułu napędowego wymiany masy na wysokości absorbera poprzez zastosowanie rozdzielonych strumieni roztworu zregenerowanego (rys. 3.9). W odniesieniu do procesu desorpcji zaproponował przeponowe dogrzewanie desorbera (rys. 3.12). Wykazał, że reakcja endotermiczna powinna być rozpoczynana w niskiej temperaturze, a następnie temperatura powinna być stopniowo zwiększana. W ten sposób siła napędowa wyrównuje się na całej wysokości kolumny. Leites zwrócił uwagę, że początkowe ciepło może być dostarczone jako niedrogie ciepło niskotemperaturowe, podczas gdy droższe ciepło wysokotemperaturowe jest potrzebne tylko na końcu, aby doprowadzić reakcję do pożądanego stadium.

3.5.1. Konfiguracje procesowe układu absorpcji

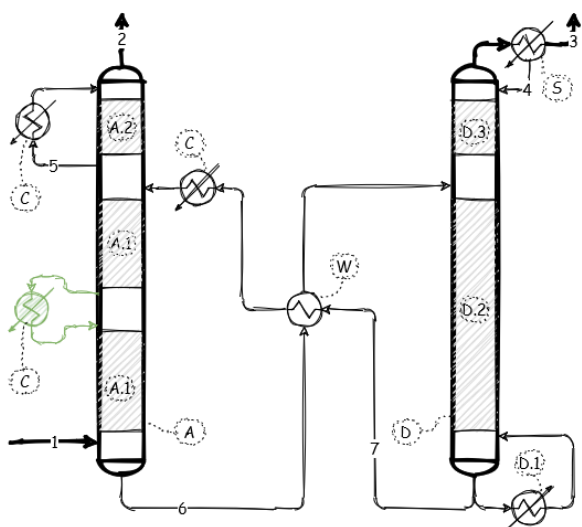
Kolumna absorpcyjna pod względem inwestycyjnym jest najdroższym urządzeniem w procesie usuwania CO₂. Zatem wiele zabiegów było skierowanych na optymalizację konstrukcyjną i technologiczną tej części procesu. W dalszej części pracy przedstawiono

wybrane modyfikacje procesowe, które koncentrują się na optymalizacji siły napędowej absorpcji, w celu zwiększenia stopnia karbonizacji roztworu nasyconego. Prowadzi to do obniżenia drugiej składowej równania (3.13), pośrednio także do zmniejszenia natężenia przepływu roztworu, zmniejszenia wysokości absorbera oraz efektywnego wykorzystania roztworu zregenerowanego.

Chłodzenie międzystopniowe absorbera (*ICA – Intercooled Absorber*)

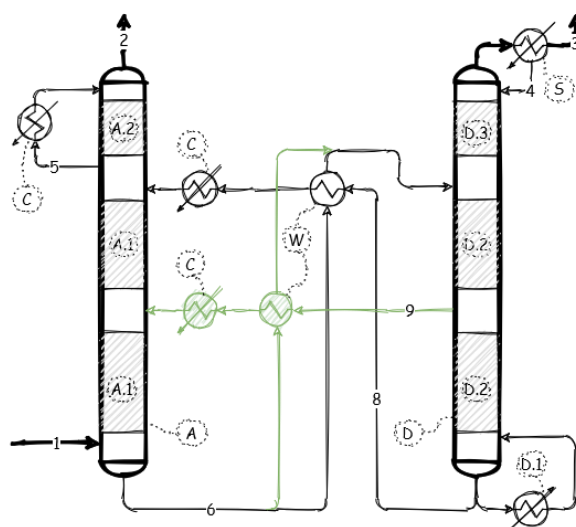
Modyfikacja ta polega na tym, że pobierana jest część strumienia roztworu z absorbera, schładzana i zwracana do kolumny. Rozwiązanie to było ujęte w patencie US4184855 zgłoszonym w 1980 roku, z przeznaczeniem do stosowania w procesie wychwytu CO₂ z użyciem amin. Przedstawiony na rys. 3.8 układ umożliwia zmianę termodynamicznej równowagi gaz-ciecz i w konsekwencji prowadzi do zwiększenia stopnia karbonizacji roztworu nasyconego opuszczającego absorber. Pozwala to na ograniczenie napływu roztworu do absorbera przy zachowaniu wymaganej sprawności procesu wychwytu CO₂, co prowadzi do zmniejszenia zapotrzebowania na ciepło do regeneracji procesu [52,83].

W tym przypadku obniżenie temperatury prowadzi jednocześnie do wzrostu siły napędowej i spadku kinetyki. Zależnie od zastosowanego absorbentu, może być więc potrzebny różny czas potrzebny do osiągnięcia równowagi. Dlatego niezwykle ważne jest odpowiednie dobranie, w odniesieniu do zastosowanego absorbentu położenia punktu poboru i zawrotu schłodzonego strumienia, wartości temperatury oraz stopnia podziału strumienia. Uważa się, że modyfikacja ta jest szczególnie skuteczna w przypadku absorbentów o niskiej kinetyce procesu, takich jak aminy trzeciorzędowe oraz absorbenty charakteryzujące się wysokim ciepłem absorpcji [18,84].



Rys. 3.8 Schemat ideowy procesu z chłodzeniem międzystopniowym absorbera – ICA

(A – absorber, A.1 – wypełnienie absorbera, A.2 – strefa mycia wodnego, C – chłodnica, D – desorber, D.1 – wyparka desorbera, D.2 – wypełnienie desorbera, D.3 – strefa mycia kondensatem, S – separator kondensatu z chłodnicą, W – krzyżowy wymiennik ciepła, 1 – spaliny, 2 – spaliny oczyszczone, 3 – ditlenek węgla, 4 – kondensat, 5 – woda, 6 – roztwór nasycony, 7 – roztwór zregenerowany, 8 – roztwór głęboko zregenerowany, 9 – roztwór średnio zregenerowany)



Rys. 3.9 Schemat ideowy procesu z rozdzielonymi strumieniami – SF

Rozdzielone strumienie (*SF – Split flow*)

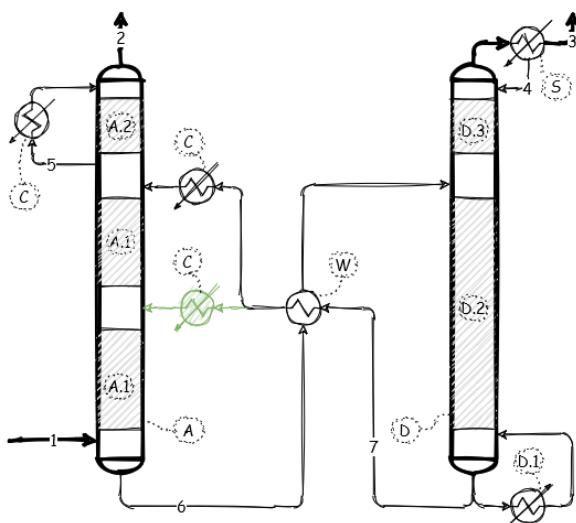
Modyfikacja ta polega na pobieraniu z desorbera dwóch (rys. 3.9) lub więcej strumieni roztworu o różnym stopniu karbonizacji. Strumień o najwyższym α kierowany jest do dolnej części absorbera, gdzie kontaktuje się z gazem o wysokim stężeniu (ciśnieniu cząstkowym) składnika kwaśnego. Na tym etapie większość gazu kwaśnego jest wychwytywana w górnej

części absorbera, strumień aminy o najniższym α oczyszcza gaz z pozostałości CO₂, którego ciśnienie cząstkowe jest już niewielkie. Metoda tego typu ma na celu zwiększenie siły napędowej absorpcji w górnej części absorbera. Tylko część ciekłego absorbentu jest głęboko regenerowana i zapewnia siłę napędową niezbędną do osiągnięcia wymaganej czystości gazu opuszczającego absorber bez zwiększania strumienia ciepła w wyparce desorbera.

Rozwiązanie to zaproponował Shoeld w 1934 (patent US1971798) do usuwania H₂S z gazu ziemnego pod wysokim ciśnieniem [85]. Nadaje się ono także do usuwania CO₂ z gazów odlotowych [39,52]. Przy czym uważa się, że jest bardziej przydatne w przypadku absorbentów o niskiej szybkości reakcji, takich jak aminy trzeciorzędowe, niż w przypadku MEA [84]. W bardziej zaawansowanym układzie rozdzielonych strumieni zakłada się, że strumienie roztworu nasyconego wprowadzane są do desorbera na różnych wysokościach, co prowadzi także do dodatkowego obniżenia zapotrzebowania na ciepło do regeneracji roztworu [86].

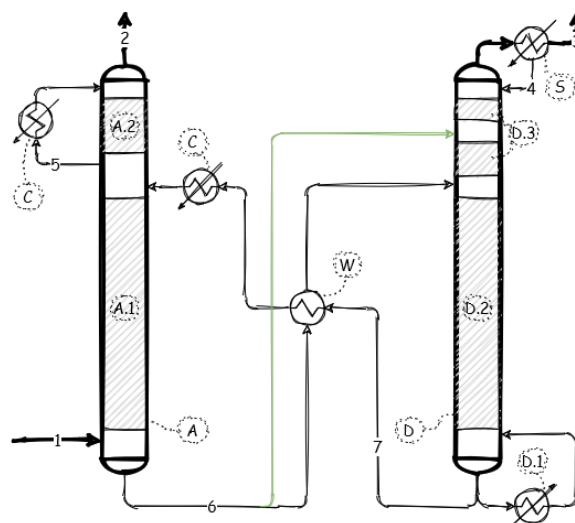
Wielopunktowe zasilanie absorbera (MAF – Multi Absorber Feed)

Pewną uproszczoną modyfikacją metody rozdzielonych strumieni jest wielopunktowe dozowanie roztworu zregenerowanego na różnych wysokościach absorbera. Modyfikacja ta przynosi mniejszy efekt, jednak wymaga znacznie mniejszych nakładów inwestycyjnych, ze względu na to, że nie obejmuje ingerencji w proces desorpcji [87–89]. Wprowadzane do środkowej części absorbera strumienie są chłodzone, dzięki czemu rozwiązanie to posiada także zalety chłodzenia międzystopniowego absorbera. Układ dwupunktowego zasilania absorbera (ang. DAF – Double Absorber Feed) przedstawiono na rys. 3.10.



Rys. 3.10 Schemat idealny procesu z dwupunktowym zasilaniem absorbera – DAF

(A – absorber, A.1 – wypełnienie absorbera, A.2 – strefa mycia wodnego, C – chłodnica, D – desorber, D.1 – wyparka desorbera, D.2 – wypełnienie desorbera, D.3 – strefa mycia kondensatem, S – separator kondensatu z chłodnicą, W – krzyżowy wymiennik ciepła, 1 – spaliny, 2 – spaliny oczyszczone, 3 – ditiłek węgla, 4 – kondensat, 5 – woda, 6 – roztwór nasycony, 7 – roztwór zregenerowany)



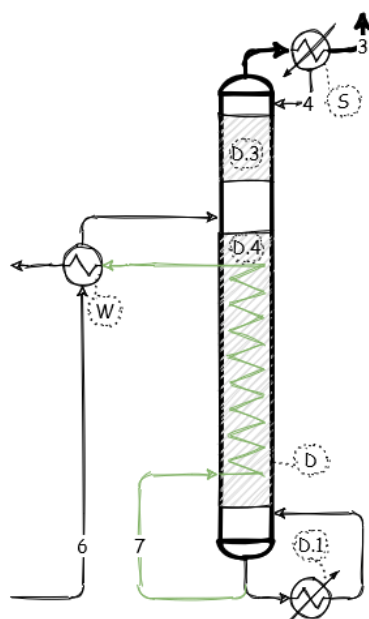
Rys. 3.11 Schemat idealny procesu z podawaniem zimnego strumienia do desorbera – CSS

3.5.2. Konfiguracje procesowe układu desorpcji

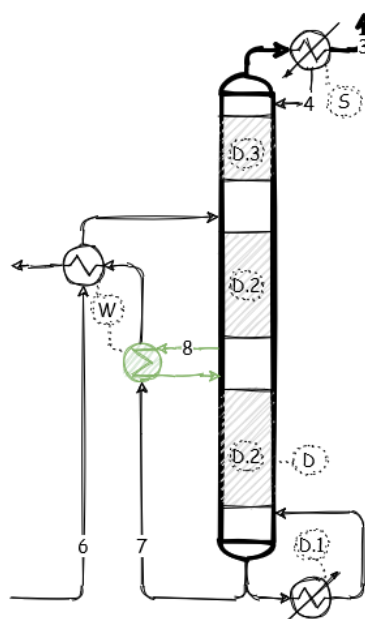
Układ regeneracji roztworu pochłania przeważającą część energii potrzebnej do realizacji procesu usuwania CO₂ ze spalin. Większość modyfikacji w tym obszarze ma na celu zredukowanie ciepła odpadowego z procesu, a także jak najbardziej efektywne wykorzystanie ciepła zawartego w strumieniach procesowych. W konsekwencji uzyskuje się obniżenie zużycia ciepła poprzez zmniejszenie drugiej i trzeciej składowej równania (3.13).

Rozdzielanie zimnego strumienia podawanego do desorbera (*CSS – Cold Solvent Split*)

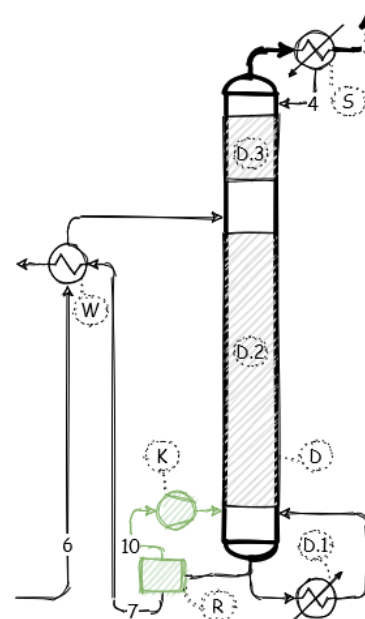
Modyfikacja ta polega na wydzieleniu do 20% ilości roztworu z jego głównego strumienia. Oddzielony strumień, bez podgrzewania, jest podawany do górnej części desorbera, rys. 3.11. Pozostała część roztworu nasyconego, po ogrzaniu w wymienniku krzyżowym, podawana jest w pewnej odpowiedniej odległości poniżej. Im wyższa jest temperatura tego strumienia, tym na niższej wysokości desorbera się go wprowadza. Dzięki takiemu zabiegowi uzyskuje się korzystniejszy profil temperatury w desorberze. Niższa temperatura na szczycie obniża stopień refluxu i zmniejsza ilość wody chłodzącej potrzebnej do wydzielenia kondensatu w separatorze. Dodatkowo, poprzez wyrównanie przepływów strumieni roztworu nasyconego i zregenerowanego, poprawia się skuteczność wymiany ciepła w wymienniku krzyżowym. Rozwiązanie to jest stosunkowo łatwe do zaimplementowania i często jest łączone z innymi modyfikacjami układu desorpcji [90–93].



Rys. 3.12 Schemat ideowy desorbera z integracją termiczną – HIS



Rys. 3.13 Schemat ideowy desorpcji z ogrzewaniem międzystopniowym – SI



Rys. 3.14 Schemat ideowy desorpcji z układem rozprężania strumienia zregenerowanego – LVC

(D – desorber, D.1 – wyparka desorbera, D.2 – wypełnienie desorbera, D.3 – strefa mycia kondensatem, D.4 – wypełnienie desorbera z rekuperatorem ciepła, K – sprężarka, R – rozprężacz, S – separator kondensatu z chłodnicą, W – krzyżowy wymiennik ciepła, 3 – dłutek węglowy, 4 – kondensat, 6 – roztwór nasycony, 7 – roztwór zregenerowany, 8 – roztwór średnio zregenerowany, 10 – rozprężona mieszanina parowo-gazowa)

Integracja termiczna desorbera (*HIS – Heat Integrated Stripper*)

W typowym desorberze może występować zbyt duża siła napędowa w wyparce oraz na szczycie kolumny (rys. 3.4). Według Leitesa optymalizacja procesu desorpcji powinna polegać między innymi, na wyrównywaniu siły napędowej na całej wysokości wypełnienia desorbera. Już w 2003 zaproponował on rozwiązanie w postaci desorbera zintegrowanego termicznie [21].

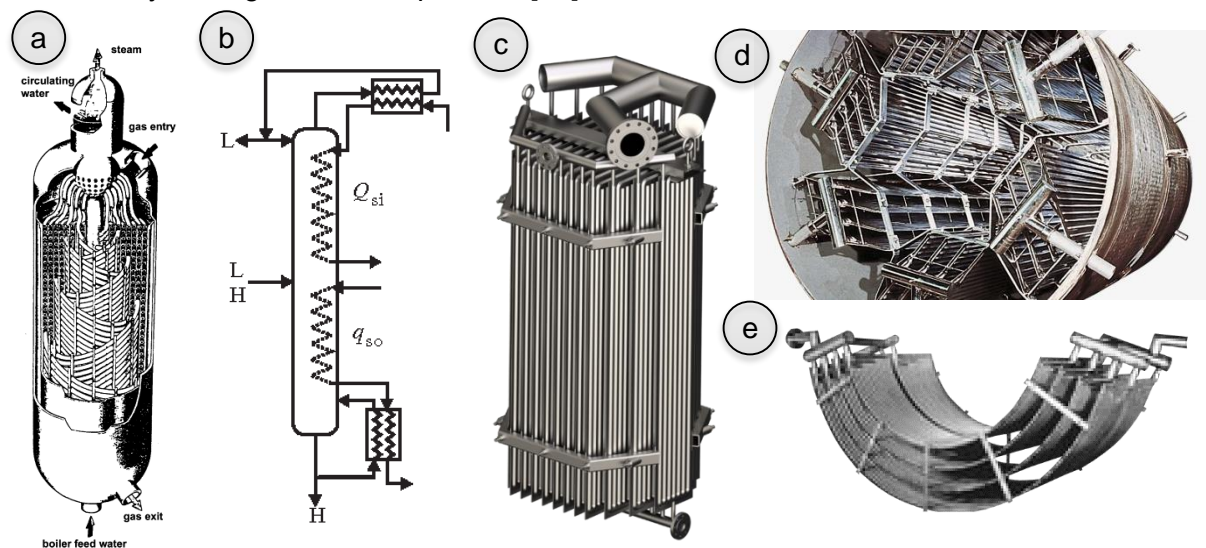
W najprostszej konfiguracji procesu usuwania CO₂ (rys. 3.2) cały strumień ciepła z roztworu zregenerowanego przekazywany jest zazwyczaj w wymienniku krzyżowym do roztworu nasyconego. Prowadzi to do wysokiej temperatury tego strumienia i przyczynia się do odparowania części roztworu tuż po wprowadzeniu go do desorbera, co przynosi wysoką wartość stopnia refluxu [67].

W przypadku zastosowania desorbera z integracją termiczną, ciepło roztworu zregenerowanego przekazywane jest przeponowo w wymienniku do roztworu nasyconego

wewnątrz desorbera, co prowadzi do optymalnego wykorzystania ciepła w całej kolumnie. Odparowana z roztworu woda jest nośnikiem ciepła dla roztworu nasyconego znajdującego się w wyższych sekcjach desorbera, a stopień refluxu mieszaniny parowo-gazowej opuszczającej desorber, jest mniejszy (trzeci człon równania (3.13)). Powoduje to dodatkowo mniejsze zapotrzebowanie na chłodzenie wychwyconego gazu w separatorze. Efektywne wykorzystanie ciepła dostarczonego do układu desorpcyjnego przyczynia się do zwiększenia ilości zdesorbowanego CO₂. Dzięki temu mniejszy jest stopień karbonizacji roztworu opuszczającego desorber (drugi człon równania (3.13)).

Rozwiązanie to wymaga zaimplementowania przeponowego wymiennika ciepła wewnątrz wypełnienia desorbera, który pełni funkcję rekuperatora ciepła. Źródłem ciepła jest najczęściej strumień roztworu zregenerowanego opuszczającego desorber. Zależnie od warunków prowadzenia procesu, jeśli integracja ciepła jest intensywna, nie ma potrzeby stosowania już dodatkowych wymienników. W przypadku częściowej integracji termicznej końcową wymianę ciepła prowadzi się w wymienniku krzyżowym jak w układzie klasycznym, tyle że w mniejszym stopniu (rys. 3.12).

Wstępne badania symulacyjne wykazały, że dzięki tej modyfikacji można zmniejszyć całkowite zapotrzebowanie na energię o 17% w porównaniu z klasycznym procesem [86]. Możliwe jest także wykorzystanie zewnętrznych, odpadowych źródeł ciepła, co dodatkowo może obniżyć energochłonność procesu [66].



Rys. 3.15 Wybrane rozwiązania przemysłowe zastosowania integracji termicznej w procesach dwufazowych

(a – Reaktor izotermiczny Linde do konwersji CO [21], b – Schemat diabatyycznej kolumny destylacyjnej [94], c, d, e – Zastosowanie technologii Platecoil firmy Tranter w różnych aplikacjach [95])

Nie są jeszcze dostępne rozwiązania konstrukcyjne umożliwiające zaimplementowanie takiego układu w praktyce przemysłowej na wielką skalę [18,84]. Choć znane są w przemyśle rozwiązania, w których z procesu zachodzącego między gazem i cieczą, należy dostarczać lub odbierać znaczne ilości ciepła, by zapewnić właściwe warunki procesowe (rys. 3.15). Jako przykład Leites podał przemysłowy reaktor izotermiczny Linde do konwersji CO za pomocą pary, z usuwaniem ciepła reakcji z reaktora [21]. W zastosowaniach przemysłowych procesu rektyfikacji znane są tzw. diabatyyczne kolumny destylacyjne, w których na wypełnieniu półkowym zainstalowane są rekuperatory do odbioru lub doprowadzania ciepła [94,96,97]. Firma Tranter z kolei, od lat oferuje gotowe rozwiązania wewnętrznych wymienników ciepła pod nazwą „Platecoil”. Wykorzystywane są one do różnego rodzaju zastosowań, między innymi do zbiorników z mieszaniem i reaktorów [95].

W odniesieniu do procesu wychwytu ditlenku węgla integracja termiczna desorbera została zaimplementowana w Instalacji Pilotowej należącej do Grupy TAURON (rys. 2.1, rys. 4.1). Wyniki eksperymentalne pozyskane w testach realizowanych z wykorzystaniem tej instalacji, są przedmiotem analizy prezentowanej w niniejszej pracy. Według wydanej w 2016 książki, pod redakcją Feron, uznanego eksperta w zakresie technologii CCS, ta forma modyfikacji nie została wcześniej przetestowana w skali pilotowej w kontekście usuwania CO₂ ze spalin, a była jedynie rozpatrywana teoretycznie w badaniach modelowych [18].

Koncepcja konstrukcyjnego wbudowania rekuperatorów w desorber powstała w IChPW we współpracy z Panem dr. inż. Zbigniewem Budnerem z Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej w ramach realizowanego zadania badawczego [98]. Szczególne warianty tego rozwiązania w postaci wniosków patentowych zostały zgłoszone do Urzędu Patentowego RP i w roku 2018 doczekały się przyznania ochrony udzielonej pod numerami PL 230638B1 [99], PL 230640B1 [100] oraz 230641B1 [101].

Ogrzewanie międzystopniowe desorbera (*SI – Stripper Interheating*)

Zbliżonym rozwiązaniem do modyfikacji HIS jest zastosowanie zewnętrznego wymiennika do ogrzewania desorbera. W tej konfiguracji strumień średnio zregenerowanego absorbentu jest ogrzewany w zewnętrznym wymienniku ciepła. Roztwór pobierany jest z jednej lub kilku środkowych sekcji desorbera i po podgrzaniu jest do niego zawracany, tuż poniżej punktu poboru. Jako czynnik grzewczy najczęściej wykorzystuje się zregenerowany roztwór absorpcyjny pobierany z dolnej części desorbera (rys. 3.13) [50,91,102]. W tym przypadku także przewiduje się stosowanie innych źródeł ciepła takich jak kondensaty parowe z wyparki, gorące spaliny przed skierowaniem do absorbera lub źródła niskotemperaturowego ciepła spoza procesu [52,84,103].

Rozwiązanie tego typu w kilku wariantach zostało przedstawione w 2005 roku przez Iijime z firmy MHI w patencie EP1736231 [104] i prawdopodobnie jest zastosowane w pełnoskalowej instalacji do wychwytu CO₂ w projekcie Petra Nova [18]. W literaturze nie natrafiono na wyniki badań eksperymentalnych z wyjątkiem analiz symulacyjnych [67,105,106]. Pośród zalet tego rozwiązania wymienia się brak poważnych ingerencji w konstrukcję desorbera. Jednak z drugiej strony dozowanie podgrzanego strumienia do desorbera przynosi miejscowy efekt i wymaga osobnego układu przetłaczania roztworu średnio zregenerowanego.

Rozprężanie strumienia zregenerowanego (*LVC – Lean vapor compression*)

Zasada tego rozwiązania polega na rozprężeniu gorącego strumienia roztworu zregenerowanego pobieranego z desorbera. W wyniku gwałtownego obniżenia ciśnienia następuje dodatkowa desorpcja CO₂ i odparowanie części wody z roztworu. Powstały w rozprężaczu strumień parowo-gazowa jest sprężany i mając wyższą temperaturę, jest doprowadzany z powrotem do desorbera (rys. 3.14)[52,90,102]. Ze względu na to, że odprowadzany z rozprężacza roztwór ma niższy stopień karbonizacji, efektywność procesu regeneracji jest większa. Strumień ten ma także niższą temperaturę, co powoduje, że podgrzewa roztwór nasycony w wymienniku krzyżowym do niższej temperatury. Dzięki temu górna część desorbera jest nieco chłodniejsza, co skutkuje mniejszym stopniem refluxu i mniejszym zapotrzebowaniem na chłodzenie w skraplaczu.

Optymalne ciśnienie odparowania zależy od ciśnienia procesu desorpcji. Przyjmuje się, że wynosi połowę ciśnienia roboczego desorbera [18]. Modyfikacja procesowa tego typu jest przeznaczona raczej do procesu desorpcji prowadzonego przy podwyższonym ciśnieniu. Proces taki wymaga zastosowania absorbentów odpornych na degradację termiczną, dlatego

spośród roztworów amin do takiego zastosowania rozważana jest najczęściej piperazyna [75,102,107].

3.6. Przegląd instalacji do aminowego usuwania CO₂

Przygotowania do wdrożenia i komercjalizacji każdej technologii wymagają testów pilotowych, które są podstawowym etapem przy powiększaniu skali procesu. Rozwój technologii zeroemisyjnych przyczynił się do powstania na całym świecie instalacji stosujących proces absorpcji chemicznej do wychwytu CO₂, najczęściej przy wykorzystaniu związków amin. Istotnym krokiem w rozwoju tej technologii były badania firmy MHI na instalacji pilotowej Nanko w Japonii oraz w elektrowni Plant Barry w USA. W Europie do najważniejszych obiektów badawczych należą instalacje w Niederaussem, Wilhelmshaven, Esbjerg oraz Centrum Testowe w Mongstad, gdzie wielu komercyjnych dostawców prowadziło badania swoich absorbentów [18,108].

Jak wynika z ostatnio opublikowanych przeglądów literaturowych [70,109], większość kluczowych instalacji badawczych powstała przed rokiem 2018. Przy czym tylko niektóre obiekty były nastawione na badania zaawansowanych konfiguracji procesowych, a wykaz ważniejszych z nich przedstawiono w tab. 3.2. Obecnie prowadzone są zaawansowane prace badawcze i koncepcyjne dla wielkoskalowych obiektów (tab. 3.3) oraz badania pilotowe sposobów zagospodarowania pozyskanego CO₂.

Tab. 3.2 Wybrane instalacje pilotowe do aminowego usuwania CO₂ o rozbudowanej konfiguracji procesowej [18,109]

Lp.	Nazwa instalacji/ lokalizacja, kraj	Użytkownik	Proces/absorbent	Konfiguracje procesowe	Wydajność, kgCO ₂ /h
1	2	3	4	5	6
1.	Esbjerg, Dania	Dong Energy	MEA, CASTOR, CESAR,	ICA, LVC	1000
2.	Nanko Pilot, Japonia	MHI, KEPCO	KM-CDR Process, KS-1	ICA, SI	85
3.	Tarong, Australia	CSIRO	MEA i inne roztwory aminowe	ICA, CSS	100
4.	SRP pilot plant, USA	The University of Texas of Austin	MEA, Piperazine Advanced Stripper	LVC, PZAS	150
5.	Le Havre, Francja	EDF, Alstom	Alstom's Advanced Amine Process, DOW	ICA, i in.	1000
6.	Instalacja Pilotowa TAURON, Polska	TAURON Wytwarzanie, IChPW	MEA, AMP/PZ, AEEA, OASE blue	HIS, CSS, SF, DAF	50
7.	Wilsonville, USA	National Carbon Capture Center	Linde/BASF, OASE blue	ICA, SI	1050

(ICA – Chłodzenie międzystopniowe absorbera, LVC – Rozprężanie strumienia zregenerowanego, SI – Ogrzewanie międzystopniowe desorbera, CSS – Dozowanie zimnego strumienia do desorbera, HIS – Integracja termiczna desorbera, SF – Rozdzielone strumienie, DAF – Dwupunktowe zasilanie absorbera, PZAS – Desorber z wbudowanym układem rozprężania strumienia, wykorzystujący piperazynę)

Instalacje Grupy TAURON

Dla krajowej energetyki ważnym krokiem w kontekście rozwoju technologii niskoemisyjnych, zdolnych współpracować z blokami węglowymi, była realizacja projektu badawczego w ramach Programu Strategicznego „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii. Zadanie badawcze nr 1” [110]. Pośród wielu realizowanych w projekcie etapów badawczych, zespoły badawcze Grupy TAURON oraz IChPW podjęły się realizacji celu polegającego na wybudowaniu pierwszej w kraju instalacji do badania procesu absorpcji chemicznej CO₂ ze spalin kotłowych w warunkach przemysłowych. Uruchomienie Instalacji Pilotowej nastąpiło w kwietniu 2013 roku w Elektrowni Łaziska.

W ramach zrealizowanego programu badań pilotowych testowano wyselekcjonowane wodne roztwory absorpcyjne, poczynając od roztworu MEA, w celu przygotowania bazy porównawczej. Kolejno testowano roztwory AMP/Pz, Multikomponent, AEEA (2-(2-aminoetyloamino)etanol) i „OASE blue” [34,111–113]. Instalacja Pilotowa została także wyposażona w możliwość testowania zaawansowanych konfiguracji procesowych, w celu sprawdzenia poprawy efektywności procesu względem klasycznego układu usuwania CO₂ [18,109]. Schemat procesowy uwzględniający możliwe konfiguracje procesowe przedstawiono na rys A.1 (Załącznik A). Wyniki badań pilotowych w konfiguracji z wykorzystaniem integracji termicznej desorbera są przedmiotem analizy prezentowanej w niniejszej pracy.

Materiał badawczy oraz doświadczenia pozyskane podczas badań na Instalacji Pilotowej [35,114–116] wniosły kluczowy wkład w przygotowanie kilkuwariantowej koncepcji demonstracyjnej instalacji usuwania CO₂ ze spalin z bloku węglowego o mocy 250 MW, opracowanej dla jednej z elektrowni Grupy TAURON [36].

Aktualnie przedsięwzięcie znajduje się we wstępnej fazie koncepcyjnej, a czas jego realizacji nie jest określony, jednak przygotowana dokumentacja stanowi istotny krok w działaniach mających na celu komercjalizację technologii usuwania CO₂ ze spalin. Podstawowym problemem nadal pozostaje brak w Polsce odpowiedniego ustawodawstwa w zakresie geologicznego składowania, jedynej na chwilę obecną alternatywą zagospodarowania wychwyconego CO₂ dla skali przemysłowej.

Instalacje wielkoskalowe

Demonstracyjne obiekty wychytujące CO₂ ze spalin z bloków węglowych, Boundary Dam (150 MW) i Petra Nowa (240 MW), zyskały komercyjny model działania dzięki możliwości wykorzystania pozyskanego gazu do wspomagania wydobywania ropy naftowej (EOR).

Jak wspomniano wcześniej, aminową absorpcję chemiczną wykorzystywano pierwotnie do oczyszczania wydobywanego gazu ziemnego, gdzie stężenie CO₂ wynosi poniżej 9%. Pierwszym dużym europejskim projektem CCS wykorzystującym tę metodę, była norweska instalacja zbudowana na platformie wiertniczej na złożu Sleipner, zlokalizowanym na Morzu Północnym. Drugi podobny projekt powstał w 2008 roku na wyspie Melkøya na Morzu Barentsa w obiekcie Snøhvit. W obu przedsięwzięciach usuwany CO₂ zatłaczany jest do struktur solankowych [117]. Komercyjna działalność tych projektów była możliwa dzięki wprowadzeniu w Norwegii w 1991 roku odpowiednich regulacji prawnych, przynoszących ulgi podatkowe firmom wydobywczym, które zdecydowały się na geologiczną sekwestrację CO₂.

Duże znaczenia w rozwoju idei CCS miał także uruchomiony w 2004 roku projekt pod nazwą In Salah Gas, zlokalizowany w Algierii. W tym przypadku, usuwany z gazu ziemnego metodą aminową, ditlenek węgla zatłaczany był do wyeksploatowanego złoża w celu wspomagania wydobywania gazu ziemnego (EGR) [117].

Kluczową motywacją do powstawania wielkoskalowych instalacji CCS jest możliwość komercyjnego zagospodarowania CO₂. W roku 2018 uchwalono w USA pakiet ulg podatkowych pod nazwą „Q45” dla podmiotów stosujących sekwestrację CO₂. Dlatego według raportu Global CCS Institute z 2020 roku [51] w Ameryce Północnej, gdzie jest duży potencjał do geologicznego składowania CO₂, przewidywany jest najszybszy rozwój technologii CCS.

Większość planowanych projektów ma być realizowana według metody PCCC (ang. *Post Combustion Carbon Capture*) z wykorzystaniem aminowej absorpcji chemicznej. W najbliższym czasie przy elektrowniach węglowych przewiduje się powstanie wielkoskalowych obiektów: Tundra Project (blok 445 MW), Gerald Gentleman (część spalin z bloku 700 MW), Prairie State (blok 816 MW) oraz największy obiekt przeznaczony dla dwóch bloków pod nazwą San Juan (łącznie 840 MW).

Tab. 3.3 Wybrane instalacje wielkoskalowe i demonstracyjne do aminowego usuwania CO₂ [51,117,118]

Lp.	Nazwa projektu/ lokalizacja, kraj	Użytkownik	Status projektu	Proces/absorbent	Źródło CO ₂	Przeznaczenie CO ₂ , (wydajność w MgCO ₂ /h)
1	2	3	4	5	6	7
1.	Niederaussem, Niemcy	RWE	Badania od 2009	Linde/BASF, OASE blue	SBW	Algi, (0,5)
2.	Wilhelmshaven, Niemcy	Fluor, E.ON	Badania od 2012	MEA, Fluor's Econamine FG Plus	SBW	Brak, (3)
3.	Test Centre Mongstad, Norwegia	Gassnova, Statoil, Sasol, Shell	Badania od 2012	Alstom, Aker, Shell Cansolv, ION Engineering, Fluor	SP	Brak, (5)
4.	Plant Barry, USA	Southern Company	Badania od 2011	KM-CDR Process, KS-1	SBW	GS, (21)
5.	Sleipner West, Norwegia	Statoil	Pracuje od 1996	Absorpcja chemiczna 100 bar, MDEA	Gaz ziemny	GSM, (106)
6.	Snøhvit, Norwegia	Statoil	Pracuje od 2008	Absorpcja chemiczna 100 bar, MDEA	Gaz ziemny	GSM, (82)
7.	In Salah Gas, Algieria	BP, Sonatrach, Statoil	Zakończony w 2011	Absorpcja chemiczna 100 bar, MDEA	Gaz ziemny	EGR, (130)
8.	Bełchatów, Polska	PGE	Zawieszony w 2013	Alstom's Advanced Amine Process	SBW	GS, (210)
9.	ROAD, Holandia	E.ON, Electrabel, GDF Suez, Alstom	Zawieszony w 2017	Fluor's amine-based Econamine FG Plus	SBW	GSM, (130)
10.	Łaziska, Polska [36]	TAURON Wytwarzanie	Koncepcja w 2015	ICHPW, AMP/Pz	SBW	GS, (175)
11.	Boundary Dam, Kanada	SaskPower	W ruchu od 2014	Shell Cansolve, DC-103	SBW	EOR, (120)
12.	Petra Nowa, USA	NRG Energy	W ruchu od 2017	KM-CDR Process, KS-1	SBW	EOR, (200)
13.	San Juan, USA	Enchant Energy	Start 2023	KM-CDR Process, KS-1	SBW	GS, (710)
14.	Tundra Project, USA	Minnkota Power Cooperative	Start 2025	Econamine FG Plus	SBW	GS/EOR, (425)
15.	Gerald Gentleman, USA	Nebraska Public Power District	Start po 2025	ION Engineering, ICE-21 solvent	SBW	GS/EOR, (210)
16.	Prairie State, USA	Prairie State Generating Company	Start po 2025	Advanced KM CDR Process, KS-21	SBW	GS, (700)
17.	Cal Capture, USA	California Resources Corporation	Start 2024	Fluor's Econamine FG Plus	SBG	EOR, (165)
18.	Mustang Station, USA	Golden Spread Electric Cooperative	Start 2025	The University of Texas, Piperazine Advanced Stripper	SBG	GS/EOR, (175)
19.	Plant Daniel, USA	Southern Company Services	Start po 2025	Linde BASF amine Solvent	SBG	GS, (210)

(GS – geologiczne składowanie, GSM – geologiczne składowanie pod dnem morza, SP – spaliny przemysłowe, EOR- wspomaganie wydobywania ropy naftowej, EGR – wspomaganie wydobywania gazu ziemnego, SBW – spaliny z bloku węglowego, SBG – spaliny z bloku gazowo-parowego)

Trudności w opracowaniu koncepcji zagospodarowania CO₂ przyczyniły się do zawieszenia dwóch europejskich projektów PCCC, jeszcze na etapie fazy koncepcyjnej. W latach 2009 – 2013 prowadzone były prace przygotowawcze do budowy demonstracyjnej instalacji CCS w elektrowni Bełchatów (część spalin z kotła bloku 858 MW). Natomiast w latach 2009 – 2017 rozważany był projekt ROAD w elektrowni Maasvlakte (część spalin z kotła bloku 1069 MW) koło Rotterdamu, gdzie wychwycony CO₂ miał być zatłaczany do wyeksploatowanego złoża gazu ziemnego pod dnem morza.

Zastosowanie absorpcji chemicznej planowane jest także w instalacjach CCS dla bloków gazowo-parowych (ang. NGCC – *natural gas fired combined-cycle*). Zawartość CO₂ w spalinach z takich bloków mieści się przeważnie w zakresie 4 – 6% [67,70]. Według

przeprowadzonej przez Feron i in. [70] analizy, ze względu na niższe ciśnienie cząstkowe CO₂ w spalinach z bloku NGCC, efektywność energetyczna usuwania jest mniejsza niż w przypadku spalin z kotła bloku węglowego. W procesie oczyszczania spalin o zawartości CO₂ wynoszącej 4% współczynnik zużycia ciepła do regeneracji jest wyższy o ponad 20%, niż w przypadku gdy stężenie CO₂ wynosi 14%. Przy założeniu tej samej sprawności wychwytu, wymagane jest także wyższe o niemal 30% natężenie przepływu absorbentu dla obiektu ze spalinami z bloku NGCC. Wiąże się to ze zwiększonym zużyciem energii elektrycznej do przetłaczania roztworu oraz większym obciążeniem układów chłodzenia roztworu.

Niemniej jednak, zastosowanie układów wychwytu CO₂ dla bloków NGCC jest szeroko rozważane [119,120], zwłaszcza gdy gaz ziemny traktowany jest jako jedno z paliw pomostowych do osiągnięcia neutralności klimatycznej, a powstawanie nowych elektrowni gazowych obserwuje się na całym świecie. Najbardziej zaawansowana jest realizacja trzech wielkoskalowych obiektów wychwytu CO₂ dla bloków NGCC, wszystkie z nich są zlokalizowane w USA: Cal Capture (część spalin z bloku 550 MW), Mustang Station (część spalin z bloku 430 MW) oraz Plant Daniel (część spalin z bloku 565 MW) [51].

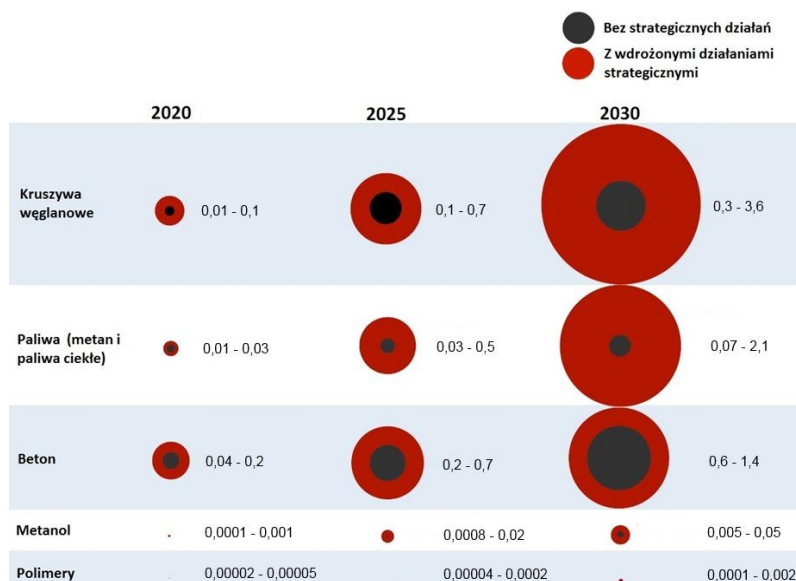


Rys. 3.16 Widok wielkoskalowych instalacji wychwytu CO₂, Boundary Dam oraz Petra Nova
(Boundary Dam CCS – po lewej, Petra Nova CCS – po prawej)

3.7. Chemiczna sekwestracja CO₂

W kontekście rozwoju technologii usuwania CO₂ pojawia się problem jego właściwego zagospodarowania. Geologiczne składowanie, głównie dzięki technologiom EOR i EGR, jest ciekawym rozwiązaniem ze względu na stopień zaawansowania technologicznego oraz możliwości poprawy efektywności ekonomicznej istniejących procesów. Jednak metody te są ściśle związane z lokalizacją wydobycia, mają ograniczony potencjał ilościowy składowania i mogą rodzić problemy natury społecznej. W związku z wprowadzeniem opłat za emisje zyskać mogą na znaczeniu metody dotychczas uważane za nieefektywne ekonomicznie. Zamiast CCS coraz częściej rozważane jest stosowanie technologii CCU (ang. *Carbon Capture and Utilization*, pol. Wychwyt i zagospodarowanie ditlenku węgla) ze względu na to, że ditlenek węgla może stanowić jednowęglową cząsteczkę budulcową w syntezie chemicznej [7].

Obecne wykorzystanie ditlenku węgla jako surowca ogranicza się do kilku procesów. Jednak cztery obszary rynku – materiały budowlane, półprodukty chemiczne, polimery i paliwa, cechują się dużym potencjałem rozwoju (rys. 3.17) [121]. Przedstawiona przez Wilka i in. [121] analiza wskazuje, że produkcja paliw jest jedną z najbardziej obiecujących perspektyw utylizacji CO₂. Dodatkowym aspektem zachęcającym do rozwoju tego kierunku działań powinno być zwiększenie udziału wykorzystania paliw syntetycznych. Umożliwi to ograniczenie eksploatacji ropy naftowej i gazu ziemnego, co stanowi dodatkowy efekt w zakresie ochrony środowiska.



Rys. 3.17 Główne kategorie produktów CCU pod kątem potencjału ograniczenia emisji ditlenku węgla, Gt
Produkcja paliw z CO₂

Główną przeszkodą w stosowaniu na szeroką skalę procesów konwersji ditlenku węgla w liczne alternatywne produkty paliwowe takie jak: metan, kwas mrówkowy, metanol, eter dietylowy, etanol i inne produkty zastępujące paliwa konwencjonalne, była ich znaczna energochłonność. Ze względu na wzrost znaczenia odnawialnych źródeł energii (wiatr, słońce, woda) produkcja paliw syntetycznych w procesach katalitycznej syntezy z wykorzystaniem CO₂ i H₂ może zostać wykorzystana do magazynowania energii na wielką skalę.

Jedną z najbardziej rozwiniętych technologii w zakresie produkcji paliw jest produkcja „odnawialnego” metanolu. Ten związek chemiczny jest powszechnie stosowany jako substrat w przemyśle chemicznym oraz może być użyty jako efektywne paliwo o wysokiej liczbie oktanowej lub stosowany jako dodatek do benzyny. Według danych PKN Orlen [122] dopuszczalne jest stosowanie do 3% tego dodatku w paliwie. Metanol może także posłużyć do wytworzenia eteru dimetylowego (DME), który stanowi substytut oleju napędowego do silników diesla [123].

Innym dobrze poznanym procesem konwersji CO₂ do paliw jest produkcja syntetycznego metanu (ang. SNG – *Substitute natural gas, synthetic natural gas*). Atrakcyjność tego rozwiązania wynika głównie z możliwości magazynowania i ponownego wykorzystania otrzymanego paliwa gazowego oraz jego stosunkowo łatwego sposobu przystosowania do warunków wymaganych przy podłączeniu do sieci gazu ziemnego. Jest to szczególnie interesujące w krajowych warunkach, ze względu na dążenie do dywersyfikacji źródeł gazu ziemnego w związku z uwarunkowaniami geopolitycznymi.

Chemiczna sekwestracja jako forma magazynowania energii elektrycznej

Ze względu na możliwość magazynowania energii odnawialnej oraz zagospodarowania nadmiarowej energii elektrycznej, chemiczna sekwestracja CO₂ zwłaszcza do paliw, staje się bardzo interesująca dla energetyki węglowej, jako sektora najbardziej narażonego na konieczność ograniczenia emisji ditlenku węgla. Natomiast sformułowanie usuwanie lub wychwytywanie CO₂ zostaje zastąpione poprzez „pozyskiwanie CO₂”. Analizy literaturowe wskazują, że konieczność stosowania chemicznego magazynowania energii stanie się faktem, jeśli udział energii odnawialnej przekroczy 50% [124].

Całkowita wydajność procesu magazynowania oraz odzysku energii jest dość zachęcająca. W przypadku produkcji metanolu, jeżeli produkt nie musi być daleko transportowany, to maksymalna ilość energii, jaką można odzyskać, wynosi prawie 45%, przy czym 2/3 z tego otrzymuje się w postaci energii elektrycznej [124]. Przy produkcji SNG energia zmagazynowana w metanie stanowi 53,2% początkowej energii, a maksymalna ilość możliwa do ponownego odzysku w postaci energii cieplnej i elektrycznej wynosi 37,3%.

Oba procesy oparte są na egzotermicznych reakcjach, co daje możliwość wykorzystania nadmiarowego ciepła do innych procesów towarzyszących. Stwarza to możliwość integracji, chociażby z procesem aminowego usuwania CO₂ ze spalin. Zwłaszcza gdy zastosowana jest w tym procesie modyfikacja desorbera HIS lub IS, które dopuszczają stosowanie zewnętrznych źródeł ciepła niskotemperaturowego. Spowodowałoby to istotną poprawę bilansu cieplnego procesu wychwytu. Według wewnętrznych analiz z procesu SNG możliwe jest odzyskanie około 3–4 MJ ciepła na każdy kilogram CO₂ skierowany do sekwestracji. Jest to obiecujące, biorąc pod uwagę fakt, że proces wychwytu CO₂, wymaga strumienia ciepła do regeneracji roztworu w zakresie 2,5 – 4,5 MJ/kg_{CO2}.

Ciekawe wyniki uzyskało w naszym kraju międzynarodowe konsorcjum z udziałem IChPW, pod przewodnictwem Grupy TAURON. W 2016 rozpoczęto projekt CO₂-SNG, którego celem był rozwój technologii magazynowania nadmiarowej energii elektrycznej pochodzącej z OZE, dzięki metanizacji CO₂ i H₂ [125]. Zaprojektowano i wybudowano instalację badawczą do wytwarzania metanu w procesie katalitycznym. Podczas badań pilotowych, wykonanych w latach 2018 i 2019, była ona zasilana wodorem (1,5 kg/h) pochodzącym z elektrolizera alkalicznego firmy Idroenergy oraz wysokiej czystości strumieniem CO₂ (9 kg/h), pozyskiwanym ze spalin bloku węglowego, dzięki dotychczasowej Instalacji Pilotowej (rys. 3.18). Instalacja metanizacji wyposażona była w stację sprężania i tankowania CNG (ang. *Compressed Natural Gas*, pol. sprężony gaz ziemny) umożliwiającą zasilanie pojazdów silnikowych [126].



Rys. 3.18 Widok instalacji pilotowych do pozyskiwania CO₂ oraz wytwarzania CNG – Elektrownia Łaziska TAURON Wytwarzanie S.A.

Prowadzone badania pozwoliły zademonstrować i przeanalizować pełny proces, od wychwytywania CO₂ do przekształcenia go w użyteczny produkt w postaci CNG [127]. Dodatkowym osiągnięciem partnerów projektu było opracowanie koncepcji integracji obu procesów, poprzez wykorzystanie ciepła z procesu metanizacji do regeneracji roztworu absorpcyjnego w desorberze z rekuperatorami ciepła. Rozwiązania w postaci wniosków patentowych zostały zgłoszone do Urzędu Patentowego RP pod numerami PL428926A1 [128] i PL428477A1 [129].

4. Stanowisko badawcze

Instalacja Pilotowa, omówiona wstępnie w punkcie 3.6, była podstawowym narzędziem badawczym wykorzystanym do uzyskania wyników eksperymentalnych prezentowanych i analizowanych w niniejszej pracy. Na zlecenie spółek Grupy TAURON, zespół badawczy z IChPW pod kierownictwem autora pracy był odpowiedzialny za przygotowanie wytycznych i opracowanie projektu procesowego Instalacji Pilotowej, nadzór nad jej projektem wykonawczym i wybudowaniem, przeprowadzenie rozruchu oraz trzyletnich badań przemysłowych. Wykorzystano przewoźny charakter instalacji i przeprowadzono serie testów w dwóch, nieco odmiennie pracujących, obiektach energetycznych należących do TAURON Wytwarzanie S.A., w Elektrowni Łaziska (rys. 4.1) oraz w Elektrowni Jaworzno II (rys. 2.1). Schemat procesowy Instalacji Pilotowej przedstawiono w Załączniku A na rys. A.1.

Opracowanie i przekazanie instalacji do badań zostało poprzedzone licznymi przygotowaniem, których istotnym etapem były rozpoczęte w 2010 badania nad poszukiwaniem nowych absorbentów [69,130–134] oraz testy procesu usuwania CO₂ w skali laboratoryjnej [135–138]. Kluczowe było również wykorzystanie instalacji do badania procesu usuwania składników kwaśnych z mieszanin gazowych w skali półtechnicznej [88,139–141], wybudowanej w roku 2012 [57] w IChPW w ramach projektu P0IG.02.01.00-00-165/08 „Centrum Czystych Technologii Węglowych” [142].

Podkreślić należy, iż uzyskiwane przy użyciu Instalacji Pilotowej wyniki badań, dotyczące głównie analizy układu absorpcji, były przedmiotem publikacji w recenzowanych czasopiśmie [87,112,115,143] oraz pracach naukowych [15,20,144].



Rys. 4.1 Instalacja Pilotowa podczas badań w Elektrowni Łaziska – TAURON Wytwarzanie S.A.
(1 – Kontener Magazynowy, 2 – Kontener Nadzoru, 3 – Kontener Technologiczny, 4 – Kolumna odsiarczania,
5 – Absorber, 6 – Desorber)

Instalacja Pilotowa składała się z sekcji głębokiego odsiarczania oraz sekcji wychwytu CO₂ ze spalin doprowadzanych w ilości do 200 m³_n/h (stan suchy), wstępnie odsiarczonych w instalacjach elektrowni. Sekcja głębokiego odsiarczania miała na celu zapewnienie dalszego usunięcia związków siarki, do poziomu poniżej 10 mg/m³_n, celem wyeliminowania tworzenia się trwałych, nieregenerowalnych soli amin na kolejnych etapach procesu. W sekcji wychwytu realizowany był proces usuwania CO₂ na drodze absorpcji chemicznej z użyciem wodnych roztworów amin z docelową sprawnością w zakresie 85 – 95%.

Instalację skonstruowano w sposób umożliwiający jej przewożenie i prowadzenie badań na różnorodnych obiektach przemysłowych, stąd jej modułowa budowa. Część technologiczna umieszczona była w szkieletowej konstrukcji stalowej, o gabarytach standardowego kontenera 40 stopowego, (Kontener Technologiczny). Części ponadgabarytowe Instalacji Pilotowej (głównie kolumny odsiarczania, absorpcji i desorpcji), na okres transportu i przechowywania pomiędzy poszczególnymi etapami badań, były umieszczane w Kontenerze Magazynowym. Sterownia, pomieszczenie biurowo-socjalne i podręczne laboratorium znajdowało się w Kontenerze Nadzoru (rys. 4.1) [110]. Szczegółowy opis techniczny instalacji znajduje się w projekcie bazowym [145], raporcie z badań [98] oraz we wcześniejszych publikacjach [15,111]. W niniejszej pracy szczegółowo opisano jedynie te elementy instalacji, które miały istotne znaczenie dla analizy integracji termicznej procesu.

4.1. Opis działania Instalacji Pilotowej

Instalacja Pilotowa została zaprojektowana jako wielowariantowy obiekt badawczy, przeznaczony do testowania kilku konfiguracji procesowych. Zgodnie z tym, opis jej działania różni się w zależności od rozpatrywanej konfiguracji. Układ zaworów zaporowych i regulacyjnych oraz rurociągów łączących poszczególne aparaty umożliwiał realizację następujących wariantów:

- układ standardowy, czyli z jednopunktowym poborem roztworu zregenerowanego i jednostrumieniowym zasilaniem absorbera, S (ang. *Standard*), (rys. 4.4);
- układ rozdzielonych strumieni roztworu średnio i głęboko zregenerowanego, pobieranych z desorbera i kierowanych do absorbera w dwóch punktach na różnych wysokościach, SF (ang. *Split Flow*), (rys. 4.2);
- układ zasilania roztworem głęboko zregenerowanym absorbera w dwóch punktach na różnych wysokościach, DAF (ang. *Double Absorber Feed*), (rys. 4.3);
- układ odzysku ciepła z roztworu zregenerowanego w przepływowych wymiennikach ciepła wbudowanych w desorber, HIS (ang. *Heat Integrated Stripper*);
- układ dozowania zimnego roztworu na górę desorbera, CSS (ang. *Cold Solvent Split*).

Konfiguracje S, SF oraz DAF, nie mogły być stosowane jednocześnie, natomiast konfiguracja HIS, mogła być testowana równolegle z każdą z nich. Również układ CSS, mógł być realizowany w każdym wariantcie. Stosowano go jednak we wszystkich analizowanych testach, dlatego też nie jest wyodrębniony w niniejszej pracy.

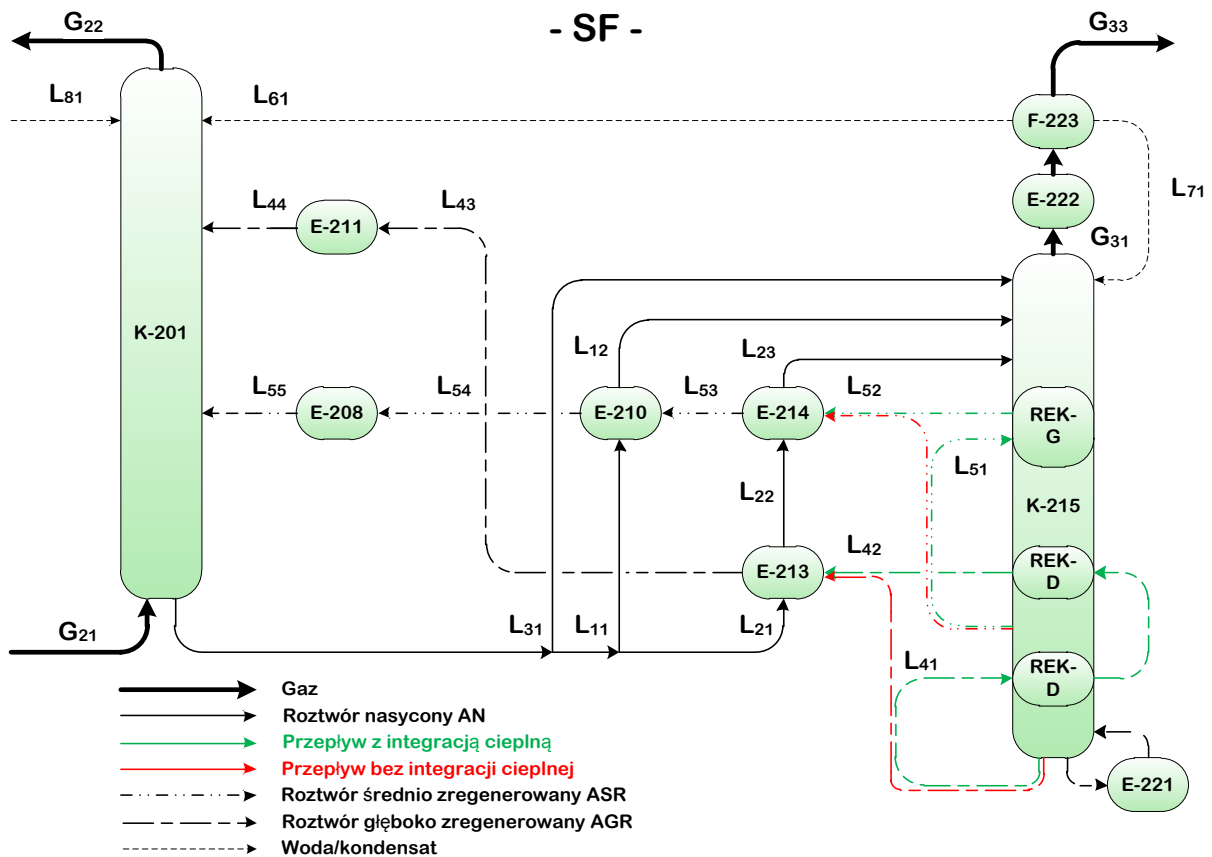
W dalszej części opisano działanie instalacji w różnych konfiguracjach. Ze względu na największy stopień skomplikowania, w pierwszej kolejności przedstawiono opis działania wariantu z rozdzielonymi strumieniami w połączeniu z integracją termiczną. W kolejnych podpunktach opisano różnice dla pozostałych wariantów względem opisu podstawowego. Na podanych schematach (rys. 4.2 do rys. 4.4) pominięto istniejące w instalacji pompy zawory, układy regulacji i filtry.

4.1.1. Konfiguracja z rozdzielonymi strumieniami (SF)

Schemat procesu usuwania CO₂ ze spalin w konfiguracji SF przedstawiono na rys. 4.2. Kolorem zielonym przedstawiono przepływ strumieni roztworu dla przypadku z integracją termiczną, natomiast kolorem czerwonym zaznaczono przepływ strumieni roztworu dla przypadku bez integracji termicznej. W tym drugim przypadku strumienie roztworu głęboko i średnio zregenerowanego kierowane były po opuszczeniu desorbera bezpośrednio do wymienników krzyżowych, odpowiednio E-213 i E-214, z pominięciem rekuperatorów REK-D i REK-G.

W omawianej konfiguracji absorber był zasilany rozdzielonymi strumieniami roztworu głęboko (AGR) i średnio zregenerowanego (ASR). Spaliny z bloku węglowego zasysane były dmuchawą z rurociągu podłączonego do kanału spalin elektrowni i poprzez skrubler kierowane były do kolumny głębokiego odsiarczania. Odpowiednio ochłodzone i odpylone spaliny o natężeniu przepływu do $210 \text{ m}^3/\text{h}$, zawierające nie więcej niż $10 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ (punkt bilansowy G_{21}), doprowadzone były do kolumny absorpcyjnej K-201, dalej zwanej absorberem. Aparat ten podzielony był na kilka sekcji, przy czym w strefach absorpcji zastosowano wypełnienie strukturalne.

Wyposażono go w króćce do pomiaru temperatury i ciśnienia oraz do poboru próbek do analizy składu fazy gazowej i ciekłej. Spaliny wprowadzane były pod najniższą usytuowaną strefę absorpcji i kierowały się ku górze, kontaktując się w strefach wypełnienia z roztworem aminy zregenerowanej, w wyniku czego dochodziło do absorpcji CO_2 z fazy gazowej. Strumień gazu G_{22} , pozbawiony w absorberze większości CO_2 kierowany był z powrotem do przewodu kominowego elektrowni.



Rys. 4.2 Schemat procesu usuwania CO_2 ze spalin według konfiguracji SF w Instalacji Pilotowej

(K-201 – absorber, E-208, E-211, E-222 – chłodnice, E-210, E-213, E-214 – wymienniki krzyżowe, K-215 – desorber, E-221 – wyparka, F-223 – separator kondensatu, REK-D, REK-G – rekuperatory)

Strumień ASR L_{55} z chłodnicy E-208 kierowany był do środkowej części absorbera, natomiast strumień AGR L_{44} z chłodnicy E-211, wprowadzano do absorbera, ponad najwyższą usytuowaną strefę absorpcji CO_2 . Strumień kondensatu L_{61} z separatora F-223 doprowadzany był na szczyt absorbera, gdzie kierowano również strumień wody technologicznej L_{81} w celu uzupełnienia strat wody w układzie. Dodatkowym zadaniem tych strumieni było wychwycenie śladów aminy z gazu opuszczającego kolumnę.

Roztwór nasycony ditlenkiem węgla (AN), odprowadzany był z dolnej części absorbera, a następnie strumień ten był rozdzielany na:

- L_{11} , strumień kierowany poprzez wymiennik krzyżowy E-210 do sekcji 10 kolumny desorpcyjnej K-215 zwanej dalej desorberem,
- L_{21} , strumień kierowany poprzez wymiennik krzyżowy E-213 oraz E-214 do sekcji 9 desorbera,
- L_{31} , strumień kierowany na szczyt desorbera, do sekcji 12.

Zlokalizowana w dolnej sekcji desorbera wyparka E-221 była głównym źródłem ciepła zapewniającego desorpcję CO₂ z nasyconego roztworu aminowego, powodując tym samym jego regenerację. W desorberze podzielonym na kilkanaście sekcji (rys. 4.5), zastosowano wypełnienie strukturalne oraz przeponowe wymienniki (rekuperatory) ciepła.

Rekuperator dolny REK-D składający się z dwóch części, zlokalizowanych w sekcji 4 i 6, przedzielony był półką rozdzielczą (sekcja 5), służącą do odbierania z desorbera strumienia ASR L_{51} . Rekuperator ten zapewniał możliwość odzyskania ciepła z wyprowadzonego poza desorber strumienia AGR L_{41} i przekazania go do roztworu znajdującego się wewnątrz strefy desorpcji.

Rekuperator górny REK-G zlokalizowany w sekcji 8 zapewniał możliwość odzyskania ciepła z pobranego z sekcji 5, strumienia L_{51} i przekazania go do roztworu znajdującego się wewnątrz strefy desorpcji. Po opuszczeniu rekuperatora, strumień ASR kierowany był do wymiennika krzyżowego E-214 i E-210, gdzie przekazywał ciepło do roztworu nasyconego. Następnie strumień ASR trafiał do chłodnicy E-208 zasilanej wodą chłodzącą, co pozwalało uzyskać końcowe schłodzenie roztworu do wymaganej temperatury.

Strumień AGR L_{41} , posiadający zwykle temperaturę powyżej 105°C, odbierany był z dołu desorbera (sekcja 1) i tłoczony pompą poprzez zlokalizowany w sekcjach 4 i 6, dolny rekuperator. Po opuszczeniu desorbera, strumień AGR kierowany był do wymiennika krzyżowego E-213, gdzie ogrzewał strumień L_{21} . Następnie był chłodzony do odpowiedniej temperatury w chłodnicy E-211.

Szczyt desorbera zasilany był strumieniem chłodniejszego roztworu nasyconego L_{31} , stanowiącego zazwyczaj około 10% całkowitego strumienia roztworu nasyconego opuszczającego absorber. Celem tego zabiegu było częściowe ochłodzenie szczytu desorbera. Zmniejszyła to ubytek wody z procesu, ze strumieniem gazu opuszczającym desorber. Strumień mieszaniny parowo-gazowej (H₂O + CO₂) G_{31} , odbierany ze szczytu desorbera kierowany był do przeponowej chłodnicy wodnej E-222, a następnie do separatora F-223. Kondensat wodny z separatora mógł być kierowany na szczyt desorbera strumieniem kondensatu L_{71} lub do absorbera strumieniem L_{61} . Odseparowany strumień ditlenku węgla G_{33} był odprowadzany do kanału spalinowego lub dalszego wykorzystania w projekcie CO₂-SNG.

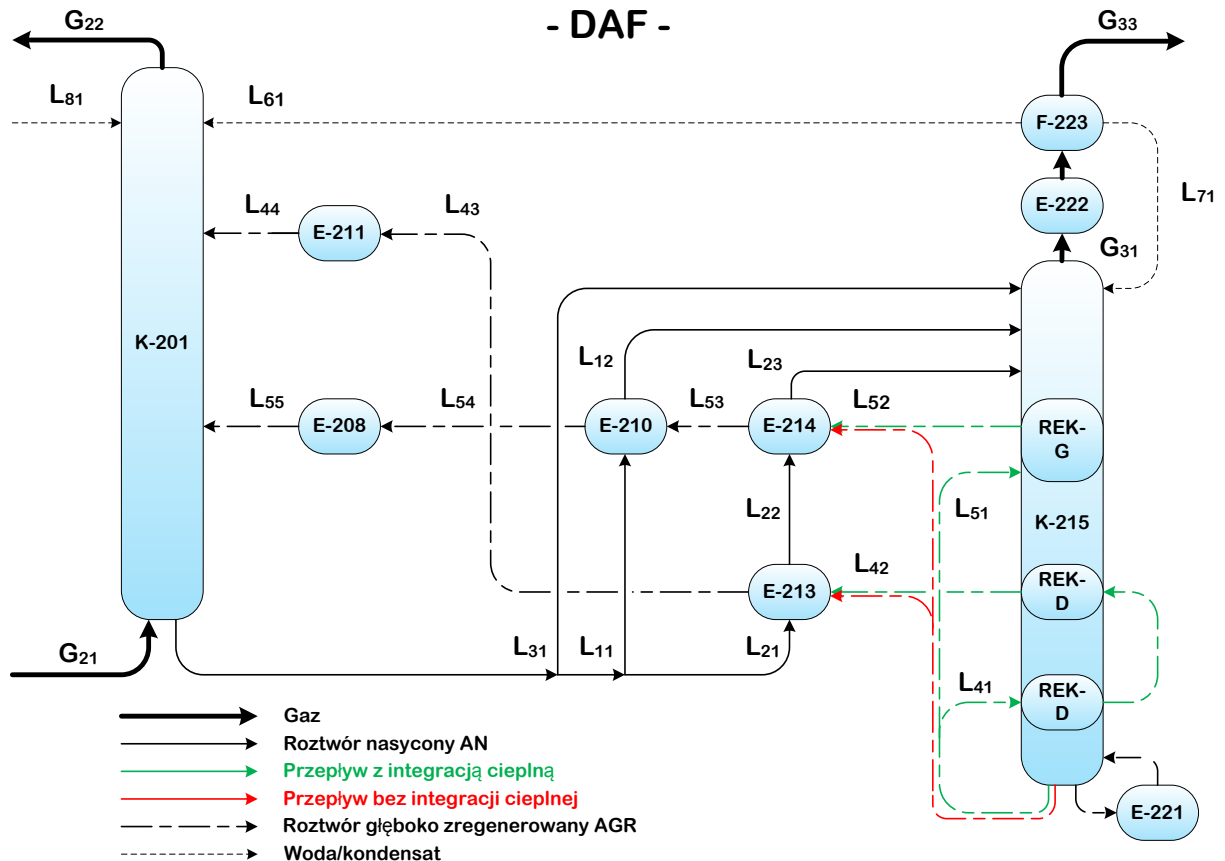
4.1.2. Konfiguracja z podwójnym strumieniem (DAF)

Rozwiązanie to polegało na tym, że absorber pracował w systemie dwustrumieniowego zasilania roztworem głęboko zregenerowanym (AGR), co przedstawiono na rys. 4.3. Strumień L_{55} z chłodnicy E-208 kierowany był do środkowej części absorbera, natomiast strumień L_{44} z chłodnicy E-211, wprowadzono do absorbera, ponad najwyższą usytuowaną strefę absorpcji CO₂. Dopływ spalin, kondensatu i wody do absorbera prowadzono analogicznie jak dla konfiguracji SF.

Nie pobierano strumienia roztworu średnio zregenerowanego (ASR) z sekcji 5 desorbera. Natomiast strumień AGR po odebraniu z dolnej części desorbera (sekcja 1), był rozdzielony na dwa porównywalne ilościowo strumienie L_{41} i L_{51} , które tłoczono odpowiednio

do dolnego i górnego rekuperatora w desorberze. Następnie kierowano je do wymienników krzyżowych E-213 i E-214. Pozostały przepływ strumieni AGR realizowany był identycznie jak dla konfiguracji SF. Sposób podawania roztworu nasyconego do desorbera, sposób odbierania strumienia parowo-gazowego i zarządzania kondensatem, nie ulegał zmianie.

W wariantcie bez integracji termicznej strumienie L_{41} i L_{51} nie były kierowane do rekuperatorów, przebieg strumieni w takim przypadku przedstawiono kolorem czerwonym na rys. 4.3.



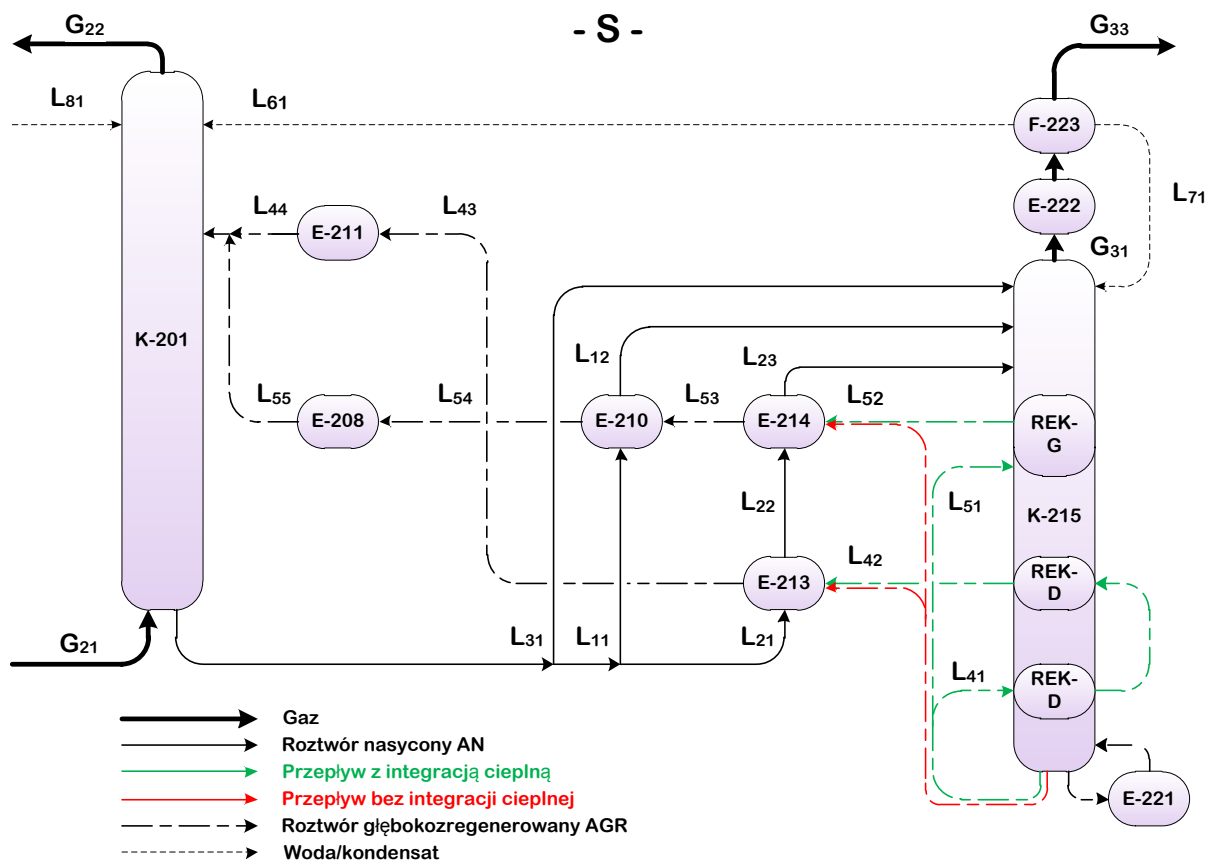
Rys. 4.3 Schemat procesu usuwania CO₂ ze spalin według konfiguracji DAF w Instalacji Pilotowej

4.1.3. Konfiguracja standardowa (S)

Jak pokazano na rys. 4.4, w tym rozwiązaniu absorber pracował w systemie jednostrumieniowego zasilania roztworem głęboko zregenerowanym (AGR). Strumień L_{55} z chłodnicy E-208 łączony był ze strumieniem L_{44} z chłodnicy E-211 i wprowadzany do absorbera, ponad najwyższą usytuowaną strefę absorpcji CO₂. Obydwa strumienie chłodzone były do jednakowej temperatury tak, aby określona była temperatura połączonego strumienia. Dopyływ spalin, kondensatu i wody do absorbera prowadzono analogicznie jak w przypadku konfiguracji SF.

Podobnie jak w konfiguracji DAF, nie pobierano strumienia roztworu średnio zregenerowanego (ASR) z sekcji 5 desorbera. Natomiast strumień AGR po odebraniu z dolnej części desorbera (sekcja 1), był rozdzielony na dwa porównywalne ilościowo strumienie L_{41} i L_{51} , które tłoczono odpowiednio do dolnego i górnego rekuperatora w desorberze. Następnie kierowano je do wymienników krzyżowych E-213 i E-214. Z wyjątkiem dozowania do absorbera, pozostały przepływ strumieni AGR realizowany był identycznie jak dla konfiguracji SF i DAF. Sposób podawania roztworu nasyconego do desorbera oraz odbierania strumienia

parowo-gazowego i zarządzania kondensatem, nie ulegał zmianie. W wariacie bez integracji termicznej strumienie L_{41} i L_{51} nie były kierowane do rekuperatorów, przebieg strumieni w takim przypadku przedstawiono na rys. 4.4, kolorem czerwonym.

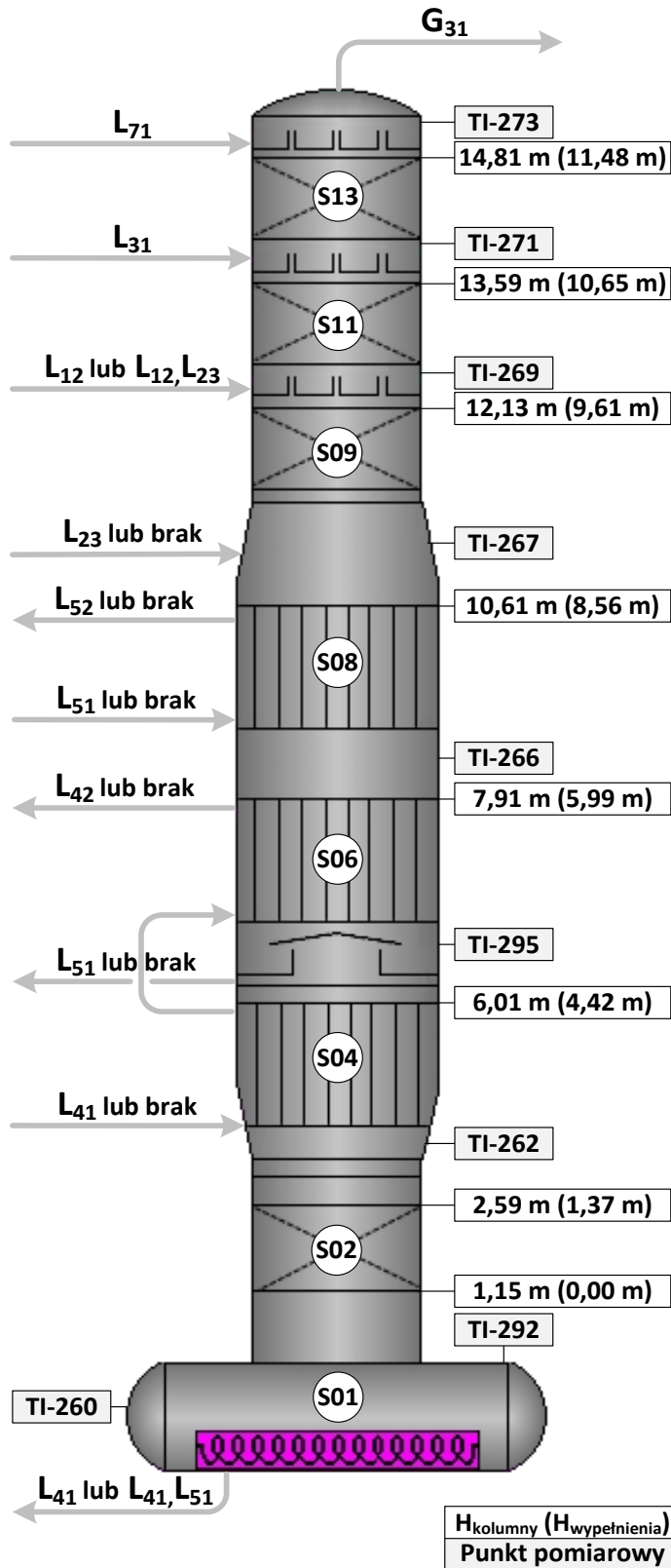


Rys. 4.4 Schemat procesu usuwania CO₂ ze spalin według konfiguracji S w Instalacji Pilotowej

4.2. Desorber z integracją termiczną

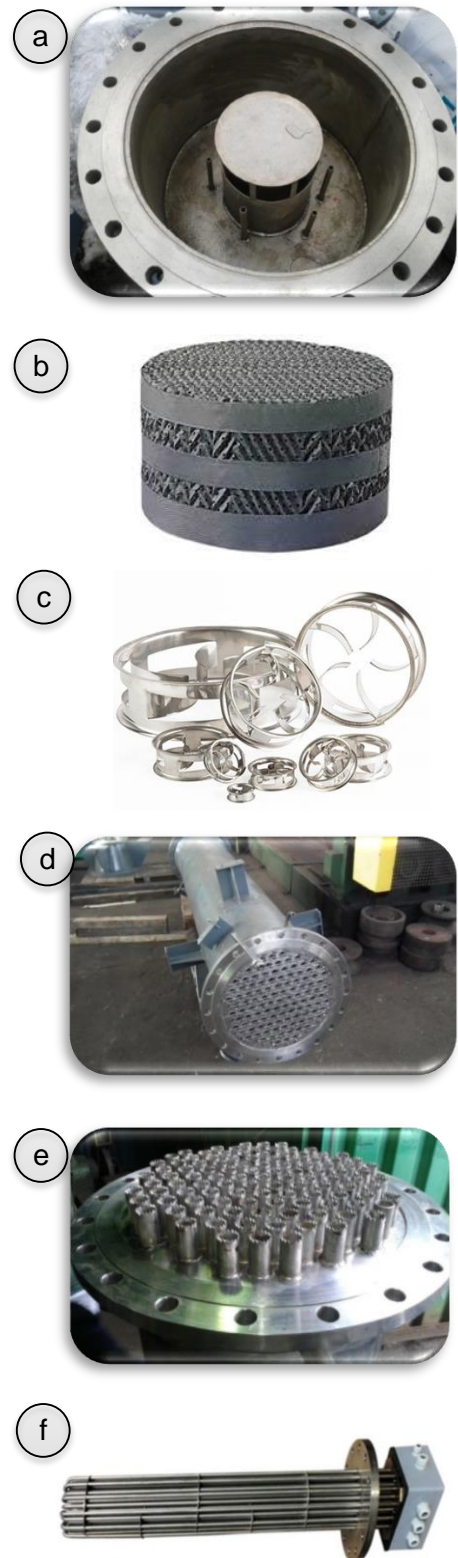
Desorber K-215 o wysokości łącznej 15,3 m został wykonany ze stali nierdzewnej i składał się z 15 sekcji, których szczegółową charakterystykę przedstawiono w tab. 4.1. Nowatorskim rozwiązaniem było zastosowanie w tym aparacie przeponowych wymienników ciepła typu rura w rurze – tzw. rekuperatorów (rys. 4.6d), w sekcjach 4, 6 i 8. Pozwalały one wykorzystać ciepło gorącego roztworu zregenerowanego do poprawy profilu temperatury w środkowej części kolumny w celu intensyfikacji procesu desorpcji CO₂ z roztworu nasyconego. W celu rozwinięcia powierzchni kontaktu faz wewnątrz rurek rekuperatorów zastosowano wypełnienie pierścieniami Sulzer C-ring 1" (rys. 4.6c). W pozostałych sekcjach przeznaczonych do wymiany masy stosowano wypełnienie strukturalne Sulzer Mellapak 750Y (rys. 4.6b). Łączna wysokość wypełnienia wynosiła 11,48 m, rys. 4.5.

Podstawowym źródłem ciepła w układzie była wyparka zlokalizowana w sekcji 1, zasilana czterordzeniową grzałką elektryczną firmy Selfa (rys. 4.6f). Grzanie elektryczne aparatów wyparnych w skali przemysłowej nie jest szeroko stosowane, jednak w tym przypadku zastosowano je ze względu na przewoźny charakter instalacji. Rozwiązanie to w procesie badawczym okazało się bardzo praktyczne. Dzięki niemu zyskano płynność kontrolowania procesu, bezawaryjność, prostotę obsługi, a przede wszystkim możliwość precyzyjnego pomiaru strumienia ciepła przekazanego do układu badawczego.



Rys. 4.5 Podział desorbera na sekcje, lokalizacja pomiarów temperatury, wysokość wypełnienia i miejsca przyłączenia strumieni gazu i cieczy

(TI – pomiar temperatury, L – strumień roztworu, G – strumień gazu, H – wysokość kolumny (wysokość wypełnienia))



Rys. 4.6 Elementy desorbera
(a – dystrybutor gazu, b – wypełnienie strukturalne Mellapak, c – wypełnienie C-Ring 1", d – rekuperator, e – dystrybutor cieczy rekuperatora, f – grzałka elektryczna wyparki)

Wzdłuż wysokości desorbera zainstalowano łącznie 6 punktów pomiaru ciśnienia, głównie do kontroli pracy wypełnień oraz zmian ciśnienia w desorberze. Układ regulacji ciśnienia opierał się na pracy czujnika PIC-272 (patrz rys. 4.7) i zaworu regulacyjnego zlokalizowanego w ciągu technologicznym za separatorem F-223.

Badania wpływu integracji termicznej i przebiegu procesu desorpcji były możliwe m.in. dzięki zlokalizowaniu dziewięciu punktów pomiaru temperatury. Rys. 4.5 prezentuje miejsca ich rozlokowania wzdłuż wysokości desorbera. Pomiaru te pozwoliły kontrolować proces, dawały informację o charakterze zachodzących zmian oraz o osiągnięciu stabilnej fazy procesu. Dzięki nim było możliwe wykreślenie profilu temperatury desorbera w zadanych warunkach prowadzenia testu.

W celu ograniczenia strat ciepła desorber na całej wysokości był zaizolowany wełną mineralną o grubości 80 mm i pokryty blachą aluminiową. Ze względu na przewoźny charakter instalacja była przystosowana do częściowego demontażu kolumny. Izolacja nie była jednolita na konstrukcyjnych łączeniach aparatu, co nie pozostało bez wpływu na wysokość strat ciepła.

Tab. 4.1 Wykaz i charakterystyka sekcji desorbera

Lp.	Nr sekcji	Opis	Średnica x wys. sekcji, mm	Typ x wys. wypełnienia, mm
1	2	3	4	5
1.	S15	wylot strumienia G31	50/273 x 240	-
2.	S14	wlot strumienia L71, dystrybucja gazu i cieczy	273 x 240	-
3.	S13	wypełnienie pakietowe Sulzer	273 x 940	Mellapak 750Y x 830
4.	S12	wlot strumienia L31, dystrybucja gazu i cieczy	273 x 280	-
5.	S11	wypełnienie pakietowe Sulzer	273 x 1180	Mellapak 750Y x 1040
6.	S10	wlot strumieni L12 i L23, dystrybucja gazu i cieczy	273 x 280	-
7.	S09	wypełnienie pakietowe Sulzer	273/508 x 1520	Mellapak 750Y x 1050
8.	S08	wylot strumienia L52, wypełnienie układane Sulzer, rekuperator górny REK-G, wlot strumienia L51 i L23	508 x 2500	C ring 1"x 2570*
9.	S07	sekcja przejściowa z pomiarami, dystrybucja gazu i cieczy	508 x 200	-
10.	S06	wylot strumienia L42, wypełnienie układane Sulzer, rekuperator dolny REK-D cz. 2,	508 x 1500	C ring 1"x 1570*
11.	S05	wylot strumienia L51 w konf SF	508 x 400	-
12.	S04	wypełnienie układane Sulzer, rekuperator dolny REK-D cz. 1, wlot strumienia L41,	508 x 3000	C ring 1"x 3050*
13.	S03	sekcja przejściowa z pomiarami	508/323 x 420	-
14.	S02	wypełnienie pakietowe Sulzer	323 x 1440	Mellapak 750Y x 1370
15.	S01	kub kolumny z wyparką, wlot strumieni L41 i L51	610 x 1150	grzałka el., 63 kW

(* część wypełnienia zlokalizowana była w sekcji położonej wyżej)

4.3. Kluczowe urządzenia

Charakterystykę pozostałych urządzeń do realizacji procesu wychwytu według opisu z punktu 4.1, przedstawiono w tab. 4.2. Warto zaznaczyć, że przy doborze urządzeń kierowano się dodatkowo odpornością materiałową na stosowane roztwory absorpcyjne. Urządzenia nie mogły mieć miedzianych i gumowych elementów, ze względu na możliwość wejścia w reakcję z aminami, zwłaszcza w części układu działającej w podwyższonej temperaturze.

Wykaz (tab. 4.2) oraz schematy na rys. 4.2 do rys. 4.4 nie obejmują układu przygotowania spalin, składającego się ze skrubera i kolumny głębokiego odsiarczania. Zadaniem tych urządzeń było odpowiednie przygotowanie gazu. Z bilansowego punktu widzenia istotny był fakt, że do absorbera kierowane były spaliny o określonej temperaturze i w stanie nasycenia parą wodną.

Tab. 4.2 Zestawienie kluczowych urządzeń instalacji

Lp.	Nr aparatu	Nazwa	Parametry nominalne		Typowy zakres pracy
1	2	3	4		5
1.	K-201	Absorber	$H_{wyp} \times D = 9,2 \times 0,3 \text{ m}$ [87]		$P = 115 - 140 \text{ kPa}_{(abs)}$
2.	K-215	Desorber	Tab. 4.1		$P = 120 - 140 \text{ kPa}_{(abs)}$
3.	D-101	Dmuchała	$G'' = 217 \text{ m}^3/\text{h}$	$N = 5,5 \text{ kW}$	$G = 250 - 300 \text{ kg/h}$
4.	P-207	Pompa roztworu nasyconego AN	$L'' = 1799 \text{ l/h}$	$N = 1,1 \text{ kW}$	$L = 500 - 1600 \text{ kg/h}$
5.	P-219	Pompa roztworu zregenerowanego AGR	$L'' = 845 \text{ l/h}$	$N = 1,5 \text{ kW}$	$L = 400 - 900 \text{ kg/h}$
6.	P-220	Pompa roztworu zregenerowanego ASR	$L'' = 894 \text{ l/h}$	$N = 1,5 \text{ kW}$	$L = 400 - 900 \text{ kg/h}$
7.	P-224	Pompa kondensatu	$L'' = 54 \text{ l/h}$	$N = 0,09 \text{ kW}$	$L = 0 - 40 \text{ kg/h}$
8.	P-225	Pompa kondensatu	$L'' = 54 \text{ l/h}$	$N = 0,09 \text{ kW}$	$L = 0 - 20 \text{ kg/h}$
9.	E-208	Chłodnica końcowa ASR	$Q = 13,6 \text{ kW}$	$F = 1,28 \text{ m}^2$	$L = 400 - 900 \text{ kg/h}$
10.	E-210	Krzyżowy wymiennik ciepła ASR	$Q = 26 \text{ kW}$	$F = 2,63 \text{ m}^2$	$L = 400 - 900 \text{ kg/h}$
11.	E-211	Chłodnica końcowa AGR	$Q = 17 \text{ kW}$	$F = 1,43 \text{ m}^2$	$L = 400 - 900 \text{ kg/h}$
12.	E-213	Krzyżowy wymiennik ciepła AGR	$Q = 33 \text{ kW}$	$F = 4,13 \text{ m}^2$	$L = 400 - 900 \text{ kg/h}$
13.	E-214	Krzyżowy wymiennik ciepła wyrównujący	$Q = 1 \text{ kW}$	$F = 1,43 \text{ m}^2$	$L = 400 - 900 \text{ kg/h}$
14.	E-221	Wyparka desorbera z grzałką el.	$H = 1,6 \text{ m}$	$N = 63 \text{ kW}$	$N = 40 - 57 \text{ kW}$
15.	E-222	Chłodnica separatora	$Q = 3,2 \text{ kW}$	$F = 0,74 \text{ m}^2$	$G = 40 - 60 \text{ kg/h}$
16.	F-223	Separator kondensatu	$V = 130 \text{ dm}^3$	$G = 60 \text{ kg/h}$	$G = 40 - 60 \text{ kg/h}$

4.4. Regulacja procesu

Kluczowe parametry procesu były kontrolowane i sterowane przez odpowiednie układy z możliwością automatycznej regulacji. Charakter pracy tych układów miał wpływ na odchylenie standardowe wyników od średniej, a co za tym idzie, na niepewność uzyskanych wartości pomiarowych. Poniżej wymieniono ważniejsze pętle regulacyjne, przedstawione symbolicznie na rys. 4.7:

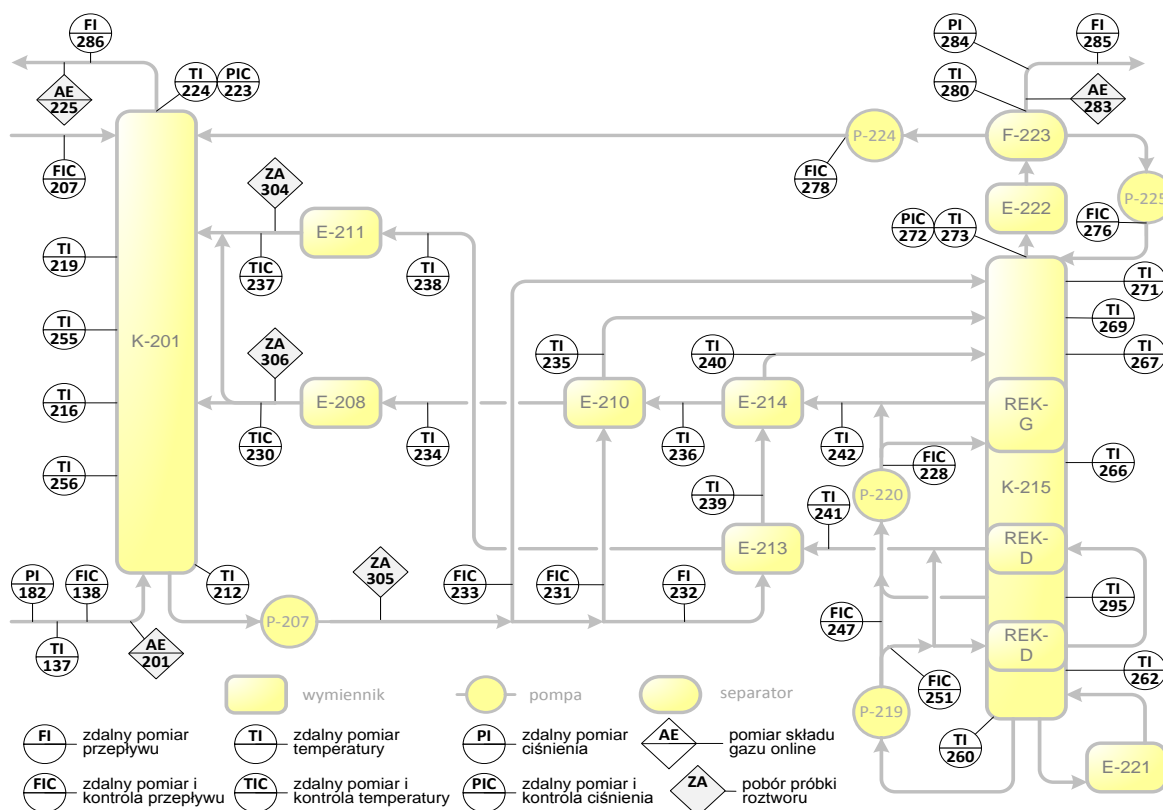
- Ciśnienie absorbera – regulacja zaworem zlokalizowanym na strumieniu G_{22} na podstawie wskazań czujnika PIC-223.
- Ciśnienie desorbera – regulacja zaworem na strumieniu G_{33} na podstawie wskazań czujnika PIC-272.
- Przepływ strumienia G_{21} – regulacja falownika dmuchawy na podstawie wskazań czujnika przepływu FIC-138 zlokalizowanego u wylotu spalin z kolumny głębokiego odsiarczania. Ta sama linia technologiczna prowadziła następnie do absorbera.
- Przepływ strumieni L_{11} , L_{31} – regulacja zaworami zlokalizowanymi na odpowiednich strumieniach na podstawie wskazań czujników FIC-231, FIC-233.
- Przepływ strumienia L_{21} – regulacja zaworem zlokalizowanym na odpowiednim strumieniu na podstawie wskazań czujnika poziomu cieczy w kubie absorbera.

Przepływ w tym przypadku był wynikowy i zależał od napływu roztworu do absorbera. Układ regulacji miał zapewnić odpowiedni poziom cieczy w kubie.

- Przepływ strumienia L_{41} – regulacja zaworem zlokalizowanym na tym strumieniu na podstawie wskazań czujnika FIC-251.
- Przepływ strumieni L_{51} – regulacja zaworami zlokalizowanymi na odpowiednich strumieniach na podstawie wskazań czujnika FIC-247 w konfiguracji S i DAF oraz czujnika FIC-228 przy konfiguracji SF.

4.5. Układ pomiarowy

Na układ pomiarowy Instalacji Pilotowej składało się ponad 180 punktów. Wyniki pomiarów były na bieżąco monitorowane i automatycznie archiwizowane za pomocą oprogramowania AsixEvo 7 firmy ASKOM, dzięki czemu uzyskano bogatą bazę informacji na temat przebiegu procesu wychwytu CO₂. Kluczowe dla kontroli i zbilansowania punkty pomiarowe przedstawiono na schemacie (rys. 4.7).



Rys. 4.7 Lokalizacja ważniejszych punktów pomiarowych w Instalacji Pilotowej

Zestawienie pomiarów wykorzystanych do obliczenia poszczególnych strumieni masowych pokazanych na rys. 4.2 do rys. 4.4, przedstawiono w tab. 4.3. Dołączono informacje o rodzaju i dokładności stosowanych urządzeń pomiarowych, co było niezbędne przy określeniu niepewności standardowej każdego pomiaru.

Tab. 4.3 Wykaz urządzeń pomiarowych dla strumieni masowych

Oznaczenie strumienia masowego	Charakterystyka pomiaru przepływu	Charakterystyka pomiaru temperatury	Charakterystyka pomiaru ciśnienia	Uwagi
G₂₁ Spaliny do absorbera	Pomiar: FT-138 Zastosowano zwężkę pomiarową posiadającą dla mierzonego zakresu przepływu niepewność $\pm 0,655\%$ wartości mierzonej. Pomiar nie uwzględnia błędu wyznaczenia gęstości gazu.	Pomiar: TT-137 Zastosowano czujnik Pt-100 (TOPGB-1-6-250-G1/2-B-3 Limatherm) Niepewność pomiaru temperatury ograniczono jedynie do uwzględnienia klasy tolerancji rezystora ($\pm 0,3 + 0,005 \cdot \text{wskazanie} ^{\circ}\text{C}$)	Pomiar: PT-182 Zastosowano przetwornik ciśnienia Aplisens APC-2000ALW/0-100kPa/, którego błąd podstawowy wynosi $\pm 0,1$ kPa.	Gęstość wyliczono w oparciu o skład gazu uzyskany z analizatora Siemens Ultramat, błąd pomiaru $\pm 1\%$ zakresu pomiarowego. Punkt poboru gazu AE-201
G₂₂ Spaliny oczyszczone z absorbera	Pomiar: FT-286 Zastosowano zwężkę pomiarową posiadającą dla mierzonego zakresu przepływów niepewność $\pm 0,740\%$ wartości mierzonej.	Pomiar: TT-224 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁	Pomiar: PT-223 Zastosowano przetwornik jw.	Gęstość wyliczono jw. Punkt poboru gazu AE-225
G₃₃ Ditlenek węgla za separatorem F-223	Pomiar: FT-285 Zastosowano zwężkę pomiarową posiadającą dla mierzonego zakresu przepływu niepewność $\pm 1,224\%$ wartości mierzonej.	Pomiar: TT-280 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁	Pomiar: PT-284 Zastosowano przetwornik ciśnienia Aplisens APC-2000ALW/0-200kPa/, którego błąd podstawowy wynosi $\pm 0,2$ kPa	Gęstość wyliczono jw. Punkt poboru gazu AE-283
L₁₁ Roztwór nasycony do wymiennika E-210	Pomiar: FT-231 Zastosowano przepływomierz elektromagnetyczny, Promag 50P15, posiadający dla mierzonego zakresu przepływów niepewność $\pm 0,5\%$ wartości mierzonej.	Pomiar: TT-212 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁	Pomiar: PT-227 Zastosowano przetwornik ciśnienia Aplisens PC-28/0-900kPa/, którego błąd podstawowy wynosi $\pm 1,8$ kPa	Gęstość roztworu nasyconego mierzono w próbce pobieranej po osiągnięciu w teście warunków ustalonych (Zawór: ZA-305). Stosowano densymetr elektroniczny DA-645 firmy KEM, posiadający dokładność $\pm 0,00005$ g/cm ³ .
L₁₂ Roztwór nasycony do desorbera (Sekcja 10)	Przyjęto jak dla L ₁₁	Pomiar: TT-235 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁	Nie mierzono	
L₂₁ Roztwór nasycony do wymiennika E-213		Pomiar: TT-212 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁	Pomiar: PT-227 Zastosowano typ przetwornika jak dla L ₁₁	
L₂₂ Roztwór nasycony do wymiennika E-214	Pomiar: FT-232 Zastosowano typ przepływomierza jak dla L ₁₁	Pomiar: TT-239 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁	Nie mierzono	
L₂₃ Roztwór nasycony do desorbera (Sekcja 9)		Pomiar: TT-240 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁		
L₃₁ Roztwór nasycony do desorbera (Sekcja 12)	Pomiar: FT-233 Zastosowano typ przepływomierza jak dla L ₁₁	Pomiar: TT-212 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁	Pomiar: PT-227 Zastosowano typ przetwornika jak dla L ₁₁	
L₄₁ Roztwór zregenerowany z dołu desorbera (Sekcja 1)	Pomiar: FT-251 Zastosowano typ przepływomierza jak dla L ₁₁	Pomiar: TT-260 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁	Pomiar: PT-249 Zastosowano typ przetwornika jak dla L ₁₁	Gęstość roztworu zregenerowanego mierzono w próbce

Oznaczenie strumienia masowego	Charakterystyka pomiaru przepływu	Charakterystyka pomiaru temperatury	Charakterystyka pomiaru ciśnienia	Uwagi
L₄₂ Roztwór zregenerowany do wymiennika E-213		Pomiar: TT-241 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁		pobieranej po osiągnięciu w teście warunków ustalonych (Zawór: ZA-304)
L₄₃ Roztwór zregenerowany do chłodnicy E-211		Pomiar: TT-238 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁	Nie mierzono	
L₄₄ Roztwór zregenerowany na górę absorbera		Pomiar: TT-237 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁		
L₅₁ Roztwór zregenerowany z dołu desorbera (Seksja 1)	Pomiar: FT-247 Zastosowano typ przepływomierza jak dla L ₁₁	Pomiar: TT-260 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁	Pomiar: PT-249 Zastosowano typ przetwornika jak dla L ₁₁	Zestawienie dla konfiguracji S i S-HIS Gęstość przyjęto jw.
L₅₁ Roztwór zregenerowany ze środka desorbera (Seksja 5)		Pomiar: TT-295 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁	Pomiar: PT-246 Zastosowano typ przetwornika jak dla L ₁₁	Gęstość przyjęto jn. Zestawienie dla konfiguracji SF i SF-HIS
L₅₂ Roztwór zregenerowany do wymiennika E-214		Pomiar: TT-242 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁		Gęstość roztworu zregenerowanego mierzono w próbie pobieranej po osiągnięciu w teście warunków ustalonych (Zawór: ZA-306)
L₅₃ Roztwór zregenerowany do wymiennika E-210	Pomiar: FT-228 Zastosowano typ przepływomierza jak dla L ₁₁	Pomiar: TT-236 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁	Nie mierzono	
L₅₄ Roztwór zregenerowany do chłodnicy E-208		Pomiar: TT-234 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁		
L₅₅ Roztwór zregenerowany na środek absorbera		Pomiar: TT-230 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁		Tylko w konfiguracji S i S-HIS kierowany na górę absorbera
L₆₁ Kondensat na szczyt absorbera	Regulator przepływu FIC-278 pompy dozującej Typ: ELADOS III E60 PP-00540 Dokładność 3% wartość zadanej	Pomiar: TT-280 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁	Pomiar: PT-279 Zastosowano typ przetwornika jak dla L ₁₁	
L₇₁ Kondensat na górę desorbera (sekcja 14)	Regulator przepływu FIC-276 pompy dozującej według typu jw.	Pomiar: TT-280 Zastosowano typ czujnika jak dla G ₂₁	Pomiar: PT-277 Zastosowano typ przetwornika jak dla L ₁₁	
L₈₁ Woda uzupełniająca na szczyt absorbera	Regulator przepływu FIC-207 pompy dozującej według typu jw.	Jednorazowy odczyt temperatury w kontenerze.	Pomiar: PT-208 Zastosowano typ przetwornika jak dla L ₁₁	

5. Metodyka badań

5.1. Przebieg pomiarów pilotowych

Testy pilotowe procesu wychwytu CO₂ ze spalin bloku węglowego prowadzone były w ramach kampanii badawczych, z których każda trwała około 100 godzin ciągłego ruchu. W tym czasie Instalacja Pilotowa była obsługiwana w systemie zmianowym przez zespoły dwuosobowe złożone z pracowników IChPW, w porozumieniu z nastawnią blokową elektrowni. Każda kampania rozpoczynała się fazą startową instalacji, trwającą 6 – 10 godzin, podczas której prowadzono rozgrzewanie układu desorbera i osiągnano stabilizację przepływów i poziomów roztworu w aparatach. Następnie przystępowano do ustalania parametrów procesowych zgodnie z przygotowanym programem badawczym.

Osiągnięcie w procesie stanu ustalonego oceniano na podstawie obserwacji przebiegu kluczowych parametrów, takich jak: przepływ ditlenku węgla za separatorem F-223, przepływ spalin na wlocie i wylocie z absorbera, stężenie CO₂ w spalinach, a także temperatura we wszystkich sekcjach desorbera. Po stabilizacji procesu pobierano próbki roztworu z punktów analitycznych i dokonywano na miejscu oznaczeń według procedury opisanej w punkcie 5.2. Na podstawie wstępnych rezultatów podejmowano decyzję o kwalifikacji danej grupy wyników i przystępowano do realizacji kolejnego punktu programu bądź powtarzano test. Standardowo brano pod uwagę okres stabilnej pracy instalacji w ustalonych warunkach o długości około 60 – 90 minut jednak czasami, ze względu na nieprzewidziane zmiany niektórych parametrów, wybierano krótszy okres pracy, nie mniejszy niż 30 minut. Z punktu widzenia oceny kwalifikowalności wyników pomiarów w danym teście kluczowe znaczenie miała stabilność składu spalin kierowanych do instalacji. Zagadnienie to opisano szerzej w punkcie 6.1.1. Istotnym urządzeniem do kontroli procesu okazał się w tej sytuacji analizator gazów online Ultramat 23, do ciągłego monitorowania składu gazu. Pozostałe problemy operacyjne, takie jak regulacja pracy dmuchawy, działanie układu przygotowania spalin, omówiono we wcześniejszych publikacjach [15,114].

Dane ze stabilnego okresu testowego, obejmujące ok. 250 pozycji, były importowane z programu do obsługi archiwum bazy danych AsTrendy. Należały do nich, m.in., wskazania przyrządów pomiarowych, stanów napędów urządzeń oraz położenia zaworów elektromagnetycznych. Dla pozyskanych danych pomiarowych wyliczano wartości średnie oraz odchylenie standardowe. Na ich podstawie dokonywano uzgodnienia bilansu masowego według procedury opisanej w punkcie 5.5 i prowadzono dalszą szczegółową analizę.

5.2. Pomiary analityczne stosowane w badaniach

Część wielkości charakteryzujących roztwór absorpcyjny nie była mierzona online i archiwizowana w systemie. Dotyczyło to przede wszystkim gęstości, stężenia i odczynu roztworu absorpcyjnego. W celu ich wyznaczenia pobierano w stanie ustalonym próbki roztworu z króćców analitycznych ZA-304, ZA-305, ZA-306 (patrz rys. 4.7), badano je w podręcznym laboratorium w Kontenerze Nadzoru według metodologii opisanej w kolejnych punktach, a wyniki wprowadzano do raportu z badań pilotowych. Miały one kluczowe znaczenie w opracowaniu bilansów masowych dla poszczególnych testów badawczych.

Wyznaczanie stężenia roztworu i pomiar pH

Kluczowym parametrem, jaki należało kontrolować podczas procesu, było stężenie aminy w roztworze, C_p . Dynamika zmian tej wielkości była ściśle powiązana z bilansem wody

w układzie, i nie była duża, gdy proces osiągnął stan ustalony. Nie było więc potrzeby pomiaru jej wartości częściej niż jeden raz podczas testu badawczego. Znajomość stężenia aminy w roztworze absorpcyjnym umożliwiała kontrolowanie ilości wody dozowanej do absorbera w trakcie badań i utrzymanie stężenia aminy na zaplanowanym poziomie, co ma istotne znaczenie przy porównywaniu wyników testów badawczych. W niniejszym opracowaniu stężenie amin w roztworze podawane jest w procentach wagowych.

W celu wyznaczenia stężenia aminy w roztworze wdrożono metodę miareczkowania potencjometrycznego. Polegała ona na miareczkowaniu znanej masy próbki roztworu absorpcyjnego za pomocą mianowanego roztworu HCl (0,2 mol/dm³), w obecności oranżu metylowego. Odczyn roztworu był monitorowany za pomocą pH-metru (model: WTW 3110), co pozwoliło określić punkt końcowy miareczkowania. Znając objętość dodanego titrantu, na podstawie równania (5.1), wyznaczano stężenie aminy, a w przypadku mieszaniny amin, sumaryczne ich stężenie w roztworze. Uzyskany wynik wprowadzano do raportu z badań wraz z odczytem *pH* sprzed miareczkowania.

$$C_p = \frac{C_k V_k M_i}{m_{pr}} \cdot 100 \% \quad (5.1)$$

gdzie:

- C_p – stężenie wagowe aminy w próbce, procent wagowy, %
- C_k – stężenie molowe HCl (titrantu), mol/dm³
- V_k – objętość titrantu, dm³
- M_i – masa molowa aminy, g/mol
- m_{pr} – masa próbki, g

Względny błąd pomiaru dla tej metody wynosił 3,0%, co uznano za wystarczającą dokładność z punktu widzenia prowadzonych badań i kontroli procesu wychwytu CO₂ [98]. W kontekście badań pilotowych uznano, że metody miareczkowania stanowią proste rozwiązanie dla oznaczenia całkowitej ilości aminy w roztworze, w porównaniu do metod analizy instrumentalnej. Metody takie, często wymagają użycia odpowiednich wzorców i kosztownej aparatury, co nie jest zazwyczaj możliwe w warunkach badań przemysłowych.

Pomiar gęstości roztworu

Pomiar gęstości realizowano za pomocą densymetru elektronicznego DA-645 firmy KEM z wysoką dokładnością ±0,00005 g/cm³. Aparat umożliwia pomiar gęstości substancji w przedziale od (0 – 3) g/cm³ i w temperaturze od (0 – 90) °C.

Wyznaczanie stopnia karbonizacji roztworu

Zaabsorbowany w roztworze CO₂ wpływa na zwiększenie gęstości roztworu, co pozwala na określenie jego stopnia karbonizacji α .

Przy założeniu, że w stanie ustalonym dla danego testu stężenie roztworu było stabilne, precyzyjny pomiar gęstości pobranej próbki dawał możliwość wyznaczenia stopnia karbonizacji roztworu, na podstawie równania [146,147]:

$$\alpha = \frac{\rho_L - A t - D_0}{B} \quad (5.2)$$

gdzie:

- ρ_L – zmierzona gęstość roztworu, kg/dm³
- t – temperatura pomiaru gęstości, °C

- α – stopień karbonizacji roztworu aminowego, mol_{CO2}/mol_A
 A, B – zestaw współczynników charakterystycznych dla każdego roztworu, kg/dm³·°C, kg·mol_A/dm³·mol_{CO2}
 D_0 – ekstrapolowana wartość gęstości roztworu aminowego, nienasyconego CO₂ w temperaturze 0°C, kg/dm³

Temperatura, w której mierzona była gęstość, we wszystkich pomiarach wynosiła 25°C. Wartości współczynników równania (5.2) dla przypadków rozważanych w niniejszej pracy podano w tab. 5.1.

5.3. Charakterystyka roztworów absorpcyjnych

Obok znajomości skuteczności absorpcyjnej roztworów amin bardzo istotna jest też charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych. Nie ma z tym zwykle problemu w przypadku czystych substancji. Jednak dla mieszaniny amin o określonym stężeniu i stopniu karbonizacji takie dane jak: gęstość i ciepło właściwe roztworu nasyconego, prężność par nad roztworem w funkcji temperatury czy też ciepło desorpcji są często niedostępne w literaturze. Dotyczy to zwłaszcza nowych roztworów. W związku z czym szczegółowa analiza wyników w takim przypadku bywa utrudniona. Rzutuje to także na możliwość analizowania przypadków z takimi roztworami w programach do symulacji procesowych, których biblioteki często nie zawierają nowo badanych roztworów.

Biorąc z jednej strony pod uwagę te ograniczenia, a z drugiej obszerność materiału badawczego uzyskanego z Instalacji Pilotowej, w niniejszej pracy przyjęto finalnie do analizy badania przeprowadzone przy wykorzystaniu następujących wodnych roztworów:

- MEA, monoetanolaminy o stężeniu 30%; roztwór przygotowano z surowca dostarczonego przez firmę Brentag NV, (MEA, CAS #000141-43-5, czystość techniczna);
- AMP/Pz, 2-amino-2-metylo-1-propanolu i piperazyny o stężeniu 30/10%; surowce dostarczone zostały przez firmę Sigma-Aldrich, (AMP, CAS #000124-68-5, czystość >98%), (Pz, CAS #000110-85-0, czystość >99%).

5.3.1. Gęstość roztworu a stopień karbonizacji

Gęstość i stopień karbonizacji roztworu absorpcyjnego są wielkościami niezbędnymi przy ustalaniu bilansu masowego procesu. Przyjęta metoda wyznaczania α poprzez precyzyjny pomiar ρ wymagała określenia charakterystycznych dla wybranych roztworów współczynników z równania (5.2).

Tab. 5.1 Współczynniki równania (5.2) do wyznaczania stopnia karbonizacji roztworu absorpcyjnego

Lp.	Rodzaj wodnego r-ru absorpcyjnego	A	B	D ₀	S _D	Źródło
		kg/dm ³ ·°C	kg·mol _A /dm ³ ·mol _{CO2}	kg/dm ³	kg/dm ³	
1	2	3	4	5	6	7
1.	MEA 30%	-5,11·10 ⁻⁴	0,198450	1,023081	4,90·10 ⁻⁴	[148]
2.	AMP/Pz 27/13%	-6,86·10 ⁻⁴	0,176206	1,020835	5,63·10 ⁻⁴	[98,147]

Zespół badawczy IChPW opracował i opublikował zależności na gęstość stosowanych roztworów od temperatury, stężenia oraz stopnia karbonizacji [146–148]. W tab. 5.1 przedstawiono wyznaczone w tych pracach współczynniki równania (5.2) dla roztworu MEA 30% oraz AMP/Pz 27/13%. W tym drugim przypadku, mimo nieco innego stężenia obu

składników, wykorzystano je w niniejszej analizie, ze względu na to, że zostały przeprowadzone w podobnych warunkach oraz wykazywały dobrą zgodność z danymi literaturowymi.

Zgodność przyjętego równania z danymi eksperymentalnymi określa współczynnik determinacji $R^2 = 0,997$ dla obydwu roztworów.

5.3.2. Wyznaczanie ciepła właściwego roztworów amin

Istotną wielkością przy ustalaniu bilansu cieplnego procesu jest ciepło właściwe roztworu absorpcyjnego. Kluczowe jest, aby przyjęte do analizy dane literaturowe dotyczyły roztworu o jak najbardziej zbliżonym stężeniu do badanego roztworu.

Zależność ciepła właściwego roztworu MEA 30% od temperatury i stopnia karbonizacji można opisać równaniem [98]:

$$c_{w\ MEA} = 3,585 + 3,180 \cdot 10^{-3} \cdot t - 1,146 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 1,509 \cdot \alpha + 1,231 \cdot \alpha^2 \quad (5.3)$$

gdzie:

$c_{w\ MEA}$ – ciepło właściwe roztworu MEA 30% nasyconego CO₂, kJ/kg·K

t – temperatura strumienia, °C

α – stopień karbonizacji roztworu, mol_{CO₂}/mol_A

Do opracowania równania (5.3) wykorzystano dane i zależności z pracy doktorskiej Hilliarda [149], która stanowi obszerną i zweryfikowaną bazą właściwości fizykochemicznych dla wodnych roztworów MEA, Pz, K₂CO₃, o różnym stopniu karbonizacji, także w układach dwu i trzyskładnikowych. Zgodność tego równania z danymi eksperymentalnymi określa współczynnik determinacji $R^2 = 0,981$, a odchylenie standardowe wyniosło 27 J/kg·K. Graficzną zależność $c_{w\ MEA} = f(t, \alpha)$ dla równania (5.3) i danych eksperymentalnych [149] przedstawia rys. 7.2 w punkcie 7.2.

Wodny roztwór AMP/Pz jest znacznie mniej rozpoznany i opisany w literaturze, trudne zatem było pozyskanie wiarygodnych i jednolitych danych dotyczących zależności ciepła właściwego od temperatury i stopnia karbonizacji. W tej sytuacji zastosowano procedurę zaproponowaną w pracy doktorskiej Steca [11], członka zespołu badawczego IChPW, na określenie ciepła właściwego roztworu aminowego z zaabsorbowanym ditlenkiem węgla w oparciu o ciepło właściwe samego roztworu (c_w), znany udział CO₂ oraz temperaturę. Zaletą tego podejścia jest to, że może być ono stosowane dla dowolnego roztworu o znanym c_w .

W celu wyznaczenia współczynników podstawowego równania w tej metodzie zastosowano dane eksperymentalne Hilliarda [149] dla temperatury w zakresie 40 – 120°C. Równanie przyjęło postać:

$$c_{wRN} = c_w \cdot u_R + (0,011 \cdot T - 5,0) \cdot u_{CO_2} \quad (5.4)$$

gdzie:

c_{wRN} – ciepło właściwe roztworu z zaabsorbowanym CO₂, kJ/kg·K

c_w – ciepło właściwe roztworu, kJ/kg·K

u_R – udział masowy roztworu, kg/kg

u_{CO_2} – udział masowy zaabsorbowanego w roztworze CO₂, kg/kg

T – temperatura roztworu, K

Wyniki obliczeń ciepła właściwego na podstawie równania korelacyjnego (5.4) porównano z danymi literaturowymi Weilandta [150] dla roztworów z zaabsorbowanym CO₂. Średni błąd predykcji tego równania wyniósł 1,2%, co uznano za dobry rezultat.

Korzystanie z równania (5.4) wymaga znajomości ciepła właściwego roztworu c_w . Posłużono się w tym celu korelacją zaprezentowaną przez Chen i in. [151]. Wybrane równanie korelacyjne (5.5), charakteryzuje się wysoką dokładnością (średni błąd procentowy nie przekracza 0,1%) i służy do wyznaczania molowego ciepła właściwego wodnych roztworów AMP/Pz w szerokim zakresie stężeń.

$$C_w = \sum_i x_i C_{w,i} + C_w^E \quad (5.5)$$

gdzie:

C_w – molowe ciepło właściwe roztworu, J/mol·K

x_i – udział molowy i-tego składnika, mol/mol

$C_{w,i}$ – molowe ciepło właściwe i-tego czystego składnika, J/mol·K

C_w^E – nadmiarowe molowe ciepło właściwe, J/mol·K

Ciepło właściwe wieloskładnikowego roztworu absorpcyjnego (np.: AMP + Pz + H₂O) jest większe niż suma ilorazów udziałów molowych i ciepł czystych składników roztworu [151]. Tłumaczone jest to występowaniem nadmiarowego ciepła właściwego C_w^E , definiowanego jako różnica rzeczywistego ciepła właściwego roztworu i ciepła właściwego roztworu doskonałego w tych samych warunkach temperatury, ciśnienia i składu. Przy czym różnica ta rośnie ze wzrostem temperatury. W przypadku trójskładnikowego roztworu AMP/Pz + H₂O, C_w^E jest obliczane następująco:

$$C_w^E = C_{w,12}^E + C_{w,13}^E + C_{w,23}^E + x_1 x_2 x_3 (b_0 + b_1 T) \quad (5.6)$$

gdzie $C_{w,lk}^E$ dla mieszaniny dwuskładnikowej, składników l i k roztworu, jest obliczane z równania:

$$C_{w,lk}^E = x_l x_k \sum_{i=1}^n (a_{i,0} + a_{i,1} T) (x_l - x_k)^{i-1} \quad (5.7)$$

Wartości współczynników $a_{i,0}$ i $a_{i,1}$ oraz b_0 i b_1 zestawiono w tab. 5.2.

Tab. 5.2 Współczynniki równania do wyznaczania molowego ciepła właściwego trójskładnikowych roztworów AMP/Pz + H₂O

Lp.	Układ	i	Wartość parametrów		Źródło
1	2	3	4	5	6
	dwuskładnikowy		$a_{i,0}$	$a_{i,1}$	
1.	AMP(1) + H ₂ O(2)	1	-170,32	0,6236	[152]
2.		2	-52,19	0,1575	[152]
3.		3	119,23	-0,4081	[152]
4.	Pz(1) + H ₂ O(2)	1	-227,54	0,8997	[153]
5.	Pz(1) + AMP(2)	1	-106,82	0,3760	[151]
	trójskładnikowy		b_0	b_1	
6.	Pz(1) + AMP(2) + H ₂ O(3)	-	-348,74	-0,1746	[151]

Przyjęte w analizie równania do wyznaczania ciepła właściwego dla roztworu bez zaabsorbowanego CO₂ mają tę zaletę, że mogą być wykorzystane dla dowolnych stężeń AMP i Pz. Dane zawarte w pracy [151] dotyczą czystych składników w temperaturach nieprzekraczających 80°C. W przypadku czystej Pz w ogóle nie ma danych dla temperatury

wyższej niż 80°C, gdyż Pz może wytrącać się przy wyższym stężeniu i temperaturze. Unika się tego przez jej odpowiednie rozcieńczanie i łączenie z innymi aminami. Wzięto zatem pod uwagę, że liniowa postać zależności $c_w = f(T)$ jest typowa dla większości substancji, w szczególności, gdy zakres zmian temperatury nie jest szeroki. Potwierdzają to badania eksperymentalne ciepła właściwego dla roztworów absorpcyjnych o podobnym składzie [149,150,154,155]. Uznano zatem, że stosowanie równań (5.5) – (5.7) dla mieszaniny AMP i Pz w takim stężeniu, można rozszerzyć do zakresu 40 – 120°C. Graficzną zależność $c_{wAMP/Pz} = f(t, \alpha)$ dla roztworu AMP i Pz o stężeniu 30/10% przedstawiono dla modelu i danych eksperymentalnych [151] na rys. 7.1 w punkcie 7.2.

5.3.3. Równowagowe ciśnienie cząstkowe

W procesie wychwytu CO₂ ze spalin za pomocą roztworów amin ciśnienie równowagowe ditlenku węgla można przedstawić w postaci zależności od stopnia karbonizacji roztworu ($p_{CO_2} = f(\alpha)$). Linie operacyjną zaś, w tym samym układzie współrzędnych, można przedstawić w postaci połączonych punktów. Ich położenie obrazuje zmiany stężenia CO₂ (w postaci $p^*_{CO_2}$ i α), na wlocie i wylocie roztworu z desorbera. Dla absorpcji linia operacyjna leży nad, a dla desorpcji pod krzywą równowagi. Różnice stężeń pomiędzy wymienionymi liniami decydują o sile napędowej procesu i kierunku przenikania masy, stanowią także podstawę graficznej analizy procesu sorpcji. W niniejszej pracy, w analizie wyników dokonywano porównania procesu desorpcji CO₂ z roztworu aminowego, prowadzonego w różnych warunkach i konfiguracjach.

W celu określenia równowagowego ciśnienia cząstkowego posłużono się opracowaniem Brudera i in. [64], w którym wyniki badań eksperymentalnych dotyczących zależności $p^*_{CO_2}$ od α dla roztworu AMP/Pz o stężeniu 3/1,5 mol/dm³ (27/13%) przedstawiono w postaci równania (5.8). Otrzymane wyniki porównano z wynikami dla roztworu MEA o stężeniu 5 mol/dm³ (30%), opracowanymi według podobnej metodologii.

$$\ln p_{CO_2} = A \ln \alpha + k_1 + \frac{B}{1 + k_2 \exp(-k_3 \ln \alpha)} \quad (5.8)$$

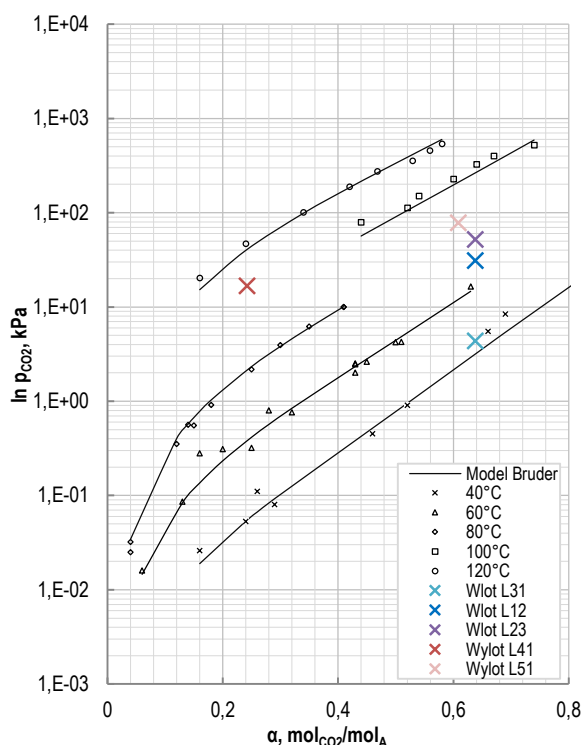
W przypadku roztworu AMP/Pz, Bruder i in. [64] zweryfikowali to równanie na podstawie własnych i literaturowych danych eksperymentalnych. W zakresie temperatury 40 – 120°C oraz całym zakresie stopnia karbonizacji 0,16 – 0,83 mol_{CO₂}/mol_A uzyskali dobrą jego zgodność (współczynnik determinacji R² = 0,982). Roztwór AMP/Pz badany w pracy Brudera ma nieco inny skład niż roztwór AMP/Pz poddany analizie w niniejszej pracy. Biorąc jednak pod uwagę fakt, że sumaryczne stężenie AMP i Pz jest jednakowe w obu przypadkach, a także wobec braku innych danych literaturowych, postanowiono przyjąć to równanie uznając, że ta różnica nie będzie miała istotnego wpływu na analizę. Współczynniki równania (5.8) dla roztworu AMP/Pz (27/13%) podano w tab. 5.3, a zależność $p^*_{CO_2} = f(t, \alpha)$ przedstawiono na rys. 5.1, na którym punktami zaznaczono doświadczalne wartości $p^*_{CO_2}$, a liniami wyliczone za pomocą równania (5.8).

Bruder i in. [64] nie przedstawili wyników dotyczących skuteczności swego modelu na wyznaczenie $p^*_{CO_2}$ dla roztworu MEA. Zatem weryfikacji ich modelu dokonano samodzielnie na podstawie powszechnie stosowanych danych dla roztworu MEA 30% z poradnika Zhavoronkova [63]. Zależność $p^*_{CO_2} = f(t, \alpha)$ dla roztworu MEA 30% przedstawiono na rys. 5.2, na którym punktami zaznaczono doświadczalne wartości $p^*_{CO_2}$, a liniami wyliczone za pomocą równania (5.8), wykorzystując współczynniki z tab. 5.3.

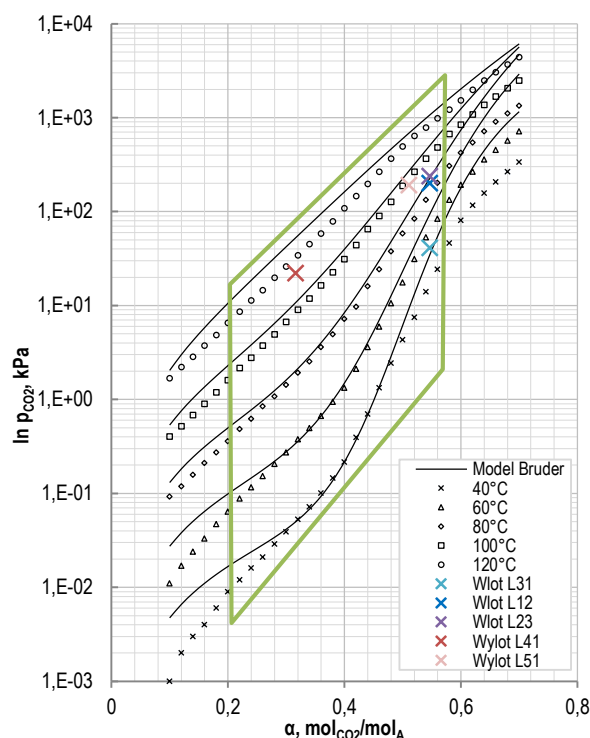
Tab. 5.3 Zestawienie współczynników równania do wyznaczenia $p^*_{CO_2}$ dla roztworów AMP/Pz oraz MEA według modelu Brudera

Lp.	Rodzaj wodnego r-ru absorpcyjnego	A	B	k_1	k_2	k_3
1	2	3	4	5	6	7
1.	AMP/Pz 27/13%	2,219	10	-10364,215(1/T)+33,12	$\exp(-1275,94(1/T)+4,23)$	2,567
2.	MEA 30%	1,8	10	-9155,95(1/T)+28,03	$\exp(-6146,18(1/T)+15)$	7527,04(1/T)-16,94

Podczas badań pilotowych z użyciem MEA 30%, zakres zmian stopnia karbonizacji obejmował 0,20 – 0,55 mol_{CO2}/mol_A, a temperatury 40 – 120°C. Jak widać na rys. 5.2 w tym obszarze uzyskano bardzo dobrą zgodność modelu i danych doświadczalnych (współczynnik determinacji $R^2 = 0,997$).



Rys. 5.1 Zależność równowagowego ciśnienia cząstkowego od temperatury i stopnia karbonizacji dla roztworu AMP/Pz 27/13%



Rys. 5.2 Zależność równowagowego ciśnienia cząstkowego od temperatury i stopnia karbonizacji dla roztworu MEA 30%

W celu zobrazowania zmian temperatury i stopnia karbonizacji w desorberze na rys. 5.1 i rys. 5.2 przedstawiono dla przykładu parametry strumieni wlotowych i wylotowych z desorbera, dotyczące testu T06 w przypadku roztworu MEA i testu T16 w przypadku roztworu AMP/Pz.

Przedstawienie zależności $p^*_{CO_2} = f(t, \alpha)$ w zwykłej skali wykorzystano do graficznej analizy położenia linii operacyjnej względem krzywej równowagi dla porównywanych testów (np.: rys. 6.5).

5.3.4. Parametry wody

Podczas badań pilotowych roztwory aminowe o odpowiednim stężeniu przygotowywano na miejscu przy wykorzystaniu wody technologicznej pochodzącej z elektrowni. Do roztworów dodawano środki antykorozyjne, antyoksydacyjne i przeciwspienające m.in. takie jak: silpian W-3 czy KOH. Wpływ tych dodatków na właściwości roztworu został pominięty, gdyż ich sumaryczne stężenie było mniejsze niż 1%.

Gęstość wody

W badaniach prowadzonych na Instalacji Pilotowej mierzone było objętościowe natężenie przepływu. W celu przygotowania danych do bilansu masowego konieczne więc było wyznaczenie gęstości wody w danej temperaturze. Zastosowano w tym celu równanie (5.9), opracowane na podstawie danych tablicowych [156]:

$$\rho_W = 1,001 - 6,481 \cdot 10^{-5} \cdot t - 3,634 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 \quad (5.9)$$

gdzie:

- ρ_W – wyznaczona gęstość wody w danej temperaturze, kg/dm³
 t – zmierzona temperatura strumienia wody, °C

Zgodność tego równania z danymi tablicowymi określa współczynnik determinacji $R^2 = 0,999$. Odchylenie standardowe wynosi $4 \cdot 10^{-4}$ kg/dm³.

Ciepło właściwe wody

W metodzie Steca, przy wyznaczaniu ciepła właściwego roztworu absorpcyjnego według równania (5.5) należy uwzględnić ciepło właściwe wody. W niniejszej pracy wyznaczano je według równania (5.10), opracowanego przez dopasowanie danych tablicowych [157] według sposobu przyjętego za [37]:

$$C_{wH_2O} = 117,58 - 3,208 \cdot 10^{-1} \cdot T + 7,624 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 5,401 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 \quad (5.10)$$

Równanie podaje molowe ciepło właściwe wody w J/mol·K, w funkcji temperatury wyrażonej w K. Jego zgodność z danymi tablicowymi określa współczynnik determinacji $R^2 = 0,994$. Odchylenie standardowe wynosi $4,2 \cdot 10^{-2}$ J/mol·K.

Ciśnienie cząstkowe pary wodnej

Znając zmierzony skład gazu suchego, należało określić zawartość wilgoci w strumieniach gazowych w celu wyznaczenia całkowitego składu gazu. Uwzględniając charakter procesu założono, że strumienie gazowe opuszczające kolumny sorpcyjne posiadają 100% wilgotności względnej w danych warunkach temperatury i ciśnienia [39,42]. Dotyczyło to również strumienia spalin G_{21} na wlocie do absorbera, który przechodził wcześniej przez skrubler i kolumnę odsiarczania gazu.

Wykorzystano tutaj równanie opracowane przez Stull'a [158], które ma zastosowanie w zakresie temperatury 256 – 373K. Podaje ono prężność par wody w stanie nasycenia (p_{H_2O} , bar_(abs)) w funkcji temperatury (T , K):

$$\log_{10} p_{H_2O} = 4,6543 - \frac{1435,264}{(T - 64,848)} \quad (5.11)$$

Po elementarnym przekształceniu otrzymuje się równanie na udział molowy pary wodnej w mieszaninie gazu y_{H_2O} dla danej temperatury (°C) i ciśnienia (kPa_(abs)):

$$y_{H_2O} = \left(10^{\left(4,6543 - \left(\frac{1435,264}{273,15 + t - 64,848} \right) \right)} \right) \left(\frac{100}{(P_{cał.})} \right) \quad (5.12)$$

Ciepło parowania wody

Ciepło parowania wody r (kJ/kg_{H₂O}), wyliczano według równania (5.13) opracowanego na podstawie danych tablicowych [157]:

$$r_{H_2O} = 2\,505,5 - 2,466 \cdot t \quad (5.13)$$

Zgodność tego modelu z danymi tablicowymi określa współczynnik determinacji $R^2 = 0,999$. Odchylenie standardowe wynosi 2,8 kJ/kg_{H₂O}.

5.4. Wskaźniki procesu wychwytu CO₂

Sprawność usuwania

Stopień odseparowania CO₂ z kierowanego do oczyszczania gazu (sprawność usuwania) η określono w niniejszej pracy w odniesieniu do przepływów masowych CO₂ w strumieniu wlotowym G_{21} i strumieniach wylotowych G_{22} oraz G_{33} (wyrażonych w kg/h). Zależnie od dostępności wielkości zmierzonych można wyznaczyć sprawność usuwania CO₂ na różne sposoby, na przykład:

$$\eta = \frac{G_{33\,CO_2}}{G_{21\,CO_2}} \cdot 100\% \quad (5.14)$$

lub

$$\eta = \frac{G_{21\,CO_2} - G_{22\,CO_2}}{G_{21\,CO_2}} \cdot 100\% \quad (5.15)$$

Przed przeprowadzeniem procedury uzgodnienia bilansu masowego, o której mowa w punkcie 5.5, sprawność usuwania wyznaczano wstępnie za pomocą równania (5.15), gdyż pomiar strumienia gazu G_{33} był obciążony stosunkowo największą niepewnością, a uzyskiwany wynik był nieco zawyżony. Po uzgodnieniu bilansu masowego oba równania dają ten sam wynik.

Zużycie ciepła do regeneracji

Ilość wychwyconego w procesie CO₂ zależy w głównej mierze od energii dostarczonej do układu w postaci ciepła do zregenerowania roztworu absorpcyjnego. W celu określenia efektywności energetycznej procesu stosuje się zwykle jednostkowy współczynnik q , definiowany jako zużycie ciepła do regeneracji roztworu absorpcyjnego w odniesieniu do strumienia masowego pozyskanego ditlenku węgla, i wyrażany zwykle w MJ/kg_{CO₂}.

Współczynnik ten pozwala na porównywanie między sobą tak absorpcyjnych procesów wychwytu CO₂, różniących się pod względem zastosowanych roztworów, parametrów i konfiguracji procesowych, jak i innych technologii wychwytu, wykorzystujących rozmaite formy energii. W niniejszej pracy współczynnik ten był podstawowym wskaźnikiem stosowanym do oceny wpływu integracji termicznej na proces wychwytu, przy czym stosowano różne jego formy.

W badaniach pilotowych stosunkowo najłatwiej było wyznaczyć jednostkowy współczynnik zużycia ciepła do regeneracji brutto q_B (MJ/kg_{CO₂}). Wystarczyła do tego znajomość strumienia ciepła przekazanego do układu w wyparce Q_{wyp} , wyliczonego z nastawy mocy grzałki, oraz wartość masowego przepływu wychwyconego CO₂ (kg/h). Po uzgodnieniu bilansu masowego, ilość wychwyconego CO₂ wyliczona z różnicy strumieni $G_{21\,CO_2}$ i $G_{22\,CO_2}$, czy też ze strumienia $G_{33\,CO_2}$ lub $G_{31\,CO_2}$, była jednakowa. W dalszej części pracy posługiwano się tą ostatnią wielkością i wartość q_B wyznaczano z równania:

$$q_B = \frac{Q_{wyp}}{G_{31 CO_2}} \quad (5.16)$$

Wyznaczony w ten sposób współczynnik q_B nie uwzględniał strat ciepła z instalacji. Zatem, aby ocenić skuteczność samego procesu wychwytu, wykorzystywano współczynniki uwzględniające wpływ strat ciepła do otoczenia. W celu ich zdefiniowania przyjęto cztery osłony bilansowe, pokazane na rys. 5.4 i omówione w punkcie 5.6.

Dla osłony bilansowej B1 i B2 wyznaczono współczynnik q_2 , uwzględniający straty ciepła w desorberze, $Q_{str.D}$ (MJ/h).

$$q_1 = q_2 = \frac{Q_{wyp} - Q_{str.D}}{G_{31 CO_2}} = \frac{Q_{reg.1}}{G_{31 CO_2}} = \frac{Q_{reg.2}}{G_{31 CO_2}} \quad (5.17)$$

W przypadku osłony bilansowej B3 wyznaczono współczynnik q_3 , uwzględniający dodatkowo sumaryczne straty ciepła w wymiennikach krzyżowych E-210, E-213, E-214, $Q_{str.W}$ (MJ/h).

$$q_3 = \frac{Q_{wyp} - Q_{str.D} - Q_{str.W}}{G_{31 CO_2}} = \frac{Q_{reg.3}}{G_{31 CO_2}} \quad (5.18)$$

Dla osłony bilansowej B4 wyznaczono z równania (5.19) współczynnik q_4 , uwzględniający dodatkowo straty ciepła w chłodnicach E-211 i E-208, $Q_{str.Ch\Delta}$ (MJ/h).

$$q_4 = \frac{Q_{wyp} - Q_{str.D} - Q_{str.W} - Q_{str.Ch\Delta}}{G_{31 CO_2}} = \frac{Q_{reg.4}}{G_{31 CO_2}} \quad (5.19)$$

Wskaźnikiem q_4 posługiwano się w dalszej części pracy do porównywania efektywności energetycznej procesu wychwytu prowadzonego w różnych warunkach i konfiguracjach. Dzięki zastosowanemu podejściu, w tym obszarze bilansowym wyeliminowano wpływ strat ciepła w desorberze, wymiennikach krzyżowych wraz z towarzyszącą infrastrukturą oraz straty ciepła w chłodnicach spowodowane niewystarczającą powierzchnią wymiany w wymiennikach krzyżowych dla niektórych warunków prowadzenia procesu. Sposób liczenia strat ciepła przedstawiono szczegółowo w punktach 5.6.4 – 5.6.7.

Współczynnik L/G

Podstawowymi parametrami zmienianymi podczas badań procesu wychwytu CO₂ w Instalacji Pilotowej były przepływy roztworu absorpcyjnego oraz oczyszczonego gazu w absorberze. Ich wzajemną relację, określaną jako stosunek L/G (kg/kg), wyznaczano w bieżącej pracy następująco:

$$L/G = \frac{L_{44} + L_{55}}{G_{21}} \quad (5.20)$$

5.5. Bilans masowy

Zastosowanie rozbudowanego układu pomiarowego, składającego się z dobrej jakości urządzeń, w połączeniu ze stosowanymi metodami analitycznymi pozwoliło uzyskać korzystnie niską różnicę bilansową wyliczoną z pomiarowych danych surowych. Jako ocenę poprawności przeprowadzonego testu badawczego i uzyskanych wyników przyjęto zgodnie z wytycznymi stosowanymi przez zespół CETRI z Uniwersytetu w Regina [159], równanie bilansu masowego opartego na wyliczeniach z danych surowych:

$$\text{Błąd bilansu masowego} = \left(\frac{\text{zaabsorbowany } CO_2 - \text{usunięty } CO_2}{\text{zaabsorbowany } CO_2} \right) \cdot 100\% \quad (5.21)$$

gdzie jako kryterium kwalifikacyjne testu badawczego, przyjmowano błąd mniejszy niż 10%. Zatem dla potrzeb niniejszej pracy kryterium to przyjęło postać następującego warunku:

$$10\% > \left| \frac{(G_{21 CO_2} - G_{22 CO_2}) - G_{33 CO_2}}{(G_{21 CO_2} - G_{22 CO_2})} \right| \cdot 100\% \quad (5.22)$$

Uznano jednak, że dla potrzeb niniejszej pracy oraz pod kątem wykorzystania pozyskanych danych pomiarowych do symulacji procesowych oraz ewentualnych prac projektowych, właściwe będzie wdrożenie procedury uzgadniania bilansu masowego dla zakwalifikowanych do analizy testów badawczych.

Procedurę uzgadniania bilansu masowego przyjęto na podstawie metodologii przedstawionej w monografii habilitacyjnej pt.: „Zastosowanie rachunku wyrównawczego do uwiarygodnienia wyników pomiarów w układzie cieplnym bloku energetycznego siłowni parowej” autorstwa Szegi [160,161].

5.5.1. Teoria rachunku wyrównawczego

Rachunek wyrównawczy służy do takiego korygowania danych pomiarowych i wielkości niewiadomych, aby spełnione były równania matematyczne, opisujące rozważany proces, (w tym przypadku równania bilansu masowego). Nazywa się to uzgodnieniem danych. Równocześnie celem jest minimalizacja odchyłek danych skorygowanych od danych zmierzonych tzw.: uwiarygodnienie danych. Rachunek wyrównawczy należy do najbardziej znanych i efektywnych metod uzgadniania danych. Z matematycznego punktu widzenia nazywa się go metodą największej wiarygodności. Podstawą jest tutaj powszechnie znana metoda najmniejszych kwadratów. Mówi ona, że wartością najbardziej prawdopodobną, otrzymaną z szeregu wyników tak samo dokładnych, jest taka, od której obliczone odchylenia tych wyników, po podniesieniu do drugiej potęgi i zsumowaniu, dają wielkość najmniejszą z możliwych. W przypadku pomiarów o różnej dokładności postulat ten stosuje się do odchyłek wyników równoważonych wagami [160].

Z racji niewystępowania w bilansie wielkości niemierzonych (szacowanych) przyjęto metodę uzgadniania, w której funkcja celu ma postać:

$$(\hat{x} - x^0)^T V_x^{-1} (\hat{x} - x^0) \rightarrow \min \quad (5.23)$$

gdzie:

- \hat{x} – wektor skorygowanych wielkości mierzonych,
- x^0 – wektor wyników pomiaru wielkości mierzonych,
- V_x – macierz kowariancji wielkości mierzonych.

Dzięki zastosowaniu w równaniu (5.23) macierzy kowariancji wielkości mierzonych uzyskano większy wpływ dokładniejszych pomiarów w wyznaczaniu korekt wielkości mierzonych. Zatem im mniejsza stosowana tu niepewność standardowa tym większa waga pomiaru w funkcji celu.

W algorytmie obliczeniowym przyjętej metody uzgadniania, wektor poprawek wielkości mierzonych wynika z zależności [161]:

$$v = V_x A^T (A V_x A^T)^{-1} w \quad (5.24)$$

gdzie:

- v – wektor poprawek wielkości mierzonych,

- A – macierz pochodnych cząstkowych po wielkościach mierzonych,
 w – wektor niezgodności równań bilansowych (równań warunku uzgodnienia).

Niepewność korygowanych wielkości mierzonych ulega zmniejszeniu w wyniku zastosowania rachunku wyrównawczego. Zgodnie z analizą statystyczną poprawek wielkości pomiarowych zaproponowaną wg wytycznych VDI2048 [162], jako kryterium kwalifikacji skorygowanej wielkości przyjęto warunek:

$$Z_x = \frac{|v_x|}{\sqrt{\max(S_{Vx}^2, \frac{S_x^2}{10})}} \leq 1,96 \quad (5.25)$$

gdzie:

- Z_x – wynik testu statystycznego poprawek,
 v_x – obliczona poprawka wielkości zmierzonej x ,
 S_{Vx} – niepewność standardowa poprawki wielkości zmierzonej x obliczana zgodnie z algorytmem zamieszczonym w wytycznych VDI [162],
 S_x – niepewność standardowa wielkości zmierzonej x .

5.5.2. Równania bilansowe

Zgodnie z oznaczeniami strumieni ciekłych i gazowych, przyjętymi na schemacie procesu (rys. A.1 w Załączniku A), przygotowano równania bilansu masowego.

Równanie ogólne całego układu wychwytu CO₂, przyjęło następującą postać:

$$G_{21} + L_{81} = G_{22} + G_{33} \quad (5.26)$$

Ta postać bilansu nie dawała możliwości analizy wewnętrznych przebiegów masowych więc wymagane było przedstawienie równania bilansu masowego układu absorpcji CO₂:

$$G_{21} + L_{43} + L_{54} + L_{61} + L_{81} = G_{22} + L_{11} + L_{21} + L_{31} \quad (5.27)$$

oraz równanie bilansu układu desorpcji CO₂ wraz z wymiennikami krzyżowymi:

$$L_{11} + L_{21} + L_{31} = G_{33} + L_{43} + L_{54} + L_{61} \quad (5.28)$$

Dla każdego strumienia gazowego przygotowano następujące równania szczegółowe zgodnie ze schematem:

$$G - G_{CO_2} - G_{O_2} - G_{N_2} - G_{H_2O} = 0 \quad (5.29)$$

Dla każdego strumienia ciekłego równania szczegółowe miały schemat:

$$L_{11} - L_{11CO_2} - L_{11H_2O} - L_{11A} = 0 \quad (5.30)$$

Równania bilansowe dla wszystkich rozpatrywanych w bilansie strumieni masowych przygotowano w oparciu o 33 wielkości pomiarowe. Szczegółowe postaci równań przedstawiono w Załączniku B. Równania bilansowe w punkcie B.11 stanowiły w przyjętym algorytmie obliczeniowym, równania warunku, na podstawie których zbudowano wektor niezgodności równań warunku „w” w równaniu (5.24).

Przy opracowaniu równań bilansowych przyjęto następujące założenia:

- Stałe stężenie roztworu. Nie uzupełniano strat aminy w czasie testu. Uzupełnień dokonywano sporadycznie, a wtedy okres między testami wydłużano w celu ujednoczenia stężenia roztworu. Ubytki aminy ze względu na lotność i degradację uznano za pomijalnie małe w czasie trwania testu [59,60].
- Brak ubytków masy gazu i roztworu.

- N_2 i O_2 zachowują się jak inerty, nie rozpuszczają się w roztworze i nie wchodzi w reakcje.
- CO_2 nie rozpuszcza się w wodzie i kondensacie, zatem strumienie L_{61} i L_{81} są jednoskładnikowe.
- Ewentualny przyrost lub spadek poziomu kondensatu w separatorze F-223 uwzględniono w strumieniu wody kierowanej do absorbera L_{81} .
- Ewentualny przyrost lub spadek poziomu roztworu zregenerowanego w desorberze uwzględniono w strumieniu L_{41} .
- Ewentualny przyrost lub spadek poziomu roztworu nasyconego w absorberze uwzględniono w strumieniu L_{11} .

5.5.3. Niepewność pomiarów

Niezbędnym elementem analizy danych oraz algorytmu uzgadniania wyników było wyznaczenie niepewności standardowych wielkości mierzonych, których kwadraty stanowią główną przekątną diagonalnej macierzy wariancji-kowariancji V_x występującej we wzorze (5.24). W tym celu posługiwano się równaniem (5.31), uwzględniającym występowanie w procesie niepewności typu A, określonej odchyleniem standardowym wartości średniej oraz niepewności typu B. Ten drugi rodzaj niepewności reprezentowany był przez niepewność wzorcowania oraz eksperymentatora [163].

$$S_x = \sqrt{S_{\bar{x}}^2 + \frac{(\Delta_d x)^2}{3} + \frac{(\Delta_e x)^2}{3}} \quad (5.31)$$

gdzie:

- S_x – niepewność standardowa wielkości zmierzonej x ,
- $S_{\bar{x}}$ – odchylenie standardowe wartości średniej wielkości zmierzonej x ,
- $\Delta_d x$ – niepewność wzorcowania urządzenia do pomiaru wielkości x ,
- $\Delta_e x$ – niepewność eksperymentatora przy pomiarze wielkości x .

W oparciu o informacje dotyczące urządzeń pomiarowych podane w tab. 4.3, wyznaczono $\Delta_d x$ dla danego pomiaru, a na podstawie raportu z badań oraz ogólnej charakterystyki instalacji określano $\Delta_e x$. Odchylenie standardowe wartości średniej wyliczono z równania:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k^0 - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (5.32)$$

gdzie:

- n – liczba pomiarów wielkości x w serii testowej,
- x^0 – pojedynczy wynik pomiaru wielkości x ,
- \bar{x} – średnia arytmetyczna wyników pomiarów wielkości x w serii testowej.

Złożoną niepewność standardową S_y dla wielkości wyliczonej $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ wyznaczano według równania:

$$S_y = \sqrt{\sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_k} S_{x_k} \right)^2} \quad (5.33)$$

5.5.4. Przygotowanie danych pomiarowych/procedura uzgadniania bilansu

Przeprowadzenie uzgodnienia bilansu masowego rozpoczynano od wyselekcjonowania z archiwum danych pomiarowych (surowych), w oparciu o które sformułowano równania bilansowe. Dla tych danych wyznaczono wartości średnie oraz odchylenie standardowe wyniku z okresu testowego. Następnie ustalano niepewność standardową danego pomiaru w oparciu o równanie (5.31).

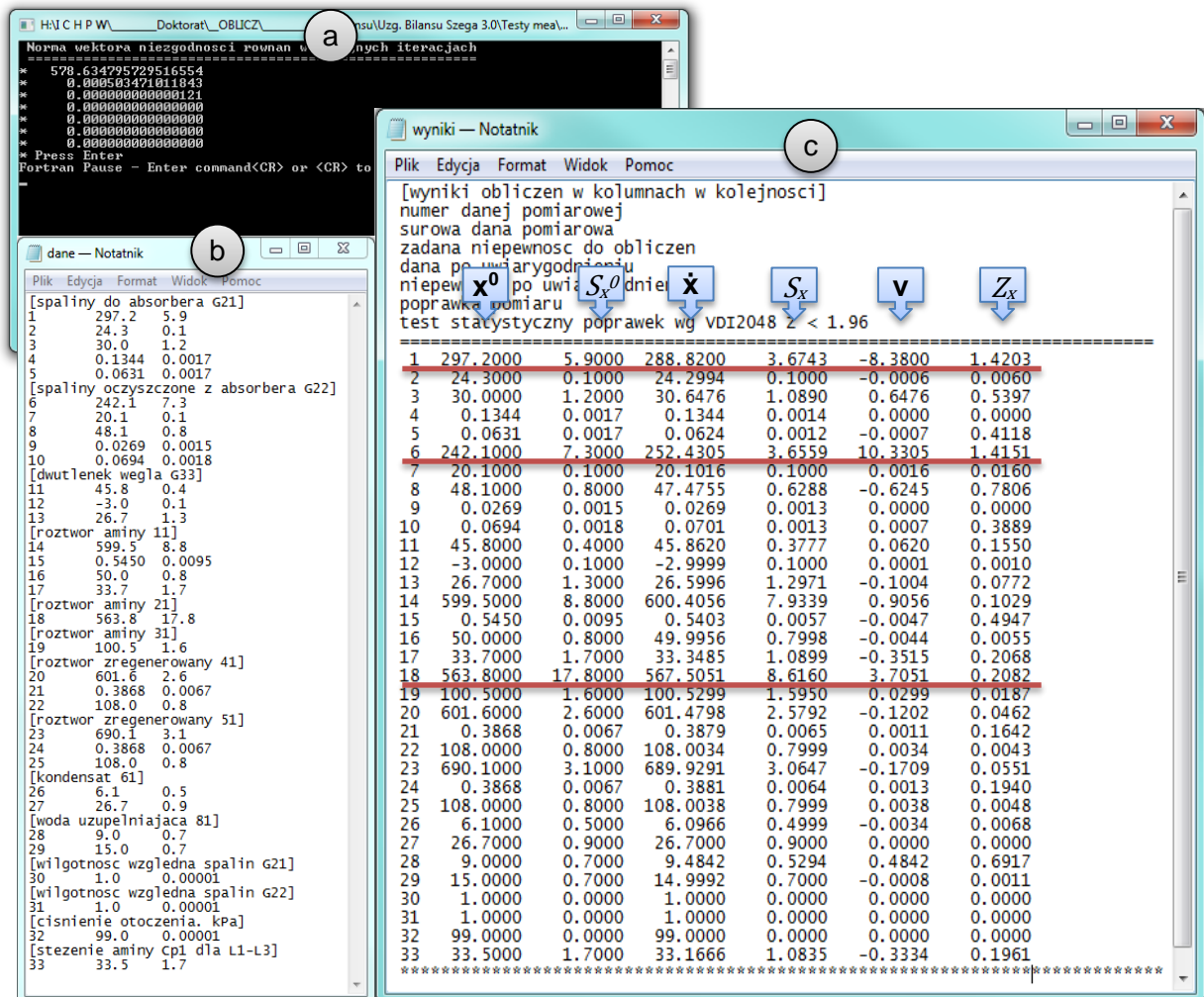
W dalszej kolejności przeprowadzono obliczenia bilansu na danych surowych w autorskim arkuszu kalkulacyjnym. W przypadku kwalifikacji danych do analizy, zestawienie zawierające wektor wyników pomiaru wielkości mierzonych oraz wektor niepewności tych pomiarów, było przygotowane w postaci pliku tekstowego (rys. 5.3b), jako grupa danych wejściowych do programu obliczeniowego napisanego w języku fortran. Aplikacja ta została przygotowana dzięki współpracy z profesorem M. Szegą. Zdecydowano się na jej zastosowanie ze względu na możliwość przeprowadzenia numerycznego sposobu obliczenia pochodnych cząstkowych w macierzy „A” z równania (5.24) oraz reszty obliczeń według przyjętego algorytmu obliczeniowego.

Efektom pozytywnie zakończonej procedury obliczeniowej był raport z uzgodnionymi danymi pomiarowymi, jak to przedstawiono na rys. 5.3c przykładowo dla testu T02. Obok danych wejściowych w kolumnie 2 i 3, zestawienie to zawierało w kolejnych kolumnach wektory: skorygowanych wielkości mierzonych, niepewności skorygowanych wielkości mierzonych, poprawek wielkości mierzonych oraz wyników testu statystycznego według równania (5.25). W przypadku niedotrzymania przyjętego kryterium, zgodnie z wytycznymi VDI2048 [162] dokonywano korekty wartości niepewności standardowej. W zastosowanej metodzie korygowano wartości macierzy V_x poprzez zmianę oszacowania $\Delta_{e,x}$, a procedurę uzgadniania powtarzano. Skorygowane wartości $\Delta_{e,x}$ obowiązywały dla wszystkich testów pilotowych poddanych analizie w niniejszej pracy. Poprawki wielkości mierzonych po spełnieniu kryterium testowego trafiały do arkusza kalkulacyjnego, gdzie były wykorzystywane do przygotowania bilansu masowego na danych uzgodnionych i dalszej analizy. Końcowe wyniki obliczeń zestawiono w postaci kart danych z wynikami wszystkich rozpatrywanych testów podstawowych, jak to przedstawiono w Załączniku C.

Z obserwacji dokonanych przy uwiarygodnianiu wyników pomiarów analizowanych testów wynikało, że najczęściej korekcji niepewności $\Delta_{e,x}$ wymagały pomiary przepływu gazu G_{21} i G_{22} oraz przepływu roztworu L_{21} . Wielkości te zaznaczono na rys. 5.3c. Są to odpowiednio linia 1, 6 i 18 w tabeli przedstawionej na tym rysunku.

Wartość przepływu G_{21} z kryzy pomiarowej FIC-138 wprowadzana była do bazy danych w postaci przepływu masowego, jednak wewnątrz w systemie operacyjnym Instalacji Pilotowej, przepływ przeliczany był na podstawie pomiaru ciśnienia i temperatury. Kryza pomiarowa była zlokalizowana w układzie głębokiego odsiarczania znajdującego się w pewnym oddaleniu od układu absorpcyjnego, przez co warunki pomiaru przepływu spalin mogły się nieco różnić od rzeczywistych warunków na wlocie do absorbera. Pomiar FIC-138 pozostawał także pod wpływem układu regulacji pracy dmuchawy D-101, co mogło dodatkowo wpływać na dokładność jego wskazań. O utrudnieniach w osiągnięciu stabilnej pracy dmuchawy raportowano także w publikacji [143]. Stabilność przepływu gazu miała również wpływ na sposób regulacji ciśnienia w absorberze, co mogło się przekładać na wskazania przepływu G_{22} . Pomiar przepływu L_{21} wyróżniał się spośród pozostałych pomiarów przepływu roztworu największą niepewnością. Przyczyną tej cechy pomiaru mógł być fakt, iż zawór sterujący tym strumieniem, pozostawał pod wpływem układu regulacji poziomu roztworu

w absorberze K-201 i ulegał częstym zmianom pozycji otwarcia, co przełożyło się na duże odchylenia wskaźnika pomiaru przepływu od średniej.



Rys. 5.3 Elementy z programu obliczeniowego do uzgadniania wyników na przykładzie testu T02
(a – okno raportowe programu, b – zestaw danych wejściowych, c – raport wynikowy)

5.6. Wyznaczanie ciepła regeneracji roztworu

Posiadając uzgodniony bilans masowy przystąpiono do opracowania bilansu ciepła procesu wychwytu. Podstawowym celem tego działania było określenie wartości strumienia ciepła potrzebnego do zregenerowania wodnego roztworu absorpcyjnego, nasyconego ditlenkiem węgla w rozpatrywanych warunkach prowadzenia procesu. Wielkość tę oznaczono jako Q_{reg} i podawano w postaci strumienia ciepła, wyrażonego w MJ/h bądź kW, podobnie jak w przypadku pozostałych składników bilansu. Q_{reg} umożliwił wyznaczenie jednostkowego współczynnika zużycia ciepła do regeneracji q i ocenę efektywności energetycznej układu względem innych rozwiązań.

Strumień ciepła do regeneracji można wyznaczyć bezpośrednio dzięki znajomości strumienia ciepła dostarczanego do wyparki desorbera Q_{wyp} oraz strat ciepła z instalacji do otoczenia Q_{str} [15,164], według równania:

$$Q_{reg} = Q_{wyp} - Q_{str} \quad (5.34)$$

Sporą niedogodnością tego sposobu wyznaczania Q_{reg} jest trudność w oszacowaniu strat ciepła. Straty tego typu w dużej mierze są cechą samej instalacji, zależą od jej rozmiaru

i zastosowanych w niej rozwiązań konstrukcyjnych. W dużych instalacjach przemysłowych udział strat ciepła w całym bilansie będzie znacznie mniejszy niż w instalacjach badawczych. Mniejszy jest wtedy stosunek powierzchni aparatu do objętościowego przepływu gazu i cieczy, a zatem i strumienia przenoszonego ciepła. Ponadto, w instalacjach badawczych znajduje się znacznie więcej punktów pomiarowych i bardziej rozwinięty jest układ technologiczny, zwłaszcza, gdy bada się różne rozwiązania procesowe. To wszystko jest czynnikiem zwiększającym utratę ciepła do otoczenia. Dodatkową rolę odgrywają także czynniki atmosferyczne. W punkcie 6.1.3 pokazano wpływ temperatury otoczenia na udział strat ciepła przy prowadzeniu badań w Instalacji Pilotowej.

Innym sposobem wyznaczenia Q_{reg} jest metoda pośrednia. Polega ona na obliczeniu, poszczególnych jego składników: ciepła desorpcji CO₂ z roztworu (Q_{des}), ciepła odparowania wody z roztworu w desorberze (Q_{par}) i ciepła potrzebnego do ogrzania roztworu (Q_{og}). Wzrost każdego składnika powoduje wzrost sumaryczny Q_{reg} , zatem istotne staje się w tym przypadku poszukiwanie sposobów obniżenia któregoś z składników. Równanie do wyznaczenia strumienia ciepła do regeneracji roztworu według [42,68,164–166] przyjmuje postać:

$$Q_{reg} = Q_{des} + Q_{par} + Q_{og} \quad (5.35)$$

W tym przypadku dokładność w obliczeniu poszczególnych składników rzutuje na wyznaczoną wartość Q_{reg} . Wiele zatem zależy od rodzaju i jakości przyjętych danych dotyczących zastosowanego roztworu absorpcyjnego.

Współczynnik zużycia ciepła do regeneracji roztworu w przeliczeniu na strumień masowy CO₂ w mieszaninie paro-gazowej opuszczającej instalację $G_{31\text{CO}_2}$ (kg/h), q wyrażone w MJ/kg_{CO₂}, można zapisać jako sumę jego składników w postaci równania:

$$q = \frac{Q_{reg}}{G_{31\text{CO}_2}} = q_{des} + q_{par} + q_{og} \quad (5.36)$$

gdzie:

- q_{des} – współczynnik zużycia ciepła do desorpcji CO₂ z roztworu, MJ/kg_{CO₂}
- q_{par} – współczynnik zużycia ciepła do odparowania H₂O z roztworu, MJ/kg_{CO₂}
- q_{og} – współczynnik zużycia ciepła do ogrzania roztworu, MJ/kg_{CO₂}

5.6.1. Ciepło desorpcji CO₂

Podczas procesu absorpcji, gdy CO₂ reaguje z roztworem aminowym tworząc karbaminiany, wodorowęglany oraz węglany, wydzielana jest energia w postaci ciepła. Ilościowe określenie tej wielkości nosi nazwę ciepła absorpcji G_{abs} , odnoszonego zazwyczaj do jednostki zaabsorbowanego CO₂. Jego wartość jest niezależna od zastosowanej w procesie konfiguracji technologicznej [15]. Wyznacza się je empirycznie lub eksperymentalnie w pomiarach z użyciem kalorymetru. Według badań przeprowadzonych przez różnych autorów w szerokim zakresie wartości stopnia karbonizacji roztworu, ciepło absorpcji w danej temperaturze, ma wartość stałą [20,64,69,167], dlatego też do analizy procesu wychwytu przyjmuje się wartości średnie [20,166,168–172].

W badaniach nad efektywnością procesu chemicznej separacji CO₂ powszechnie przyjmuje się, że ciepło desorpcji ma taką samą wielkość jak ciepło absorpcji [166,173–175]. Wartość ciepła absorpcji przyjęto na podstawie Brudera [64], gdzie podano je jako średnie dla zakresu temperatury 40 – 120°C, przy $\alpha = 0,4$ mol_{CO₂}/mol_A zarówno dla roztworu MEA jak i AMP/Pz (tab. 5.4).

Tab. 5.4 Średnie ciepło absorpcji dla roztworów AMP/Pz oraz MEA według Brudera

Lp.	Rodzaj wodnego r-ro absorpcyjnego	\bar{c}_{abs}	\bar{C}_{abs}	Źródło
		kJ/kg _{CO2}	J/mol _{CO2}	
1	2	3	4	5
1.	MEA 30%	1 924	84 697	[64]
2.	AMP/Pz 27/13%	1 839	80 937	[64]

W tab. 5.4 podano dane dla mieszaniny AMP i Pz, których sumaryczne stężenie jest co prawda takie samo jak w roztworze zastosowanym w badaniach pilotowych, jednak wzajemny stosunek ich stężeń jest nieco inny. Dane te przyjęto w niniejszej pracy wobec braku innych danych literaturowych, odpowiadających ściślej roztworowi zastosowanemu w Instalacji Pilotowej. Uznano, że tak niewielka różnica nie będzie miała istotnego wpływu na analizę, zwłaszcza że ciepło absorpcji czystych składników jest zbliżone [170], a zmiany wzajemnych stosunków stężenia AMP i Pz nie wpływają istotnie na wartość c_{abs} całej mieszaniny [176]. Znając strumień masowy zdesorbowanego CO₂, strumień ciepła desorpcji wyliczano z równania:

$$Q_{des} = \bar{c}_{abs} \cdot G_{31 CO_2} \quad (5.37)$$

Natomiast współczynnik zużycia ciepła do desorpcji CO₂ z roztworu, wyrażony w MJ/kg_{CO2} (w odniesieniu do jednostki wychwyconego CO₂), można wyznaczyć z równania:

$$q_{des} = \frac{Q_{des}}{G_{31 CO_2}} = \bar{c}_{abs} \quad (5.38)$$

5.6.2. Ciepło odparowania wody

Woda, będąca składnikiem roztworu, w wyparce desorbera przechodzi do fazy gazowej pochłaniając znaczną część dostarczonego do wyparki ciepła i stając się nośnikiem ciepła dla całego układu desorpcji. Temperatura wrzenia amin jest wyższa niż temperatura wrzenia wody dla danego ciśnienia, zatem ich ciepło parowania nie jest tu uwzględnione [166]. Zakładając, że para wodna w desorberze występuje w stanie nasycenia, to znając warunki temperatury i ciśnienia można wyznaczyć wartość Q_{par} z poniższego równania [173]:

$$Q_{par} = r_{H_2O} \cdot \frac{P_{31 H_2O}}{P_{31 CO_2}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_2}} \cdot G_{31 CO_2} \quad (5.39)$$

gdzie:

r_{H_2O} – ciepło parowania wody, kJ/kg_{H2O}

$P_{31 i}$ – ciśnienie cząstkowe składnika i na szczycie desorbera, kPa_(abs)

Podczas uzgodnienia bilansu masowego uwzględniono warunki panujące na szczycie desorbera według równań (5.11) oraz (5.12). Zatem przy wyliczeniu strumienia ciepła do odparowania wody wykorzystano przepływ wody w mieszaninie paro-gazowej opuszczającej desorber $G_{31 H_2O}$ kg/h, zgodnie z równaniem:

$$Q_{par} = r_{H_2O} \cdot G_{31 H_2O} \quad (5.40)$$

Gdzie r_{H_2O} wyznaczono według równania (5.13). W celu wyznaczenia współczynnika zużycia ciepła do odparowania wody z roztworu w przeliczeniu na jednostkę wychwyconego CO₂ w MJ/kg_{CO2} przyjęto zatem:

$$q_{par} = \frac{Q_{par}}{G_{31 CO_2}} = r_{H_2O} \cdot \frac{G_{31 H_2O}}{G_{31 CO_2}} \quad (5.41)$$

5.6.3. Ciepło ogrzania roztworu

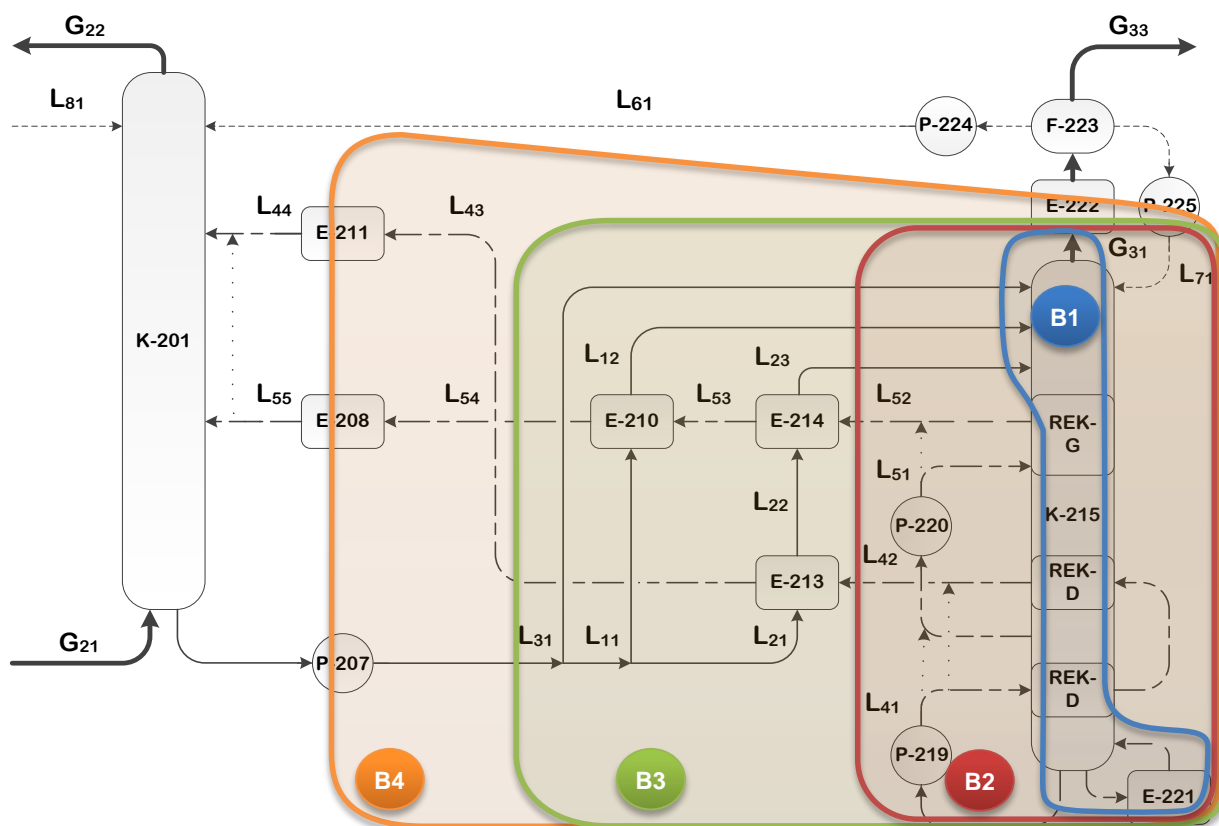
Z punktu widzenia prawidłowego określenia strumienia ciepła zużywanego do ogrzania roztworu Q_{og} , istotna jest znajomość ciepła właściwego roztworu zawierającego CO₂. Zależność $c_w = f(t, a)$ została opisana równaniami (5.3) i (5.4). Q_{og} można wyznaczyć z różnicy wylotowych i wlotowych strumieni ciepła roztworu w desorberze. Stosowną zależność na określenie Q_{og} [21,42] przyjęto ostatecznie w ogólnej postaci wyrażonej poniższym równaniem:

$$Q_{og} = \sum (L c_w t)_{wylot} - \sum (L c_w t)_{wlot} \quad (5.42)$$

gdzie:

- L – wyliczony przepływ masowy roztworu na granicach osłony bilansowej, kg/h
- t – temperatura roztworu w danym punkcie bilansowym, °C
- c_w – ciepło właściwe roztworu w danym punkcie bilansowym, kJ/kgK

Na potrzeby analiz prowadzonych w niniejszej pracy układ wychwyty podzielono na cztery obszary wskazane na rys. 5.4. W każdym z nich występował inny poziom strat ciepła, co prowadziło do zmiany Q_{og} . Zatem szczegółowy sposób wyliczenia Q_{og} , a w konsekwencji także Q_{reg} zależał od przyjętej osłony bilansowej.



Rys. 5.4 Osłony bilansowe procesu wychwyty w Instalacji Pilotowej

Natomiast współczynnik zużycia ciepła do ogrzania roztworu w przeliczeniu na jednostkę wychwyconego CO₂ w MJ/kg_{CO2} zdefiniowano jak poniżej:

$$q_{og} = \frac{Q_{og}}{G_{31 CO_2}} = \frac{\sum(Lc_w t)_{wy\text{lot}} - \sum(Lc_w t)_{wl\text{ot}}}{G_{31 CO_2}} \quad (5.43)$$

5.6.4. Bilans ciepła w osłonie B1

Pierwsza osłona bilansowa przedstawiona na rys. 5.4, obejmowała sam desorber bez rekuperatorów. Strumienie zasilające rekuperatory L_{41} i L_{51} były traktowane, jako niezależne zewnętrzne źródła ciepła do procesu. Strumień L_{71} w testach rozpatrywanych w tej pracy nie był dozowany do desorbera, zatem nie występuje w bilansie. Q_{des} i Q_{par} dla wszystkich osłon bilansowych miały jednakową wartość, wyznaczono je z równań (5.37) i (5.40). Natomiast wyliczenie strumienia na podgrzanie roztworu w tej osłonie $Q_{og,1}$, oparto na równaniu (5.42) i uzyskano:

$$Q_{og,1} = (Lc_w t)_{41} + (Lc_w t)_{51} - (Lc_w t)_{12} - (Lc_w t)_{23} - (Lc_w t)_{31} \quad (5.44)$$

Udział L_{41} i L_{51} (czyli roztworu głęboko i średnio zregenerowanego, AGR i ASR) w Q_{og} wyliczano na drodze indywidualnego bilansowania, i oznaczano jako $Q_{og,AGR}$ i $Q_{og,ASR}$. Ciepło regeneracji w osłonie B1 obliczano na podstawie (5.35) uwzględniając dodatkowe źródła ciepła dla układu w postaci rekuperatorów:

$$Q_{reg,1} = Q_{des} + Q_{par} + Q_{og,1} - Q_{r-g} - Q_{r-d} \quad (5.45)$$

Mając na uwadze równania (5.36) i (5.45), współczynnik zużycia ciepła do regeneracji w tym przypadku można było przedstawić w postaci:

$$q_1 = \frac{Q_{reg,1}}{G_{31 CO_2}} = q_{des} + q_{par} + q_{og,1} - q_{r-g} - q_{r-d} \quad (5.46)$$

Do zamknięcia bilansu niezbędne było wyznaczenie strumieni ciepła dostarczonych do układu przez gorący roztwór zregenerowany przepływający przez rekuperatory. Dla rekuperatora górnego, strumień przekazanego ciepła Q_{r-g} wyznaczano z równania:

$$Q_{r-g} = (Lc_w t)_{51} - (Lc_w t)_{52} \quad (5.47)$$

Dla rekuperatora dolnego zaś, strumień przekazanego ciepła Q_{r-d} wyznaczano z równania:

$$Q_{r-d} = (Lc_w t)_{41} - (Lc_w t)_{42} \quad (5.48)$$

Taki sposób przedstawienia bilansu w osłonie B1 pozwolił ocenić ilość ciepła przekazywaną w każdym z rekuperatorów do układu dla testów z integracją termiczną.

5.6.5. Bilans ciepła w osłonie B2

W drugim podejściu rozpatrywano osłonę bilansową obejmującą zarówno desorber jak i rekuperatory (rys. 5.4).w oparciu o zależność (5.44) i uzyskano:

$$Q_{og,2} = (Lc_w t)_{42} + (Lc_w t)_{52} - (Lc_w t)_{12} - (Lc_w t)_{23} - (Lc_w t)_{31} \quad (5.49)$$

Dla testów bez integracji termicznej w rekuperatorach, wartość $Q_{og,2}$ miała taką samą wartość jak w osłonie B1, gdyż strumienie L_{41} i L_{51} po opuszczeniu wyparki desorbera nie były wprowadzane do rekuperatorów i miały takie same parametry jak odpowiednie strumienie L_{42} i L_{52} .

Podstawowym źródłem strat ciepła w osłonie B2 był desorber oraz rurociągi pomiędzy desorberem a punktami pomiarowymi, sumarycznie oznaczono je jako $Q_{str.D}$. Wyznaczono je korzystając z równań (5.34) i (5.35).

$$Q_{wyp} - Q_{des} - Q_{par} - Q_{og.2} = Q_{str.D} \quad (5.50)$$

Strumień ciepła regeneracji w osłonie B2 obliczano na podstawie (5.34) uzyskując:

$$Q_{reg.2} = Q_{wyp} - Q_{str.D} \quad (5.51)$$

Zatem wedle równania (5.36), współczynnik zużycia ciepła do regeneracji w tej osłonie bilansowej można było przedstawić w postaci:

$$q_2 = \frac{Q_{reg.2}}{G_{31 CO_2}} = q_{des} + q_{par} + q_{og.2} \quad (5.52)$$

Opracowana metoda wyliczania strat ciepła desorbera $Q_{str.D}$ z równań (5.50) i (5.51), pozwoliła na bezpośrednie wyznaczenie współczynników q_1 i q_2 oraz pośrednio q_3 i q_4 , według równań (5.17) do (5.19). Ponadto, znajomość $Q_{str.D}$ dla danego testu pilotowego była bardzo ważna podczas wykonywania symulacji numerycznych procesu. Zazwyczaj straty ciepła nie są możliwe do uwzględnienia w modelu, a ich wysokość należy wtedy zakładać.

Niestety, analiza porównawcza testów przy różnych konfiguracjach procesowych, oparta o bilans na tej osłonie nie była miarodajna. Współczynnik q_2 dla testów z integracją termiczną był znacznie niższy ze względu na to, że roztwór zregenerowany opuszczający rekuperatory, w których następował częściowy odzysk ciepła do procesu desorpcji, miał znacznie niższą temperaturę. W konsekwencji niższe było $Q_{og.2}$ względem testów bez integracji termicznej, w których zasadniczy odzysk ciepła między roztworem nasyconym a zregenerowanym odbywał się w wymiennikach krzyżowych.

5.6.6. Bilans ciepła w osłonie B3

Kolejny etap przygotowania bilansu uwzględniał dodatkowo krzyżowe wymienniki ciepła E-210, E-213 i E-214, (rys. 5.4). Wyliczenie strumienia ciepła na podgrzanie roztworu w tej osłonie $Q_{og.3}$, przeprowadzono w oparciu o zależność (5.44) i uzyskano:

$$Q_{og.3} = (Lc_w t)_{43} + (Lc_w t)_{54} - (Lc_w t)_{11} - (Lc_w t)_{21} - (Lc_w t)_{31} \quad (5.53)$$

W tym ujęciu bilansowym, źródłami strat były dodatkowo krzyżowe wymienniki ciepła oraz rurociągi i punkty pomiarowe, zawory regulacyjne i odcinające zlokalizowane w osłonie bilansowej. Sumarycznie oznaczono je jako $Q_{str.W}$ i wyznaczono korzystając z równań (5.34) i (5.35).

$$Q_{wyp} - Q_{des} - Q_{par} - Q_{og.3} = Q_{str.D} + Q_{str.W} \quad (5.54)$$

Wyznaczenie $Q_{str.W}$ umożliwiło wyliczenie $Q_{reg.3}$ z równania (5.34):

$$Q_{reg.3} = Q_{wyp} - Q_{str.D} - Q_{str.W} \quad (5.55)$$

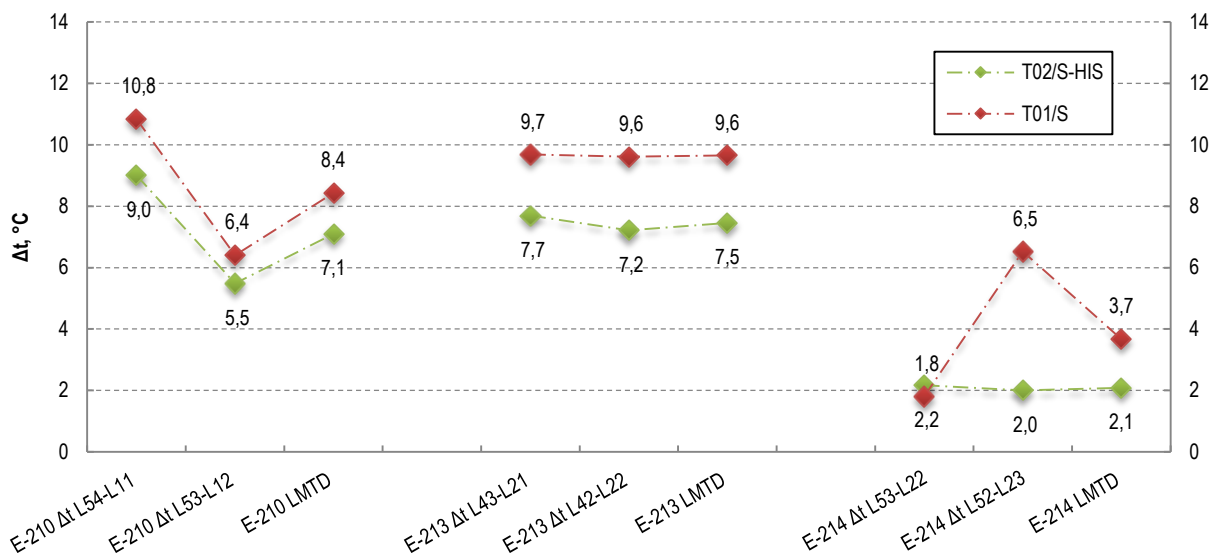
Czyli współczynnik zużycia ciepła do regeneracji w tej osłonie bilansowej według równania (5.36) można było przedstawić w postaci:

$$q_3 = \frac{Q_{reg.3}}{G_{31 CO_2}} = q_{des} + q_{par} + q_{og.3} \quad (5.56)$$

Straty ciepła poszczególnych wymienników wyznaczano na drodze indywidualnego bilansowania wedle danych w punktach bilansowych.

Dzięki zastosowaniu osłony bilansowej B3 uzyskano możliwość wyznaczenia sumarycznych strat ciepła w wymiennikach krzyżowych oraz współczynnika q_3 z równania (5.18). Choć wskaźnik ten faktycznie może już odzwierciedlać jednostkowe zużycie ciepła w badaniach pilotowych, to szczegółowa analiza wyników testów pokazała, że czasami bywał on zawodny przy porównywaniu badań prowadzonych dla różnych parametrów i konfiguracji procesowych.

Powierzchnia wymiany ciepła w wymiennikach krzyżowych, zaprojektowanych na konkretne warunki przepływu i temperatury, pozostawała jednakowa dla wszystkich testów. W niektórych przypadkach, gdy zmieniano przepływy strumieni lub intensywność grzania roztworu w wyparce, dostępna powierzchnia wymiany nie była wystarczająca z punktu widzenia efektywnego przekazania ciepła między strumieniami. Osiągano wtedy wyraźnie gorsze parametry, ze względu na to, że gorący strumień roztworu opuszczając wymiennik krzyżowy, miał wyższą niż projektowo zakładano temperaturę i trafiał do chłodnicy. Tam „nadmiar ciepła” był tracony, zamiast być przekazany do zimnego roztworu nasyconego jeszcze w wymienniku krzyżowym i wykorzystany w procesie.



Rys. 5.5 Wymienniki krzyżowe, Δt na wlocie i wylocie dla T01 i T02

Omawianą różnicę zaprezentowano na rys. 5.5, na przykładzie dwóch testów. W teście T02 proces prowadzono w konfiguracji S-HIS, czyli z wykorzystaniem integracji termicznej, natomiast w teście T01 proces prowadzono z wyłączonym obiegiem rekuperatorów. Wartość $\Delta t_{L54-L11} = 10,8^\circ\text{C}$ dla T01, bardziej odbiega od projektowej dla wymiennika E-210 wartości 7°C niż w T02. W wymienniku E-213, gdzie różnica między samymi testami była podobna, oba wyniki w mniejszym stopniu odbiegały od wartości projektowej $\Delta t_{L43-L21} = 7^\circ\text{C}$.

Odnosząc się do równania (3.13), dotyczącego wyznaczania ciepła regeneracji, należy podkreślić, że w celu miarodajnego porównywania różnych konfiguracji procesowych, wartość Δt wpływająca na wyznaczenie q , powinna być jednakowa. Nadmiar ciepła tracony w chłodnicach nie zależy od charakteru procesu i można go w praktyce wyeliminować poprzez dobór odpowiedniej powierzchni wymienników dla określonych już ściśle warunków jego prowadzenia. W związku z tym, do oceny efektywności procesu wychwytu wyznaczono w niniejszej pracy jeszcze jeden obszar bilansowy, dzięki któremu wpływ tej straty został uwzględniony.

5.6.7. Bilans ciepła w osłonie B4

Czwarty obszar bilansowania uwzględniał dodatkowo częściowe straty ciepła w chłodnicach (rys. 5.4). Ze względu na potrzebę ujednoczenia wyników dla testów prowadzonych w różnych warunkach i konfiguracjach, uznano, że każdy strumień roztworu mający temperaturę $\Delta t_{L54-L11} > 7^\circ\text{C}$ oraz $\Delta t_{L43-L21} > 7^\circ\text{C}$ wchodzący do chłodnicy przyczynia się do powstania sumarycznej straty ciepła, oznaczonej w niniejszej pracy jako $Q_{str.Ch\Delta}$.

Wyliczenie strumienia ciepła na podgrzanie roztworu w tej osłonie $Q_{og.4}$, przeprowadzono na podstawie zależności (5.44).

$$Q_{og.4} = L_{43}(c_w t)_{21+7^\circ\text{C}} + L_{54}(c_w t)_{11+7^\circ\text{C}} - (Lc_w t)_{11} - (Lc_w t)_{21} - (Lc_w t)_{31} \quad (5.57)$$

W równaniu (5.57), strumień ciepła dla L_{43} i L_{54} liczony był dla wartości temperatury, której wartość otrzymano poprzez powiększenie o 7°C odpowiednio t_{21} i t_{11} .

$Q_{str.Ch\Delta}$ wyznaczono korzystając z równań (5.34) i (5.35).

$$Q_{wyp} - Q_{des} - Q_{par} - Q_{og.4} = Q_{str.D} + Q_{str.W} + Q_{str.Ch\Delta} \quad (5.58)$$

W przypadku, gdy $\Delta t_{L54-L11}$ i $\Delta t_{L43-L21}$ miały niekiedy wartość mniejszą niż 7°C , $Q_{str.Ch\Delta}$ przyjmowało wartości ujemne. Straty ciepła w poszczególnych chłodnicach wyliczono na drodze indywidualnego bilansowania. Wyznaczenie $Q_{str.Ch\Delta}$ umożliwiło wyliczenie $Q_{reg.4}$ z równania (5.34).

$$Q_{reg.4} = Q_{wyp} - Q_{str.D} - Q_{str.W} - Q_{str.Ch\Delta} \quad (5.59)$$

Podobnie jak poprzednio, współczynnik zużycia ciepła do regeneracji w tej osłonie bilansowej, można było wyznaczyć korzystając z równania (5.36) i przedstawić w postaci:

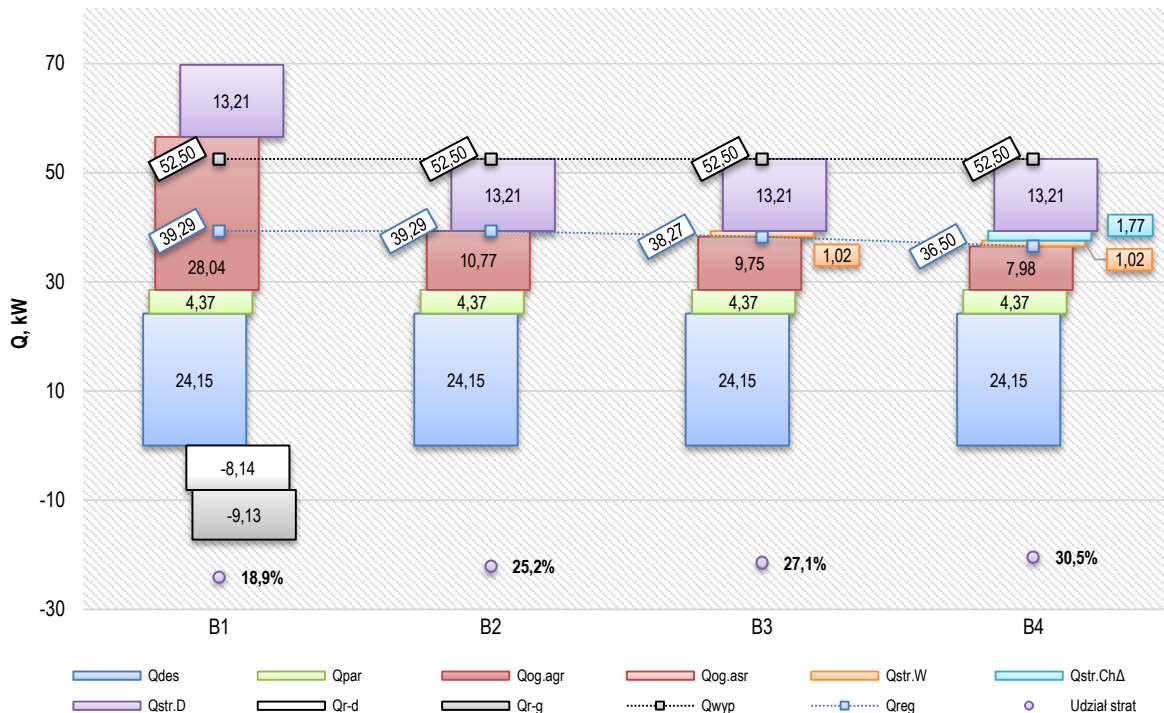
$$q_4 = \frac{Q_{reg.4}}{G_{31} CO_2} = q_{des} + q_{par} + q_{og.4} \quad (5.60)$$

Zastosowanie tej osłony bilansowej dało możliwość wyznaczenia współczynnika q_4 z równania (5.18). Wskaźnik wyliczony w ten sposób ma w pewnym stopniu charakter wartości estymowanej. Jednak takie podejście jest konieczne, aby uwzględnić sytuacje, w których parametry procesu odbiegają od projektowych i możliwe było porównanie różnych jego wariantów. Z drugiej strony, dzięki wyliczeniu $Q_{str.Ch\Delta}$, konieczność zastosowania większej powierzchni wymiany ciepła w wymiennikach krzyżowych dla niektórych konfiguracji została uwzględniona w analizie ekonomicznej.

Na rys. 5.6 przedstawiono graficzną prezentację bilansu ciepła dla testu T02 w czterech osłonach bilansowych. Na tym rysunku wyraźnie widać, że udział Q_{des} w sumarycznej ilości ciepła potrzebnej do regeneracji roztworu absorpcyjnego jest największy. Nie jest to wielkość, na którą można istotnie wpłynąć poprzez zmianę warunków czy konfiguracji procesowej, a raczej poprzez zamianę składu roztworu absorpcyjnego. Kolejnym składnikiem jest Q_{og} , a najmniejszy udział ma Q_{par} . Obie wielkości zależą od warunków panujących w desorberze, zatem poprzez zmianę parametrów pracy desorbera można wpływać na ich udział w Q_{reg} .

Spośród strat ciepła największy udział mają te pochodzące z desorbera. W prowadzonych badaniach kształtowały się zwykle w przedziale 20 – 27% mocy Q_{wyp} , dodatkowe 3 – 7 p.p. strat miało swoje źródło w wymiennikach krzyżowych i chłodnicach. Taki poziom strat ciepła dla instalacji badawczej jest akceptowalny. Jak raportowano w [177–179], straty ciepła mogą sięgać do 35%, zależnie od przyjętych rozwiązań konstrukcyjnych. W testach prowadzonych bez integracji termicznej notowano wzrost $Q_{str.W}$ i $Q_{str.Ch\Delta}$ względem

$Q_{str.D}$, z racji mniejszego obciążenia cieplnego desorbera a większego wymienników krzyżowych i chłodnic.



Rys. 5.6 Składniki bilansu ciepła w osłonach bilansowych B1 do B4 dla testu T02

5.7. Symulacja procesu wychwytu CO₂

Zbilansowane wyniki badań pilotowych wykorzystano do przygotowania modelu procesowego desorpcji CO₂ z roztworu nasyconego. Dzięki temu, wpływ integracji termicznej na proces wychwytu CO₂, można było zweryfikować także poprzez badania symulacyjne. Do przeprowadzenia tych badań wykorzystano dostępny w IChPW symulator procesowy ProTreat. Program ten pozwala określić poszukiwane wartości parametrów procesowych oraz dane projektowe aparatów i urządzeń. Umożliwia on rozwiązywanie układów równań bilansowych przy wykorzystaniu własnej bazy własności fizykochemicznych substancji oraz zaimplementowanych algorytmów numerycznych.

5.7.1. Oprogramowanie symulacyjne

Według informacji producenta, firmy Optimized Gas Treating, oprogramowanie ProTreat jest w pełni elastycznym pakietem do symulacji przepływu w operacjach wzbogacania gazu, odwadniania i usuwania składników kwaśnych. Jest on dedykowany do usuwania CO₂ i H₂S, razem lub osobno, z mieszanin z innymi gazami w takich aplikacjach jak oczyszczanie gazu ziemnego, gazów rafineryjnych, strumieni gazu EOR, strumieni gazu syntezowego, gazów przy syntezie amoniaku i wodoru, gazów odlotowych z instalacji Clausa, a także wychwytywanie CO₂ z gazów spalinowych, czy też wzbogacanie gazów kwaśnych.

Zastosowana wersja ProTreat 6.5.1 pozwala na symulowanie usuwania gazów kwaśnych przy użyciu roztworów wodnych zawierających następujące składniki: MEA, DEA, MDEA, Piperazyna, AMP, Glicynian Sodu, Glicynian Dimetylu Potasu, Węglan Potasu, NaOH i KOH. Symulacje mogą być przeprowadzane przy użyciu pojedynczych absorbentów, jak również ich mieszanin. Program zawiera także pokaźną bazę danych dla komercyjnych

absorbentów oraz wielu rodzajów wypełnień do kolumn, renomowanych producentów. Można dzięki temu dokonywać szczegółowych analiz dostępnych technologii separacji gazów [180].

Najważniejszą pojedynczą cechą programu jest fakt zaimplementowania w nim pełnego modelu wymiany masy i ciepła dla absorberów i desorberów, niezależnego od rodzaju procesu i absorbentu. Model ten wykonuje bezpośrednie obliczenia separacji na każdej półce w kolumnie (lub w ramach każdej sekcji usypanego lub strukturalnego wypełnienia). Model dotyczący wymiany masy w pełni uwzględnia parametry konstrukcyjne półki, a w przypadku kolumn z wypełnieniem wykorzystuje charakterystyki wypełnienia, takie jak typ, rozmiar i materiał wypełnienia.

ProTreat zawiera też model termodynamiczny pn. *OGT Gas Treating* do wyznaczania równowagi gazów kwaśnych w roztworach amin. Jest to model oparty o współczynniki aktywności, który został opracowany na podstawie tysięcy pomiarów równowag para–ciecz. Baza właściwości fizycznych zawiera aktualne dane dotyczące m.in wpływu stopnia nasycenia gazem kwaśnym na gęstość absorbentu, lepkości, ciepła właściwego, napięcia powierzchniowego i ciepła absorpcji, a także kompleksowe dane kinetyczne dla wszystkich możliwych reakcji amina–CO₂. Modele dotyczące absorbentów fizycznych wykorzystują równanie stanu dla gazu i model współczynnika aktywności dla fazy ciekłej [181].

Pewną wadą tego programu jest fakt, że nie daje on możliwość ingerencji w model lub jego zamiany, toteż implementacja własnych rozwiązań, czy też danych fizykochemicznych, nie jest możliwa.

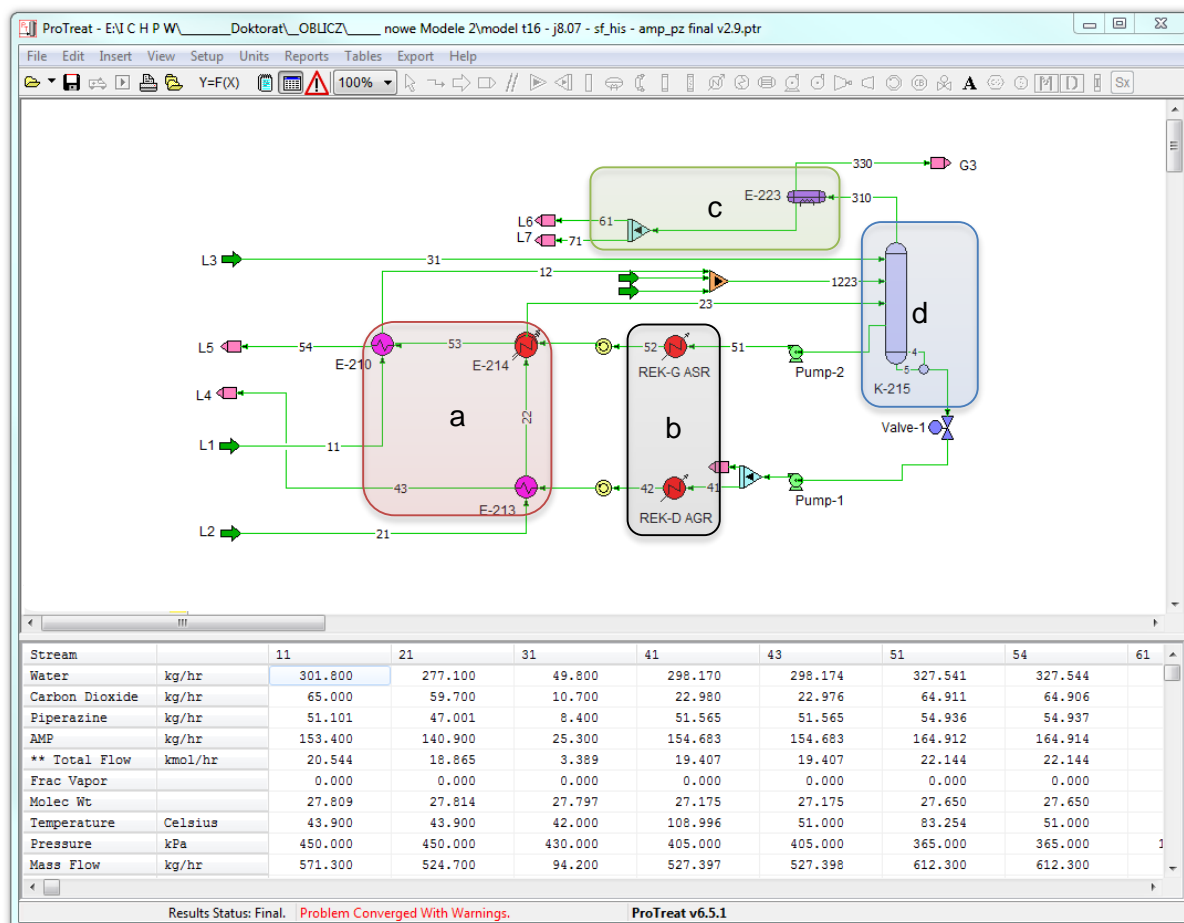
5.7.2. Model procesowy

W przyjętym programie każdy proces technologiczny może być odwzorowany jako zespół prostszych elementów - operacji i chemicznych procesów jednostkowych, związanych i współpracujących ze sobą za pośrednictwem strumieni materiałowych i energetycznych. Każdemu rodzajowi aparatu lub urządzenia, mającemu własny symbol graficzny, jest przypisywany odpowiedni model procesowy. Zakłada się przy tym, że wszystkie przemiany fizyczne i chemiczne w danym procesie przebiegają tylko w aparatach i urządzeniach. Łączące je strumienie materiałowe pozostają w stanie równowagi fizykochemicznej, zachowując stałe wartości wszystkich parametrów danego strumienia. Na rys. 5.7 przedstawiono utworzony w ProTreat schemat procesu wychwytu realizowanego w Instalacji Pilotowej.

Opracowany w niniejszej pracy model obejmował swoim zakresem elementy procesu zawarte w osłonie bilansowej B3 (rys. 5.4). Uznano je za kluczowe przy ocenie rozpatrywanego rozwiązania. Spośród nich wyszczególniono następujące węzły:

- desorber z wyparką i układem rekuperacji,
- zespół wymienników krzyżowych,
- układ schładzania wychwyconego gazu i separacji wilgoci.

Cykl prac dotyczących modelowania procesu wychwytu w Instalacji Pilotowej obejmował: nadanie wartości parametrom strumieni wejściowych na podstawie danych bilansowych z testów pilotowych, określenie warunków pracy układów jednostkowych poszczególnych elementów modelu, przeprowadzenie symulacji procesowych oraz ocenę zgodności danych wyjściowych, czyli porównanie otrzymanych w symulacjach parametrów pracy desorbera oraz strumieni wylotowych z danymi eksperymentalnymi. Badania wpływu HIS na proces desorpcji CO₂ realizowano poprzez włączenie bądź wyłączenie wariantu integracji termicznej w modelu (punkt 5.7.3) w kolejnych testach symulacyjnych.



Rys. 5.7 Graficzna prezentacja modelu procesowego do badania wpływu integracji termicznej na efektywność desorpcji CO₂ z nasyconego roztworu aminowego, na przykładzie wyników z testu T16 (a – zespół wymienników krzyżowych, b – układ rekuperatorów „strona zimna”, c – układ schładzania i separacji wilgoci z gazu, d – desorber z rekuperatorami „strona gorąca”)

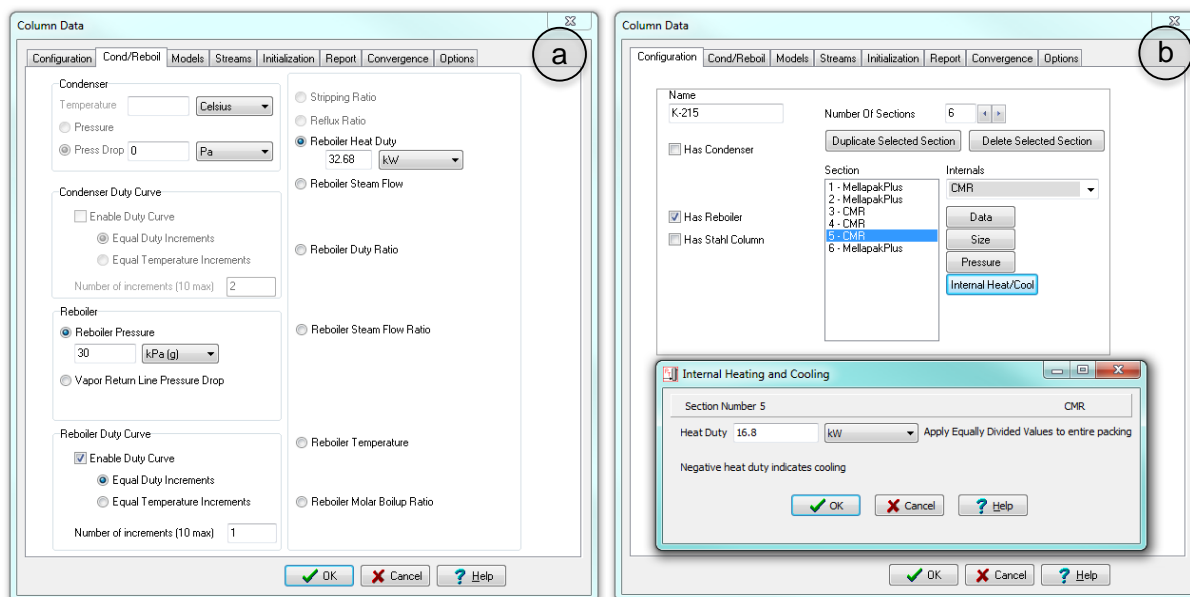
Ze względu na to, że modelowanie procesu absorpcji CO₂ stanowi osobne zagadnienie, nie objęte zakresem niniejszej pracy, to opracowany model nie zawiera części absorpcyjnej oraz strumienia spalin. Wynika to z tego, że w modelu nadawano wartości, między innymi parametrom strumieni wejściowych L1, L2, L3, tak aby były najbardziej zbliżone do wyników otrzymanych podczas badań pilotowych. Zatem wszelkie niedoskonałości wynikające z modelu absorbera wpływałyby na parametry tych strumieni, zwłaszcza na stopień karbonizacji roztworu α . Utrudniłoby to porównywanie testów i mogłoby rzutować na ocenę efektywności rozpatrywanej integracji termicznej desorbera. Podobne podejście do analizy symulacyjnej desorbera zastosował Wagener w swojej rozprawie doktorskiej [102].

5.7.3. Kluczowe części składowe modelu procesowego

Węzeł desorpcji

Proces desorpcji został zasymulowany dzięki wykorzystaniu dostępnego w programie ProTreat gotowego modułu przeznaczonego do obliczania kolumn absorpcyjnych, destylacyjnych oraz odpędowych. Narzędzie to pozwala zastosować szereg różnych rodzajów elementów wewnętrznych, w tym półki lub wypełnienie strukturalne czy też usypowe. Funkcja desorbera pełniona jest przez kolumnę dzięki wybraniu i określeniu parametrów pracy modułu wyparki (ang. *reboiler*) rys. 5.8a. W przypadku półek obliczenia prowadzone są kolejno, dla każdej z nich z osobna, traktowanej jako rzeczywisty etap separacji. W przypadku sekcji

z wypełnieniem strukturalnym program dzieli całkowitą wysokość złoża na pewną liczbę segmentów, a następnie traktuje te segmenty w sposób podobny do półek. Przy czym użytkownik ma wpływ na sposób podziału złoża [180].



Rys. 5.8 Okna dialogowe modułu kolumny w programie ProTreat do wprowadzenia parametrów modelu procesowego desorbera, przy wykorzystaniu danych z testu T16

(a – ustalenie parametrów pracy wyparki, b – ustalenie konfiguracji i parametrów sekcji z wypełnieniem oraz modułu „Internal Heating and Cooling”)

Istotnym etapem opracowania modelu procesowego desorbera K-215 (rys. 5.7d) było właściwe dobranie i określenie sekcji z wypełnieniem. W tym celu, wprowadzono parametry kolumny zbliżone w jak największym stopniu do rzeczywistych danych desorbera z Instalacji Pilotowej. Posiłkowano się przy tym, zestawieniem przedstawionym w tab. 4.1. W modelu desorbera zdefiniowano sześć sekcji (rys. 5.8b), które według kolejności odpowiadały następującym rzeczywistym sekcjom z wypełnieniem, S11, S09, S08, S06, S04 oraz S02. Ze względu na to, że w rozpatrywanych przypadkach nie dozowano strumienia L_{71} , sekcja S13 nie została uwzględniona w powyższym zestawieniu, ponieważ program nie pozwala na przeprowadzenie obliczeń sekcji z jednofazowym przepływem. Pozostałe sekcje, ze względu na uproszczenie modelu zostały potraktowane jako takie, w których przemiany fazowe nie zachodzą, i nie zostały wprowadzone do modelu. Wyjątkiem była sekcja S01, która została uwzględniona w modelu jako wyparka.

Wyspa wymiany ciepła

Odwzorowanie pracy wymienników krzyżowych E-210, E-213 oraz E-214, zostało zrealizowane poprzez wykorzystanie modułu wymiennika ciepła o przeciwprądowym przepływie (rys. 5.7a). Jest w nim zamodelowana wymiana ciepła pomiędzy jednym strumieniem gorącym (AGR lub ASR) i jednym strumieniem zimnym (AN). Powierzchnia wymiennika i współczynniki przenikania ciepła mogą być opcjonalnie określone.

Podczas symulacji wymienników wybrano tryb obliczeniowy „Simple Energy Balance” (pol. Prosty bilans energetyczny), gdzie dokonywana była tylko kalkulacja cieplna. Stan jednego ze strumieni pozostawał nieokreślony przez użytkownika i był obliczany na podstawie bilansu entalpii w wymienniku. Zazwyczaj definiowano temperaturę wylotowego strumienia po stronie gorącej, czyli roztworu zregenerowanego. Pozwalało to uzyskiwać pożądaną

temperaturę strumieni L_4 i L_5 na wylocie z rozpatrywanej osłony bilansowej, by uzyskać warunki procesu jak w badaniach pilotowych.

Przy takim podejściu wielkość powierzchni wymiany nie była czynnikiem limitującym strumień wymienionego ciepła. Wykluczono dzięki temu wpływ dodatkowej straty ciepła, która występowała podczas realizacji badań pilotowych w niektórych konfiguracjach, jak to wyjaśniono w punkcie 5.6.6. Wyeliminowanie wpływu $Q_{str.Ch\Delta}$ na proces umożliwiło bezpośrednie porównanie testów prowadzonych z integracją termiczną i bez niej, a wartość współczynnika q_3 i q_4 w obliczeniach symulacyjnych była wówczas jednakowa. Dlatego też, model procesowy oparto na danych bilansowych z osłony bilansowej B3.

Sekcja wydzielania wody ze strumienia CO₂

Praca chłodnicy gazu E-222 i separatora wilgoci F-223 odwzorowana była przez zastosowanie modułu typu Flash. Działał on w trybie „TP”, czyli dokonywał kalkulacji dla strumienia gazu w oparciu o nastawioną temperaturę gazu na wyjściu. Z wyliczeń bilansowych, wynikowo otrzymywano ilościowe zapotrzebowanie na strumień ciepła do odebrania w celu wykroplenia kondensatu i uzyskania konkretnej temperatury gazu na wyjściu z osłony bilansowej.

5.7.4. Symulacja integracji termicznej

Model kolumny posiada wbudowany moduł „internal heating and cooling” (pol. wewnętrzne grzanie i chłodzenie). Pozwala on na doprowadzenie lub odebranie strumienia ciepła z kolumny w dowolnej sekcji z wypełnieniem. Zazwyczaj wykorzystywany jest w symulacji pracy kolumny absorpcyjnej gdzie zaimplementowany jest układ międzystopniowego chłodzenia absorbera (ang. *absorber intercooling*) [182] lub do zasymulowania strat ciepła do otoczenia. W przypadku sekcji z wypełnieniem wprowadza się wartość obciążenia cieplnego, a wartość ta jest równo dzielona na całą sekcję. Dodatnia wartość oznacza energię dodaną do kolumny (ogrzewanie). Wartość ujemna reprezentuje energię pobraną z kolumny (chłodzenie).

W niniejszej pracy moduł ten został wykorzystany do zasymulowania „gorącej strony” wymiany ciepła rekuperator-desorber, w której strumienie L_{41} i L_{51} przekazywały strumień ciepła do wnętrza desorbera. Pracę rekuperatora górnego uwzględniono w sekcji 3 modelu desorbera, przydzielając odpowiedni strumień ciepła ze znakiem dodatnim. Jednocześnie ochłodzenie strumienia L_{51} realizowano w hipotetycznej chłodnicy, opartej na modelu wymiennika ciepła, gdzie zadawano strumień ciepła o takiej samej wartości ale z przeciwnym znakiem. Dzięki temu symulowano „zimną stronę” wymiany ciepła rekuperator-desorber. Pracę dolnego rekuperatora symulowano analogicznie, z tym, że obciążenie cieplne dzielono proporcjonalnie między sekcje 4 i 5 modelu desorbera.

6. Badania pilotowe

W części eksperymentalnej objętej zakresem tego opracowania skupiono się na szczegółowym zbadaniu wpływu integracji termicznej na proces wychwytu CO₂ ze spalin z bloku węglowego. Badania przeprowadzono na Instalacji Pilotowej dla kilku konfiguracji tego procesu z wykorzystaniem metodyki opisanej w poprzednim rozdziale.

Analizie poddano dwie grupy wyników. W grupie testów podstawowych skoncentrowano się na porównywaniu par testów przeprowadzonych w zbliżonych warunkach różniących się tym, że roztwór przepływał lub też nie przepływał przez układ integracji termicznej w desorberze. Porównania takiego dokonano dla klasycznej konfiguracji procesowej S oraz dla dwóch innych możliwych do zrealizowania w instalacji, DAF i SF. Badania prowadzono dla dwóch roztworów absorpcyjnych MEA 30% oraz AMP/Pz 30/10%. Szczegółowe wyniki pomiarów oraz parametry wyznaczone na drodze bilansu masowego i cieplnego dla tych testów zebrano w postaci tabel i zamieszczono w Załączniku C.

W celu pełniejszego zrozumienia procesu wychwytu w Instalacji Pilotowej oraz weryfikacji uzyskanych wyników został ponadto wykonany i poddany analizie zestaw testów pomocniczych. Testy te opracowano według tego samego schematu, który zastosowano w grupie podstawowej. Nie zostały jednak dołączone szczegółowe wyniki, a jedynie zestawiono podstawowe dane w postaci tabel w odpowiednich punktach tego rozdziału.

Tab. 6.1 Zestawienie testów pilotowych poddanych analizie

Lp.	Testy	Absorbent	Charakterystyka
1	2	3	4
Testy podstawowe			
1.	T01 – T06	MEA	Seria określająca wpływ integracji termicznej w konfiguracjach procesowych S, DAF, SF
2.	T11 – T17	AMP/Pz	Seria określająca wpływ integracji termicznej w konfiguracjach procesowych S, DAF, SF
Testy pomocnicze			
3.	T21 – T23	MEA	Seria określająca wpływ stężenia CO ₂ w spalinach na proces
4.	T31 – T33	MEA	Seria określająca wpływ L/G na proces
5.	T41 – T46	AMP/Pz	Seria określająca wpływ mocy grzania na proces oraz powtarzalność testów

6.1. Wpływ kluczowych zmiennych na proces wychwytu CO₂

Badania eksperymentalne prowadzone w obiekcie przemysłowym charakteryzują się tym, że na ich wyniki może wpływać szereg czynników niezależnych od działań zespołu badawczego, a których wpływ należy oszacować i albo uwzględnić, albo pominąć.

Najważniejszym czynnikiem wpływającym na proces, a pozostającym poza kontrolą zespołu, były zmiany składu spalin pobieranych z bloku węglowego. Zagadnienie to omówiono szerzej w punkcie 6.1.1. W przypadku instalacji znajdującej się na otwartym terenie duża zmienność temperatury otoczenia, nawet o kilkanaście stopni w ciągu doby, mogła mieć też wpływ na wysokość strat ciepła układu, zwłaszcza w desorberze ($Q_{str.D}$). Nie przeprowadzono dedykowanych badań wpływu temperatury otoczenia na proces jednak podczas serii testów T41 – T46, zaobserwowano jej wpływ, co omówiono szczegółowo w punkcie 6.1.3.

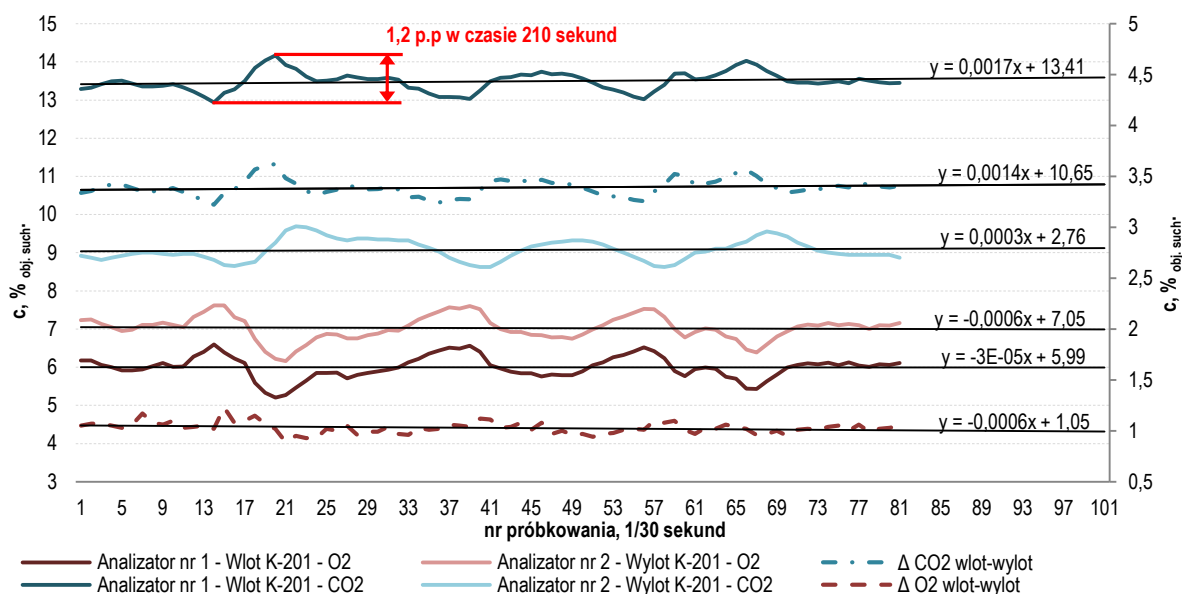
Bieżąca kontrola bilansu wodnego była istotna dla utrzymania odpowiedniego stężenia roztworu. Nie było to jednak łatwe ze względu na częściowe straty wody w postaci pary unoszonej ze strumieniem gazu w absorberze i desorberze. Zwłaszcza gdy intencjonalne zmiany parametrów procesu w różnych testach wpływały bezpośrednio na temperaturę i ciśnienie fazy gazowej na szczycie tych aparatów. Ponadto, układ badawczy w tej skali

wykazywał też pewną bezwładność w zmianach stężenia roztworu podczas uzupełniania strat wody, co samo w sobie było utrudnione ograniczoną dokładnością działania pomocą pompy dozującej. Wpływ stężenia roztworu na proces wychwytu nie był badany, jednak dokładano starań, by utrzymywać je na stałym poziomie. Z analizy porównawczej wykluczono testy z grupy podstawowej ze zbyt dużą różnicą w stężeniu aminy $\Delta C_p > 1,25$ p.p. Wpływ zmian parametrów niezależnych oraz trudnych do kontrolowania i zdefiniowania minimalizowano poprzez prowadzenie testów porównawczych w niewielkich odstępach czasu, w miarę możliwości kolejno po sobie. Powtarzalność testów badawczych sprawdzono z dobrym rezultatem w serii T41 – T46.

W grupie testów pomocniczych przedstawiono wyniki z badań wpływu parametrów zależnych, takich jak moc wyparki desorbera (Q_{wyp}) oraz współczynnika L/G , na sprawność usuwania oraz współczynnik zużycia ciepła. Wpływu pozostałych parametrów (takich jak ciśnienie w absorberze i desorberze, temperatura pracy absorbera) nie badano. W czasie bezpośrednio porównywanych testów utrzymywano je na jednakowym poziomie.

6.1.1. Stężenie CO₂ w spalinach

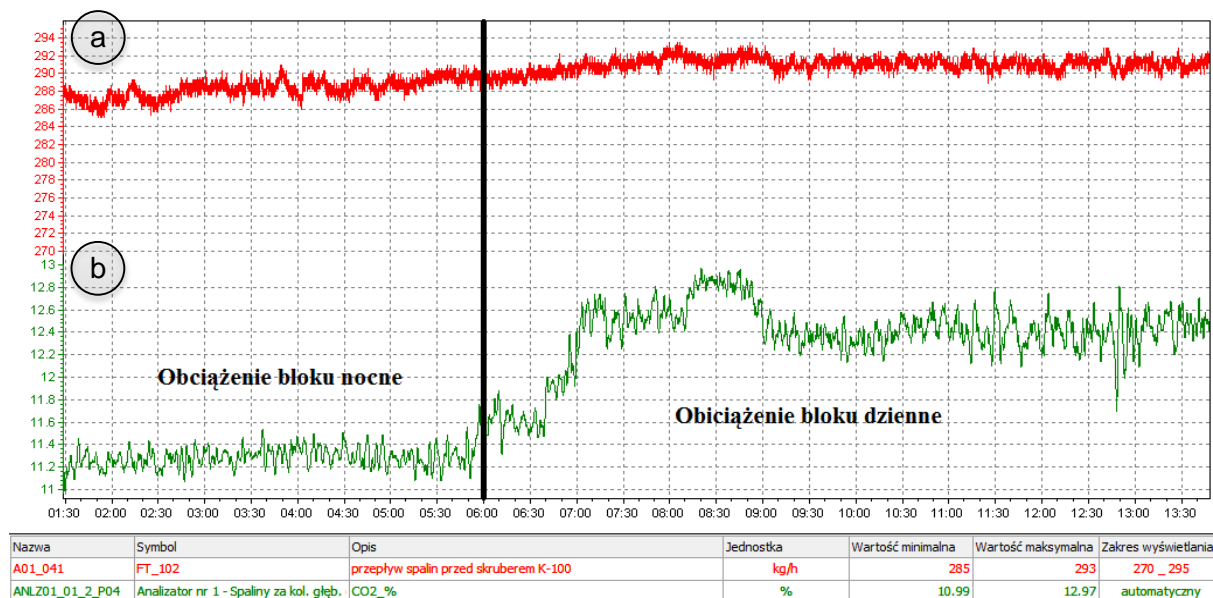
Decydującym czynnikiem wpływającym na przebieg procesu był skład spalin, a w szczególności stężenie ditlenku węgla w gazie kierowanym do absorbera Instalacji Pilotowej, C_{21CO_2} . Część badań przeprowadzono w Elektrowni Łaziska, gdzie pobierano spaliny w punkcie zlokalizowanym w ciągu technologicznym za instalacją mokrego odsiarczania spalin. Do pierwszej nitki układu odsiarczania doprowadzane były spaliny z bloków węglowych Nr 9 i 10 z kotłami pyłowymi. Powodowało to, że wszelkie działania prowadzone na tych blokach wpływały na skład spalin kierowanych do Instalacji Pilotowej. Obserwowano często, m.in., długotrwałe wahania wartości C_{21CO_2} w zakresie 8 – 14%obj.



Rys. 6.1 Przebieg zmian stężenia CO₂ i O₂ w gazie doprowadzającym do absorbera K-201 (analizator nr 1) i wyprowadzającym z niego (analizator nr 2)

Dodatkowym problemem były chwilowe zmiany tego stężenia, których amplituda mogła sięgać ± 1 p.p. w krótkim przedziale czasu, co dyskwalifikowało daną grupę wyników. Wykres na rys. 6.1 przedstawia przykładowy przebieg zmienności stężenia ditlenku węgla i tlenu w gazie na wlocie i wylocie z absorbera podczas jednego ze zdyskwalifikowanych testów. Z obserwacji linii trendów z próbkowaniem co 30 sekund wynika, że stężenie wlotowe

CO₂ silnie oddziaływało na jego stężenie w gazie oczyszczonym. Lokalne maksimum c_{21CO_2} objawiało się po krótkim czasie lokalnym maksimum dla c_{22CO_2} . Na rys. 6.1 wyraźnie także widać zmiany stężenia wlotowego O₂ świadczące o zmianach stosunku ilości powietrza do paliwa w obu blokach węglowych. Zestawienie zmian stężenia O₂ i CO₂ pozwala na określenie, czy zmiany CO₂ są związane z układem badawczym, czy też mają swoje źródło poza nim.



Rys. 6.2 Przebieg kluczowych parametrów spalin w czasie zmiany obciążenia pracy bloku
(a – przepływ spalin do Instalacji Pilotowej, b – zawartość CO₂ w spalinach)

Drugi etap badań przeprowadzono w Elektrowni Jaworzno, gdzie Instalacja Pilotowa podłączona była do kanału spalin przed wentylatorem ciągu w bloku Nr 3 z kotłem fluidalnym. Zaobserwowano, że ze względu na charakter prowadzonego w bloku węglowym sposobu odsiarczania spalin, średnie wartości c_{21CO_2} w kierowanym do badań gazie, kształtowały się w przedziale 12 – 14%_{obj.}. Spowodowało to, że część rozpoczętych serii badawczych należało powtórzyć z uwzględnieniem wyższego c_{21CO_2} . Zaobserwowano również, że chwilowe zmiany stężenia są mniejsze i występują rzadziej niż w badaniach prowadzonych w Elektrowni Łaziska. Nadal jednak problemem były długotrwałe zmiany c_{21CO_2} , zwłaszcza podczas zmian obciążenia bloku, do których dochodziło czasami kilka razy na dobę. Utrudniało to planowanie i prowadzenie dłuższych serii badań o zbliżonych parametrach wlotowych. Jako przykład zmian pracy bloku wpływający długofalowo na warunki wlotowe zaprezentowano rys. 6.2 [143]. Obrazuje on zmianę parametrów podczas 12-godzinnego ruchu układu badawczego, obejmującego przejście bloku z pracy w reżimie nocnym na dzienny, co wiązało się ze zmianą mocy bloku. Tego typu zmiany powodowały zazwyczaj kilkugodzinny niestabilny przepływ spalin ze zmiennym stężeniem i ciśnieniem wlotowym, co miało także wpływ na pracę dmuchawy podającej spaliny do Instalacji Pilotowej.

W celu przeanalizowania wpływu stężenia CO₂ w spalinach na przebieg procesu zestawiono w tab. 6.2 trzy testy przeprowadzone w jednej serii badawczej w konfiguracji standardowej z integracją termiczną podczas kampanii badawczej realizowanej w Elektrowni Łaziska. Głównym parametrem zmiennym w tych testach było c_{21CO_2} (poz.9 w tab. 6.2). Pozostałe istotne parametry, jak napływ roztworu nasyconego do absorbera L_{45} , przepływ gazu G_{21} oraz strumień ciepła do regeneracji roztworu w desorberze Q_{wyp} , utrzymywano na jednakowym poziomie. Jak można zauważyć w tab. 6.2, ze wzrostem c_{21CO_2} spadała sprawność usuwania CO₂ ze spalin η (poz. 4) i zmniejszało się też zużycie ciepła do regeneracji, wyrażone współczynnikiem q_4 (poz. 6).

Tab. 6.2 Zestawienie kluczowych parametrów dla serii testów T21 – T23 w konfiguracji standardowej z HIS

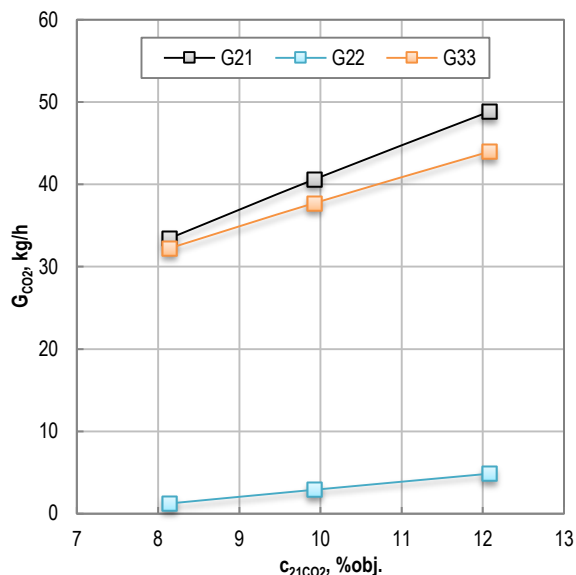
Lp.	Pozycja	Ozn.	Wartość		
1	2	3	4	5	6
1.	Nr testu		T21	T22	T23
2.	Konfiguracja procesowa testu (S/DAF/SF ±HIS)		S-HIS	S-HIS	S-HIS
3.	Rodzaj roztworu absorpcyjnego		MEA 30%		
4.	Sprawność usuwania CO ₂ ze spalin, %	η	96,4	92,9	90,0
5.	Niepewność sprawności usuwania CO ₂ , %	S_η	1,4	1,2	1,0
6.	Współczynnik zużycia ciepła do regeneracji r-ru netto, MJ/kgCO ₂	q_4	3,75	3,39	3,05
7.	Niepewność współczynnika zużycia ciepła, MJ/kgCO ₂	S_{q_4}	0,05	0,05	0,05
8.	Stos. przepływu cieczy do gazu w absorberze, kg/kg	L/G	3,97	3,93	3,84
9.	Stężenie CO ₂ w spalinach do absorbera, %obj.	$C_{21\ CO_2}$	8,14	9,93	12,08
10.	Przepływ spalin do absorbera, kg/h	G_{21}	284,1	285,4	284,4
11.	Przepływ CO ₂ w gazie z desorbera, kg/h	$G_{31\ CO_2}$	32,3	37,7	44,0
12.	Przepływ H ₂ O w gazie z desorbera, kg/h	$G_{31\ H_2O}$	14,5	13,2	10,9
13.	Przepływ r-ru nasyconego z absorbera, kg/h	L_{1-3}	1174,8	1172,5	1145,8
14.	Przepływ r-ru zregenerowanego z desorbera, kg/h	L_{4-5}	1128,1	1121,5	1090,9
15.	Stopień karbonizacji r-ru nasyconego, molCO ₂ /molA	α_{L1}	0,4010	0,4334	0,4575
16.	St. karb. r-ru zregenerowanego, molCO ₂ /molA	α_{L4}	0,2739	0,2869	0,2779
17.	St. karb. r-ru średnio zregenerowanego, molCO ₂ /molA	α_{L5}	0,2703	0,2865	0,2755
18.	Temperatura na szczycie desorbera, °C	t_{G31}	90,0	86,9	82,5
19.	Temperatura średnia desorbera, °C	t_{sr}	100,9	99,5	97,9
20.	Temperatura na dole desorbera, °C	t_{L41}	110,0	110,0	111,0
21.	Nastawa grzałki, kW	Q_{wyp}	53,55	53,55	53,55
22.	Współczynnik zużycia ciepła do regeneracji r-ru brutto, MJ/kgCO ₂	q_B	5,98	5,11	4,38

Spadek η można wytłumaczyć następująco. Spływający po wypełnieniu absorbera roztwór, kontaktując się z fazą gazową o mniejszym stężeniu CO₂ (jak w T21), absorbuje mniej tego składnika niż w przypadku bardziej stężonego gazu (jak w testach T22 i T23). Stopień karbonizacji takiego roztworu rośnie wolniej i wzdłuż całej wysokości wypełnienia, gdzie zachodzi międzyfazowa wymiana masy, utrzymuje się korzystna siła napędowa absorpcji. Wskutek tego niższe było stężenie CO₂ w gazie opuszczającym kolumnę, a zatem sprawność usuwania była wtedy większa. Można to zaobserwować na rys. 6.3, na którym przedstawiono natężenie przepływu CO₂ w strumieniach G_{21} , G_{22} i G_{33} dla omawianych testów. Jak widać na tym rysunku, w T21 osiągnięto najwyższą wartość η , jednak ilość zaabsorbowanego CO₂ była najmniejsza, co w konsekwencji prowadziło do tego, że stopień karbonizacji roztworu nasyconego α_{L1} dla tego testu również był najmniejszy (rys. 6.4). W konsekwencji najniższa był wlotowa wartość stopnia karbonizacji w desorberze, co przy zbliżonych pozostałych parametrach, powodowało, że siła napędowa desorpcji w tym teście była najmniej korzystna.

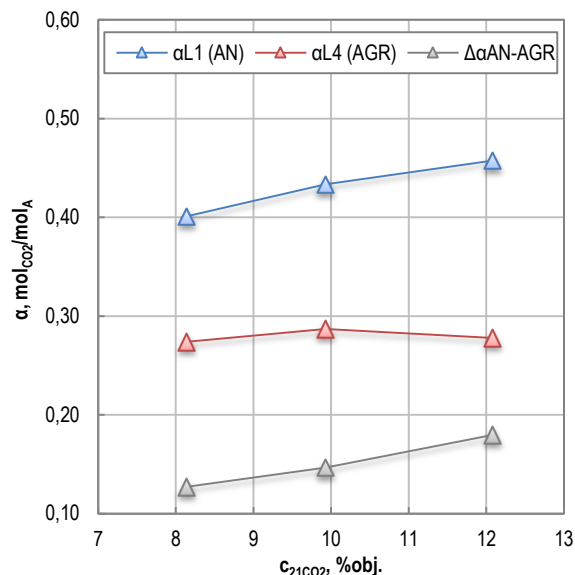
Jak można zaobserwować na rys. 6.4, w każdym teście podczas procesu desorpcji, osiągnięto zbliżony poziom stopnia karbonizacji roztworu zregenerowanego α_{L4} , wynoszący poniżej 0,3 molCO₂/molA. Przy czym, najwięcej CO₂ zdesorbowano z roztworu o największym stopniu karbonizacji na wlocie do desorbera (T23). Przy zachowaniu tego samego Q_{wyp} , dało to najniższy współczynnik zużycia ciepła $q_4 = 3,05$ MJ/kgCO₂ (poz. 6 w tab. 6.2).

Korzystny wpływ wysokich wartości α na proces desorpcji można zaobserwować na rys. 6.5. Przedstawiono na nim zależność między równowagowym ciśnieniem cząstkowym CO₂ w fazie gazowej a stopniem karbonizacji fazy ciekłej, wyznaczonym dla maksymalnych

temperatur w desorberze (poz. 20 w tab. 6.2) z modelu Brudera (równanie (5.8)). Na tym rysunku przedstawiono również parametry operacyjne strumieni wlotowych (L_{12} , L_{23} , L_{31}) i wylotowych (L_{41} , L_{51}) dotyczące desorbera. Tam, gdzie punkty te są bardziej oddalone od krzywej równowagi, lepsza była siła napędowa procesu desorpcji i wymiana masy zachodziła intensywniej. Punkty dotyczące jednego testu połączono linią przerywaną. Przy zbliżonych warunkach temperatury i ciśnienia, to stopień karbonizacji fazy ciekłej decydował o ich położeniu względem krzywej równowagi [42].



Rys. 6.3 Zawartość CO₂ w strumieniach gazowych dla testów T21 – 23



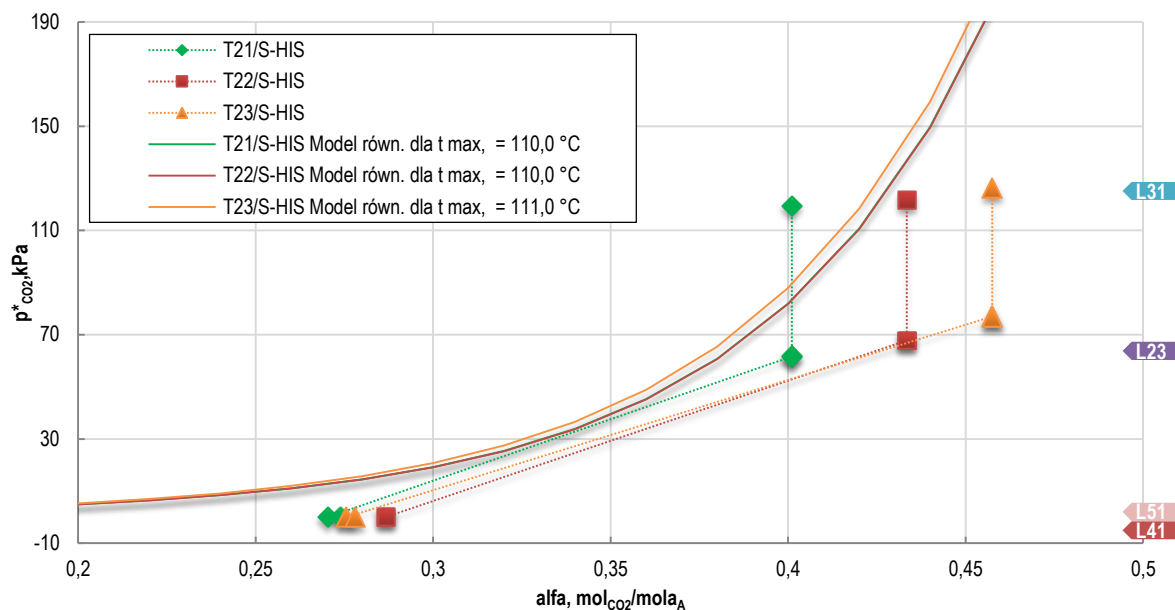
Rys. 6.4 Stopień karbonizacji roztworu nasyconego i zregenerowanego dla testów T21 – 23

Zbyt niski stopień karbonizacji roztworu wprowadzanego do desorbera mógł prowadzić do absorpcji CO₂ w desorberze. Taka sytuacja mogła mieć miejsce podczas testu T21, gdy strumień L_{31} miał temperaturę niższą niż w górnej części desorbera. Punkt odpowiadający temu przypadkowi znajduje się na lewo od krzywej równowagi, czyli w obszarze absorpcji. Stosując w Instalacji Pilotowej rozwiązanie procesowe w postaci CSS (ang. *Cold Solvent Split*), liczone się z takim efektem ubocznym, jednak w teście T21 zachodził on najintensywniej. Zmniejszenie wskutek tego ilości wydzielonego CO₂ nie pozostawało zatem bez wpływu na współczynnik q_4 , który był najwyższy w tym teście.

Na podstawie sytuacji przedstawionej na rys. 6.5 przyjęto, że roztwór MEA 30% dozowany do górnych sekcji desorbera powinien mieć α większe niż 0,45 molCO₂/molA, aby zmniejszyć efekt występowania tam negatywnego zjawiska wtórnej absorpcji.

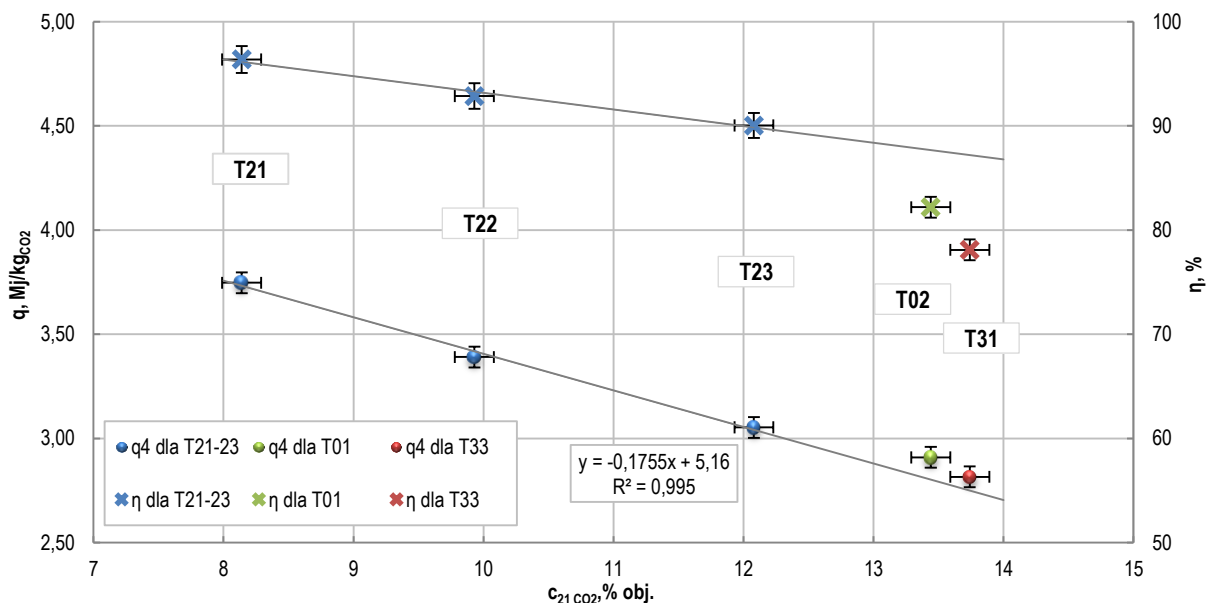
Podsumowanie wyników serii testów T21 – T23 przedstawiono na rys. 6.6, obrazując dyskutowany wcześniej spadek wartości współczynników q_4 oraz η ze wzrostem c_{21CO_2} . Jak widać na tym rysunku, linie trendu wyznaczone dla tych wielkości przebiegają przez obszary niepewności wyników pomiarów i wskazują na ich liniową zależność od c_{21CO_2} w badanym zakresie 8,14 – 12,08%obj.

W celu sprawdzenia tej zależności do zestawienia dołączono wyniki testów T02 (Załącznik C) oraz T31 (tab. 6.3) przeprowadzonych w późniejszym okresie w Elektrowni Jaworzno. Testy te wykonywane były przy tej samej konfiguracji procesowej „S-HIS” i zbliżonych parametrach, z wyjątkiem współczynnika L/G i c_{21CO_2} .



Rys. 6.5 Krzywe równowagi oraz parametry operacyjne strumieni absorbentu na wlocie i wylocie z desorbera w stosunku do dla testów T21 – T23 z roztworem MEA 30% (konfiguracja S-HIS)

Wartości współczynnika q_4 dla dodanych testów leżą powyżej utworzonej dla T21 – T23 linii trendu. Główną przyczyną większego niż przewidywano współczynnika zużycia ciepła w desorberze, była większa wartość współczynnika L/G w absorberze niż w testach T21 – T23. Zależność q_4 od L/G omówiono szerzej w punkcie 6.1.2.



Rys. 6.6 Zależność sprawności usuwania oraz współczynnika zużycia ciepła od stężenia CO_2 w spalinach kierowanych do absorbera dla serii testów T21 – T23 oraz T02 i T31

Z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, zatem, że gdyby współczynnik L/G dla dodatkowych testów był zbliżony do tego z serii T21 – T23, to w testach T02 i T31 uzyskano by niższą wartość q_4 , bardziej zbliżoną do prezentowanej linii trendu. Warto zaznaczyć, że mimo wskazanych różnic wartość q_4 dla T31 praktycznie wpisuje się w omawianą linię trendu, mimo że c_{21CO_2} w tym teście było większe o 5,6 p.p. od wartości tego stężenia w teście T21.

Można zatem uznać, że linia trendu opisana równaniem (6.1) i oparta na testach T21 – T23, dobrze opisuje zależność q_4 względem c_{21CO_2} dla testów przeprowadzonych na

Instalacji Pilotowej w konfiguracji „S” i zbliżonych pozostałych parametrach, zwłaszcza L/G , gdy c_{21CO_2} mieści się w zakresie 8 – 14%_{obj.}. Równanie to stosowano do wstępnego szacowania zmian wartości q_4 podczas porównywania testów o różnych c_{21CO_2} .

$$q_4 = -175,5 \cdot 10^{-3} \cdot c_{21CO_2} + 5,16 \quad (6.1)$$

Przedstawiona zależność świadczy o stosunkowo silnym wpływie c_{21CO_2} na współczynnik q_4 . Na jego podstawie stwierdzono, m.in., że zmiana c_{21CO_2} o 0,3 p.p. powoduje zmianę q_4 o wysokości przekraczającej niepewność $S_{q_4} = 0,05$ MJ/kg_{CO₂}. Przyjęto zatem, że do analizy porównawczej testów podstawowych przedstawionych w tab. 6.1, należy wybrać testy, których zakres stężenia CO₂ w spalinach nie odbiega od siebie bardziej niż 0,20 p.p. W przeciwnym wypadku porównanie testów może być obarczone istotnym błędem ze względu na wpływ c_{21CO_2} .

W przypadku testów T02 i T31 sprawność usuwania η odbiegała już znacznie od wyznaczonej dla T21 – T23 linii trendu. Jak to omówiono szerzej w podrozdziale 6.1.3, na jej wartość, oprócz L/G , ma także silny wpływ Q_{wyp} . Dla serii T21 – T23 nastawa grzałki była większa, co doprowadziło do wyższego η . Nie estymowano jednak zależności η względem c_{21CO_2} . Liniję trendu przedstawiono w tym przypadku jedynie w celu zaobserwowania charakteru tej zależności.

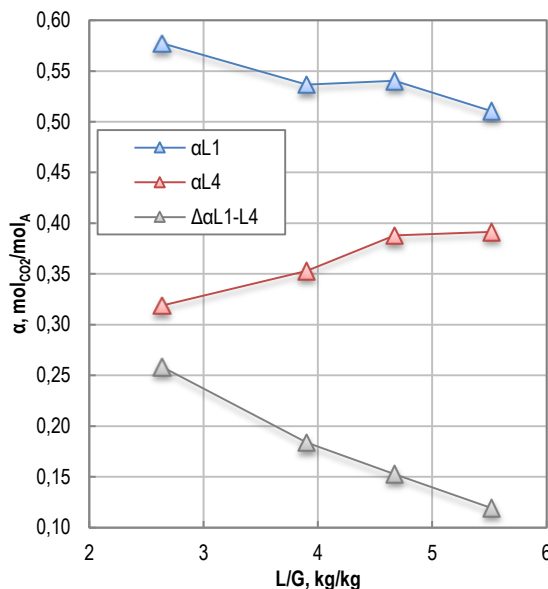
6.1.2. Wpływ L/G

Tab. 6.3 Zestawienie kluczowych parametrów dla serii testów T31 – T33

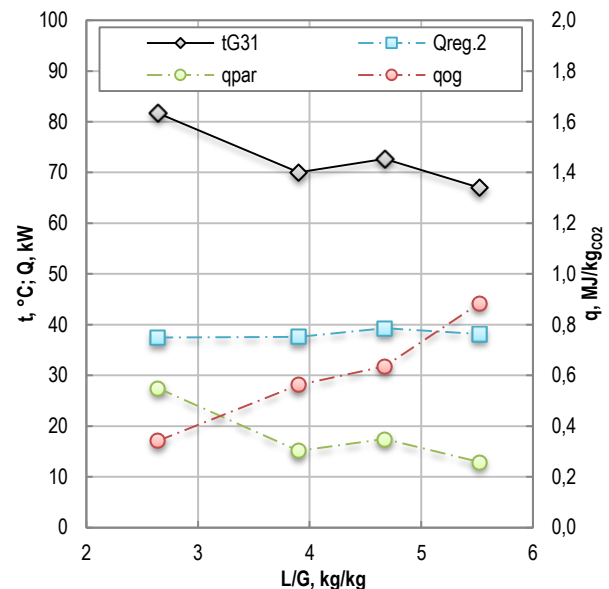
Lp.	Pozycja	Ozn.	Wartość			
			4	5	6	7
1	2	3	4	5	6	7
1.	Nr testu		T31	T32	T33	T02
2.	Konfiguracja procesowa testu (S/DAF/SF ±HIS)			S-HIS		
3.	Rodzaj roztworu absorpcyjnego			MEA 30%		
4.	Sprawność usuwania CO ₂ ze spalin, %	η	78,1	81,3	75,0	82,2
5.	Niepewność sprawności usuwania CO ₂ , %	S_η	1,1	1,0	1,0	0,9
6.	Współczynnik zużycia ciepła do regeneracji r-ru netto, MJ/kg _{CO₂}	q_4	2,82	2,79	3,07	2,91
7.	Niepewność współczynnika zużycia ciepła, MJ/kg _{CO₂}	S_{q_4}	0,04	0,04	0,05	0,04
8.	Stos. przepływu cieczy do gazu w absorberze, kg/kg	L/G	2,64	3,90	5,52	4,67
9.	Stężenie CO ₂ w spalinach do absorbera, % _{obj.}	c_{21CO_2}	13,74	13,02	13,22	13,44
10.	Przepływ spaliny do absorbera K-201, kg/h	G_{21}	299,8	289,7	286,7	288,8
11.	Przepływ CO ₂ w gazie z desorbera, kg/h	G_{31CO_2}	44,7	43,6	40,3	45,2
12.	Przepływ H ₂ O w gazie z desorbera, kg/h	G_{31H_2O}	10,7	5,7	4,4	6,8
13.	Przepływ r-ru nasyconego z absorbera, kg/h	L_{1-3}	846,5	1179,4	1627,3	1401,3
14.	Przepływ r-ru zregenerowanego z desorbera, kg/h	L_{4-5}	791,1	1130,1	1582,5	1349,4
15.	Stopień karbonizacji r-ru nasyconego, mol _{CO₂} /mol _A	α_{L1}	0,5772	0,5365	0,5105	0,5403
16.	St. karb. r-ru zregenerowanego, mol _{CO₂} /mol _A	α_{L4}	0,3188	0,3528	0,3914	0,3879
17.	St. karb. r-ru średnio zregenerowanego, mol _{CO₂} /mol _A	α_{L5}	0,3176	0,3527	0,3914	0,3881
18.	Temperatura na szczycie desorbera, °C	t_{G31}	81,7	70,0	67,0	72,7
19.	Temperatura średnia desorbera, °C	t_{sr}	99,0	96,2	94,4	97,6
20.	Temperatura na dole desorbera, °C	t_{L41}	111,5	108,0	106,0	108,0
21.	Nastawa grzałki, kW	Q_{wyp}	52,50	50,40	50,40	52,50
22.	Współczynnik zużycia ciepła do regeneracji r-ru brutto, MJ/kg _{CO₂}	q_B	4,22	4,16	4,50	4,18

Badania wpływu L/G na proces wychwytu realizowano poprzez zmianę natężenia przepływu roztworu zregenerowanego do absorbera. W konfiguracji SF ograniczeniem była konieczność zapewnienia minimalnego przepływu $L_{4-5} = 1100$ kg/h ze względu na wydajność pompy P-220, która pobierała roztwór ASR z sekcji S05 desorbera i przy mniejszych przepływach w pompie występowało zjawisko kawitacji. Dla konfiguracji DAF i S, z kolei, natężenie przepływu nie mogło być większe niż $L_{4-5} = 1600$ kg/h ze względu na maksymalną wydajność pompy P-219, która w tej konfiguracji tłoczyła roztwór do rurociągów L_4 i L_5 .

Wybrane do analizy test pochodziły z dwóch kolejnych kampanii badawczych prowadzonych w konfiguracji standardowej z integracją termiczną w Elektrowni Jaworzno, a dotyczące ich podstawowe dane i wyniki przedstawiono w tab. 6.3. Głównym parametrem zmieniającym się w tych testach było L/G , które mieściło się w zakresie 2,64 – 5,52 kg/kg. Nie było, niestety, możliwe śledzenie wpływu L/G w jednej, ciągłej kampanii pomiarowej. Wyniki przedstawione w tab. 6.3 pochodzą z różnych serii badawczych, zatem występują różnice w $c_{21 CO_2}$ (poz. 9 w tab. 6.3) oraz Q_{wyp} (poz. 21 w tab. 6.3). Do analizy dołączono także wyniki testu T02, który był przeprowadzony w podobnych warunkach i takiej samej konfiguracji.



Rys. 6.7 Wpływ L/G na stopień karbonizacji roztworu dla testów T31 – 33 oraz T02

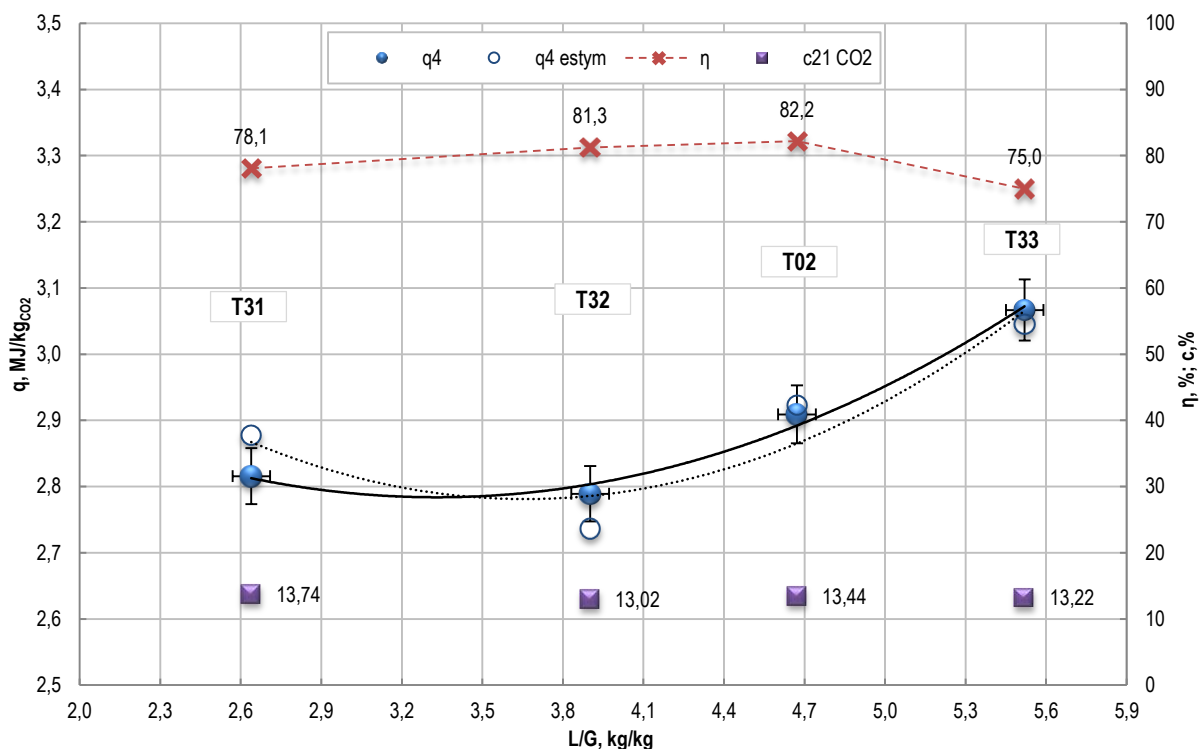


Rys. 6.8 Wpływ L/G i $Q_{reg,2}$ na temperaturę szczytu desorbera i jednostkowe zużycie ciepła na odparowanie wody i ogrzanie roztworu dla testów T31 – 33 oraz T02

Jak to przedstawiono w punkcie 5.6.7, zgodnie z równaniem (5.60) współczynnik zużycia ciepła do regeneracji roztworu q_4 zależy od współczynników zużycia ciepła desorpcji, odparowania i ogrzania roztworu w desorberze. Współczynnik ciepła desorpcji q_{des} , wyrażony zależnością (5.37) nie zależy od natężenia przepływu roztworu. Jednak zmiana L/G wpłynęła na pozostałe składniki q_4 . Jak widać na rys. 6.8, zmniejszanie przepływu roztworu AN przez desorber powodowało, że zmniejszało się ciepło potrzebne do jego ogrzania q_{og} , wyznaczone z równania (5.43) dla danej osłony bilansowej. Przy podobnym strumieniu ciepła z wyparki roztwór ulegał wtedy głębszej regeneracji, gdyż większy strumienia ciepła kierowany był do desorpcji CO_2 z roztworu. Widać to zwłaszcza po różnicy stopnia karbonizacji strumienia AN i AGR na rys. 6.7. Z drugiej strony zwiększanie L/G w absorberze przez zwiększenie natężenia przepływu roztworu, prowadziło do wzrostu q_{og} w desorberze, a zatem, w tym aspekcie, nie sprzyjało obniżeniu energochłonności.

Jak widać na rys. 6.8, ze wzrostem L/G maleje temperatura na szczycie desorbera. Wyjątkiem jest wynik z testu T02, jednak w tym przypadku dodatkowym czynnikiem podwyższającym temperaturę była wyższa wartość $Q_{reg,2}$ w tym teście. Jak wynika z równań (5.11) i (5.39), spadek temperatury na szczycie absorbera prowadzi do mniejszego udziału pary wodnej w strumieniu gazu opuszczającym desorber (co wynika wprost z równania (5.11)), a co za tym idzie do spadku q_{par} wyznaczonego z równania (5.41) i zobrazowanego na rys. 6.8.

W związku z powyższym, zużycie ciepła do regeneracji q_4 przyjęło minimum w rozpatrywanym zakresie L/G , w punkcie, w którym suma q_{par} i q_{og} była najmniejsza. Jak widać na rys. 6.9, to minimum, przy którym energochłonność procesu w analizowanej konfiguracji była najmniejsza, znalazło się w pobliżu wartości 3,45 kg/kg. Wynik ten jest jednak nieco zniekształcony z powodu różnych wartości $c_{21 CO_2}$, przy których przebiegały testy. Gdyby posłużyć się równaniem i wprowadzić poprawkę, przy uśrednionej wartości $c_{21 CO_2} = 13,35\%$, można by uzyskać skorygowaną wartość q_4 dla każdego testu. Zgodnie z zależnością przedstawioną na rys. 6.6 dla testów, w których $c_{21 CO_2}$ było poniżej średniej, poprawka obniżyła wartość q_4 (testy T32 i T33), w pozostałych przypadkach podwyższyła (testy T31 i T02). Przebieg linii trendu opartej na estymowanych punktach pokazuje, że minimum q_4 należy poszukiwać raczej przy wartości L/G położonej bliżej 3,8 kg/kg.



Rys. 6.9 Wpływ L/G na współczynnik zużycia ciepła do regeneracji roztworu oraz sprawność usuwania dla testów T31 – 33 oraz T02 przy zmierzonym oraz uśrednionym $c_{21 CO_2}$

Reasumując, L/G ma istotny wpływ na przebieg procesu. Optymalna jego wartość, czyli taka, dla której strumień ciepła do regeneracji roztworu q_4 ma swoje minimum, zależy od wielu czynników, w tym od stężenia CO₂ w spalinach kierowanych do procesu. Położenie tego minimum zmienia się także w zależności od konfiguracji procesowych, które w różny sposób wpływają na wzajemne relacje wartości q_{par} i q_{og} . W wariantach procesowych, których efektem jest obniżenie temperatury na szczycie desorbera, a w konsekwencji zmniejszenie q_{par} , optymalna wartość L/G zmniejsza się. Może to wpłynąć na efektywność ekonomiczną procesu poprzez obniżenie gabarytów urządzeń i kosztów związanych z przetłaczaniem roztworu. Ze

względu na liczbę czynników, które mogą wpływać na optymalną wartość L/G , nie dążono w niniejszej pracy do tego, by testy służące określeniu wpływu integracji termicznej dotyczyły najkorzystniejszych warunków przepływu cieczy i gazu. Uznano jednak, że jako testy podstawowe do analizy porównawczej (wykazane w tab. 6.1), należy wybrać takie, dla których wartość L/G zbytnio od siebie nie odbiega. Na podstawie linii trendu z rys. 6.9, uznano, że dopuszczalna różnica w wartości L/G wynosi 0,25 kg/kg.

6.1.3. Powtarzalność wyników badań i pozostałe czynniki

Podczas badań pilotowych z zastosowaniem roztworu AMP/Pz w Elektrowni Jaworzno, przeprowadzono serię testów w celu sprawdzenia powtarzalności wyników osiąganych w Instalacji Pilotowej. Pięć testów w konfiguracji SF z integracją termiczną wykonano w ciągu 24 godzin w zbliżonych warunkach procesowych. Kluczowe parametry i wyniki dla tej grupy testów zawiera tab. 6.4.

Tab. 6.4 Zestawienie kluczowych parametrów dla serii testów T41 – T46

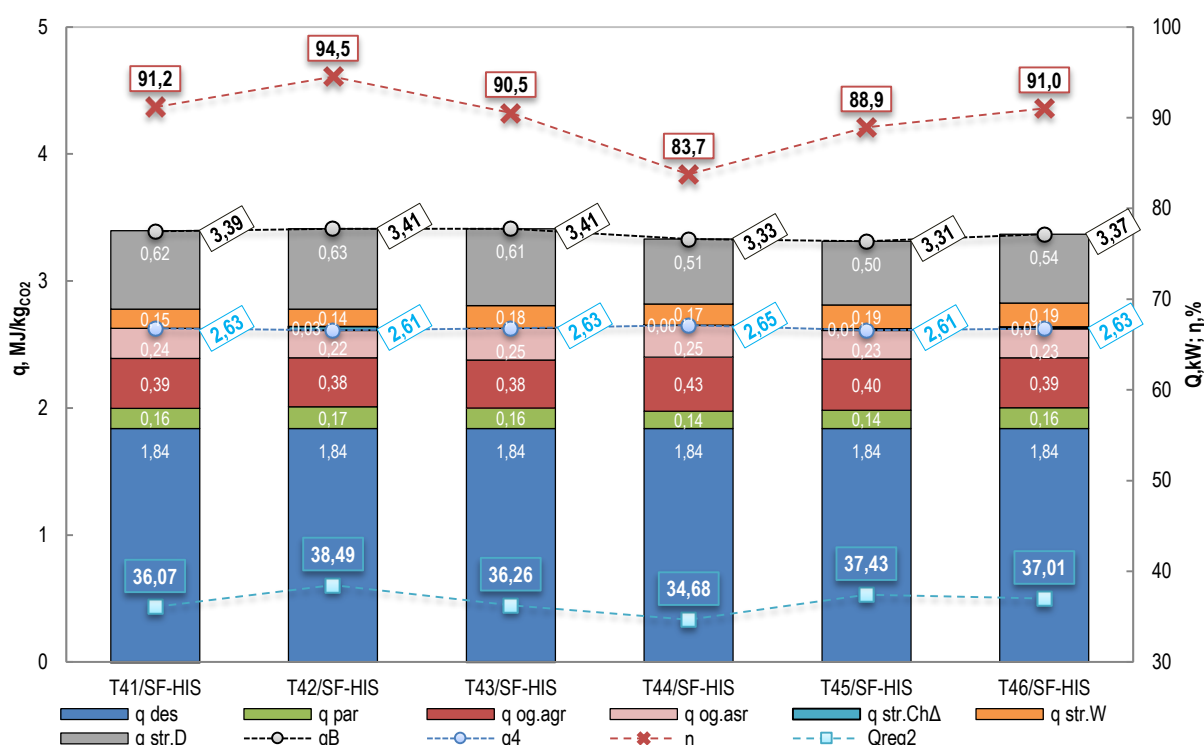
Lp.	Pozycja	Ozn.	Wartość					
			4	5	6	7	8	9
1.	Nr testu		T41	T42	T43	T44	T45	T46
2.	Konfiguracja procesowa testu (S/DAF/SF ±HIS)		SF-HIS	SF-HIS	SF-HIS	SF-HIS	SF-HIS	SF-HIS
3.	Rodzaj roztworu absorpcyjnego		AMP/Pz 30/10%					
4.	Sprawność usuwania CO ₂ ze spalin, %	η	91,2	94,5	90,5	83,7	88,9	91,0
5.	Niepewność sprawności usuwania CO ₂ , %	S_η	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9
6.	Współ. zużycia ciepła do reg. r-ru netto, MJ/kgCO ₂	q_4	2,63	2,61	2,63	2,65	2,61	2,63
7.	Niepewność zużycia ciepła, MJ/kgCO ₂	S_{q_4}	0,03	0,05	0,04	0,03	0,02	0,02
8.	Stos. przepływu cieczy do gazu w absorberze, kg/kg	L/G	4,00	3,97	4,01	4,07	4,05	4,00
9.	Stężenie CO ₂ w spalinach do absorbera, %obj.	$c_{21\ CO_2}$	13,17	13,13	13,13	13,18	13,48	13,22
10.	Przepływ spaliny do absorbera K-201, kg/h	G_{21}	276,3	282,6	275,3	281,8	282,0	276,8
11.	Przepływ CO ₂ w gazie z desorbera, kg/h	$G_{31\ CO_2}$	46,8	49,9	46,5	44,3	47,9	47,1
12.	Przepływ H ₂ O w gazie z desorbera, kg/h	$G_{31\ H_2O}$	3,1	3,6	3,1	2,5	2,9	3,3
13.	Przepływ r-ru nasyconego z absorbera, kg/h	L_{1-3}	1153,8	1174,2	1154,0	1192,9	1193,4	1157,3
14.	Przepływ r-ru zregenerowanego z desorbera, kg/h	L_{4-5}	1103,9	1120,7	1104,3	1146,1	1142,6	1106,9
15.	Stopień karbonizacji r-ru nasyconego, molCO ₂ /molA	α_{L1}	0,6341	0,6303	0,6419	0,6430	0,6405	0,6309
16.	St. karb. r-ru zregenerowanego, molCO ₂ /molA	α_{L4}	0,2156	0,2026	0,2195	0,2608	0,2269	0,2157
17.	St. karb. r-ru średnio zregenerowanego, molCO ₂ /molA	α_{L5}	0,5895	0,5849	0,5945	0,6125	0,6122	0,5926
18.	Temperatura na szczycie desorbera, °C	t_{G31}	56,2	58,0	55,0	52,0	54,0	55,8
19.	Temperatura na dole desorbera, °C	t_{L41}	105,0	106,0	105,0	103,0	105,0	107,0
20.	Temperatura średnia desorbera, °C	t_{sr}	83,9	85,6	83,3	80,9	82,9	84,8
21.	Nastawa grzałki, kW	Q_{wyp}	44,10	47,25	44,10	40,95	44,10	44,10
22.	Współ. zużycie ciepła do reg. r-ru brutto, MJ/kgCO ₂	q_B	3,39	3,41	3,41	3,33	3,31	3,37
23.	Temperatura otoczenia, °C	t_{ot}	16,4	16,0	18,4	28,1	24,2	21,3

Testy T41 do T45 były prowadzone kolejno, jeden po drugim. Różniły się procentem maksymalnego obciążenia grzałki, zmienianym według ustalonego schematu 70%→75%→70%→65%→70%, przy pozostałych nastawach bez zmian.

Celem tego działania było porównanie wyników testów T41, T43 i T45 w sytuacji, gdy dokonywano między nimi zmiany wybranego parametru, w tym przypadku strumienia ciepła do regeneracji. Przed testem T45, skład spalin uległ jednak zmianie i średnie stężenie CO₂

wzrosło poza ustalony w schemacie postępowania zakres 13,00 – 13,25%. Pozostawiono mimo tego ten test w zestawieniu dla celów porównawczych. Do analizy dodano test T46, przeprowadzony wcześniej w zbliżonych warunkach, który pasował do schematu postępowania w badaniu powtarzalności wyników.

Podczas prowadzenia tej serii badawczej regulowano Q_{wyp} poprzez zmiany nastawy mocy grzałki w desorberze w zakresie 40,95 – 47,25 kW. Zwracano szczególną uwagę na osiągnięcie stabilnych poziomów temperatury w desorberze. Dotyczyło to zwłaszcza testów, w których zmniejszono moc grzałki, tak by mieć pewność, że aktualny stan procesu odzwierciedla aktualne parametry, a nie te z testu poprzedzającego. Pozostałe parametry dobrano z jednej strony tak, aby potwierdzić uzyskaną we wcześniejszych badaniach korzystnie niską wartość q_4 . Z drugiej zaś strony dążono do uzyskania różnicy temperatury między strumieniami L_{54} i L_{11} ($\Delta t_{L_{54}-L_{11}}$) oraz L_{43} i L_{21} ($\Delta t_{L_{43}-L_{21}}$) jak najbardziej zbliżonej do 7°C. Jak to wyjaśniono w punkcie 5.6.7, miało to ograniczyć do minimum udział $Q_{str.Ch\Delta}$ w uzyskanych wynikach.



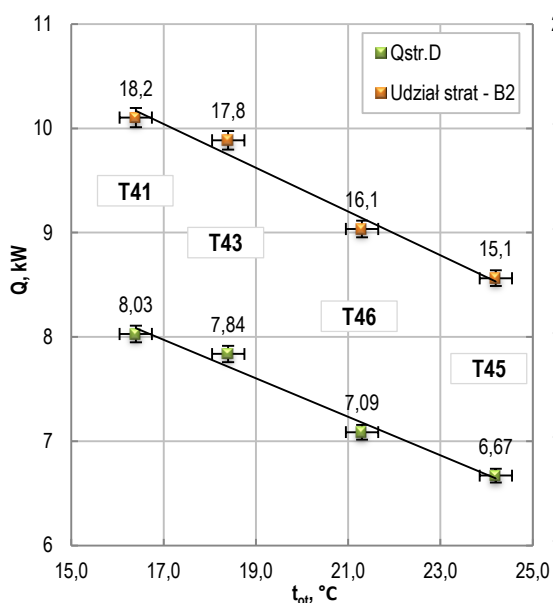
Rys. 6.10 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu oraz sprawność usuwania dla testów T41 – T46

Podstawową reakcją układu na zmiany Q_{wyp} była zmiana strumienia wychwyconego CO₂, a co za tym idzie, także zmiana sprawności usuwania η . Testy T41, T43 i T46, które były prowadzone przy $Q_{wyp} = 44,10$ kW, miały bardzo zbliżony wynik η w zakresie 90,5 – 91,2%, leżący w obszarze niepewności pomiaru. W teście T45, w którym c_{21CO_2} wzrosło do 13,48%, uzyskano wartość η niższą o 2 p.p. względem średniej z pozostałych testów. Jakkolwiek pozostaje to zgodne z zależnością przedstawioną na rys. 6.6 i potwierdza wpływ nawet niewielkiej zmiany składu spalin na proces, test ten nie był odpowiedni do bezpośredniego porównania. Jeżeli chodzi o q_4 , to w testach T41, T43 i T46 uzyskano wartości równe 2,63 MJ/kgCO₂, co wskazuje na bardzo dobrą powtarzalność osiąganych wyników, zwłaszcza że T46 nie był prowadzony w jednej serii z pozostałymi testami. Ponadto udało się potwierdzić niskie zużycie ciepła do regeneracji dla tych warunków prowadzenia procesu.

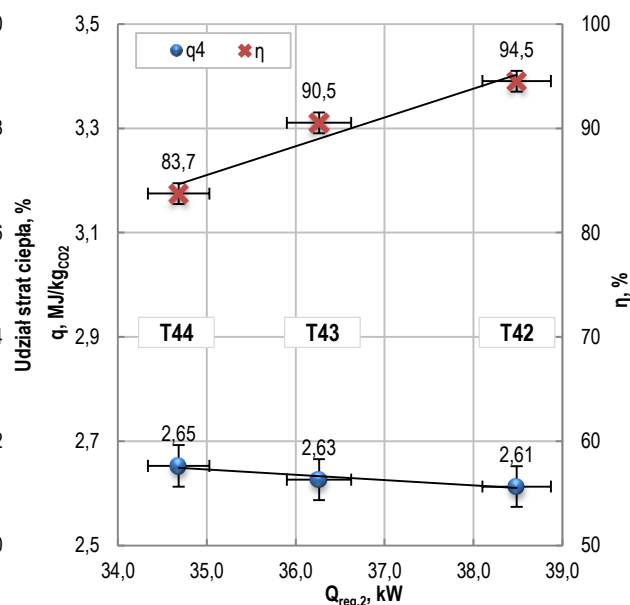
Na rys. 6.10 przedstawiono składniki współczynnika zużycia ciepła do regeneracji dla wszystkich testów z serii. Jak można zauważyć, dla T41, T43 i T46 uzyskano niemal identyczne wartości q_{par} i q_{og} , co potwierdziło bardzo dobrą zgodność i wiarygodność wyników otrzymanych w badaniach pilotowych. Większe różnice między testami zaobserwowano w odniesieniu do strat ciepła, zwłaszcza desorbera $q_{str,D}$, które mają znaczny udział we współczynniku zużycia ciepła do regeneracji, na poziomie 15,1 – 18,5%.

Wpływ temperatury otoczenia

Jak już wspomniano, testy przeprowadzono całodobowo, w okresie letnim, kiedy temperatura otoczenia zmieniała się od 28°C w dzień do 16°C w nocy. Na rys. 6.11 przedstawiono wpływ temperatury otoczenia t_{ot} na straty ciepła w desorberze $Q_{str,D}$ oraz ich procentowy udział dla testów, w których Q_{wyp} było jednakowe. Jak można oczywiście zauważyć, ze wzrostem temperatury otoczenia malały straty ciepła. Trend oparty na tych punktach ma charakter liniowy w badanym zakresie i przebiega przez obszar niepewności uzyskanych wyników. Przeprowadzona analiza nie miała na celu ilościowego określenia strat ciepła w funkcji t_{ot} , a jedynie przedstawienie wpływu warunków zewnętrznych na proces. Poziom zgodności q_4 i jego składników dla T41, T43 i T46, po wyeliminowaniu q_{str} , pozwolił ocenić, że dobrze dobrano metodę szacowania strat ciepła przedstawioną w punkcie 5.6. Dzięki niej można było zminimalizować wpływ temperatury otoczenia na ocenę skuteczności procesu.



Rys. 6.11 Wpływ temperatury otoczenia na straty ciepła w desorberze dla testów T41, T43, T45 i T46



Rys. 6.12 Wpływ $Q_{reg,2}$ na współczynnik zużycia ciepła do regeneracji roztworu oraz sprawność usuwania dla testów T42 – 44

Wpływ mocy grzałki

Sprawność usuwania dla niektórych testów porównawczych wynosiła poniżej 90%. Nie był to jednak argument za odrzuceniem tych wyników, gdyż w metodzie aminowej η w głównej mierze zależy od strumienia ciepła kierowanego do regeneracji roztworu w wyparce, Q_{wyp} . Istnieje zatem możliwość poprawy sprawności usuwania w konfiguracjach procesowych, dla których była ona za niska. W związku z tym w niniejszej pracy przeprowadzono też analizę wpływu strumienia ciepła do regeneracji roztworu na q_4 i η , co pozwoliło ocenić, w jakim stopniu możliwe jest porównywanie między sobą testów, w których różne były nastawy grzałki.

Na rys. 6.12 przedstawiono zależność tych wielkości od strumienia ciepła do regeneracji $Q_{reg,2}$, czyli zgodnie z równaniem (5.51) strumienia ciepła z wyparki pomniejszonego o straty ciepła do otoczenia w desorberze ($Q_{str.D}$), co było bardziej miarodajne. Wartości na tym rysunku dotyczą testów T42 – T44, w których Q_{wyp} zmniejszono dwukrotnie o 3,15 kW.

Jak można zauważyć, zmiana $Q_{reg,2}$ o 3,8 kW spowodowała znaczny spadek η , o niemal 11 p.p., co daje około 2,8 p.p. na każdy 1 kW. Warty odnotowania jest fakt, że w badanym zakresie wpływ $Q_{reg,2}$ miał zbliżony do liniowego charakter, co pozwala na dogodne porównywanie wyników testów przy różnym $Q_{reg,2}$. Zwłaszcza że ta sama zmiana strumienia ciepła regeneracji spowodowała nieznaczny tylko wzrost q_4 .

W przypadku testów T42 – T44 ze spadkiem $Q_{reg,2}$ maleje udział q_{par} , co można zaobserwować na rys. 6.10. Jest to zjawisko korzystne i wiąże się z tym, że mniejszy strumień ciepła kierowany do desorbera wpływał na obniżenie jego średniej temperatury, a zwłaszcza temperatury na szczycie desorbera, co prowadziło do mniejszego ubytku pary wodnej i ciepła z układu. Efekt ten, potwierdziły malejące wartości t_{G31} dla tych testów (tab. 6.4, poz.18). Jednak zmniejszanie strumienia ciepła do regeneracji skutkowało z drugiej strony słabszą regeneracją roztworu, na co wskazały wzrastające wartości α_{L4} i α_{L5} (tab. 6.4, poz.16 i 17). W związku z tym, przy tej samej ilości cyrkulującego w układzie roztworu, spadła sprawność usuwania w absorberze oraz zwiększył się współczynnik zużycia ciepła na ogrzanie roztworu (q_{og}). Efekt ten był silniejszy niż spadek q_{par} i sumarycznie dla testu T44, q_4 wzrosło o 0,04 MJ/kgCO₂ w porównaniu z testem T42. Jak można zauważyć na rys. 6.12, przyrost ten leży w obszarze niepewności uzyskanego wyniku, mimo że strumień ciepła do regeneracji został zmniejszony o 10%. Przyjęto zatem, że zmiana Q_{wyp} , a co za tym idzie również $Q_{reg,2}$, w małym stopniu wpływa na q_4 . Warto też zwrócić uwagę na fakt, że w konfiguracji SF-HIS, temperatura na szczycie desorbera, jak i udział q_{par} były relatywnie małe. W przypadku innych konfiguracji, gdzie parametry te mają większą wartość (patrz tab. 6.2 i tab. 6.3), zmiana Q_{wyp} może mieć na nie większy wpływ. Wielkość zmian q_{par} może wtedy równoważyć zmiany q_{og} , co sumarycznie ograniczy w konsekwencji wpływ zmiany Q_{wyp} na q_4 .

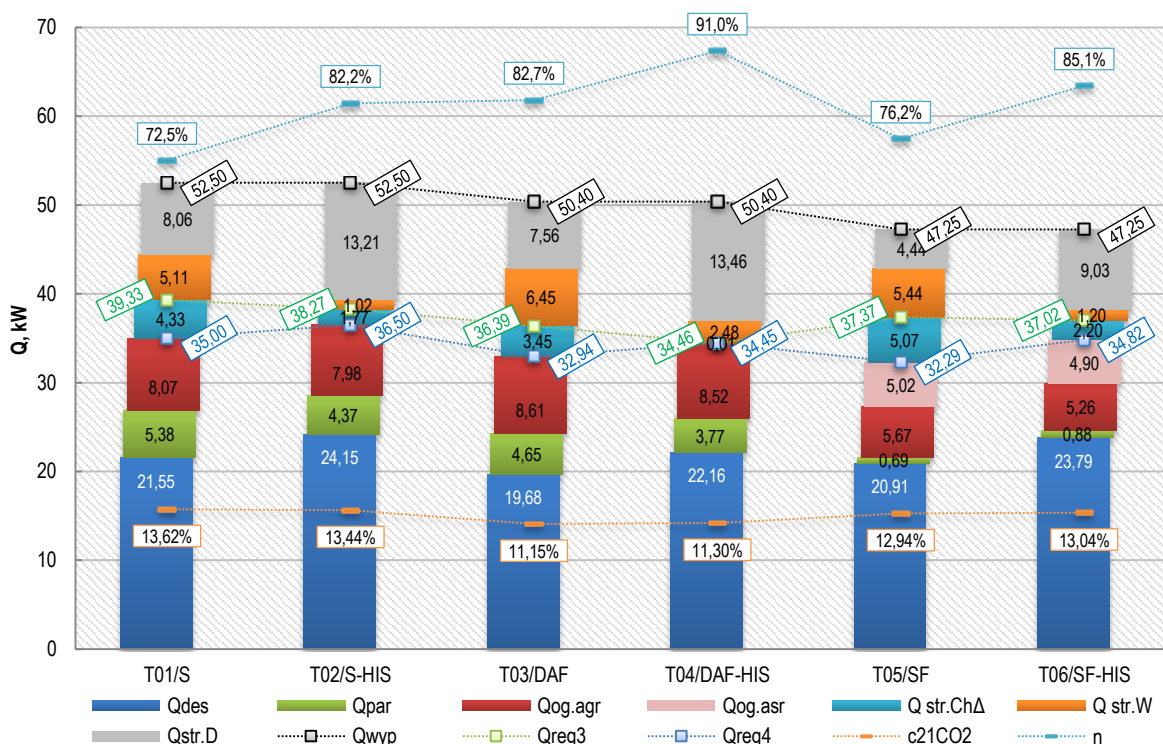
Na tej podstawie przyjęto, że do analizy porównawczej testów podstawowych wykazanych w tab. 6.1, należy wybrać testy, w których różnica Q_{wyp} wynosi nie więcej niż 3,15 kW. Może to skutkować różnicą w η wynoszącą około 5 p.p. oraz różnicą w q_4 wynoszącą nie więcej niż 0,02 MJ/kgCO₂. Należy mieć przy tym na uwadze, że większe Q_{wyp} wpływa na obniżenie q_{og} i podwyższenie q_{par} .

6.2. Wpływ integracji termicznej na proces przy zastosowaniu roztworu MEA

W celu przedstawienia wpływu analizowanego rozwiązania na proces wychwytu CO₂, zestawiono i omówiono w niniejszej części wyniki sześciu testów (T01 – T06), w których zastosowany był roztwór MEA 30%. Testy, przeprowadzone według konfiguracji S, DAF i SF, zestawiono parami łączącymi test z uruchomionym przepływem przez rekuperatory desorbera (HIS), z testem bez tego przepływu. Porównania obu wariantów w danej konfiguracji dokonywano głównie pod kątem efektywności energetycznej, wyrażonej za pomocą współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu q_4 . Wybrane dane dla analizowanych testów zestawiono na rys. 6.13 oraz przedstawiono w formie porównania w kolejnych punktach. Pozostałe dane szczegółowe znajdują się w kartach testów T01 – T06 (Załącznik C).

Dla odpowiadających sobie par testów spełniony był warunek dopuszczalnej różnicy stężenia CO₂ w doprowadzanych spalinach $c_{21 CO_2} < 0,25$ p.p. w myśl ustaleń z punktu 6.1.1. Jak widać na rys. 6.13, w testach bez integracji termicznej (T01, T03 i T05) sprawność

usuwania była o co najmniej 8 p.p. niższa niż w odpowiadającym im testach T02, T04 i T06, choć prowadzono je w podobnych warunkach. W tym drugim przypadku wyższa sprawność wiązała się z większym udziałem strumienia ciepła do desorpcji Q_{des} , od którego zależy wprost ilość zdesorbowanego CO_2 . Dla wszystkich testów Q_{des} miało największy udział w energochłonności procesu, wynoszący 39 – 50%. W grupie testów z HIS na kolejnym miejscu pod względem wielkości był strumień strat ciepła w desorberze $Q_{str.D}$, którego udział mieścił się w zakresie 19 – 27%. Dla testów bez HIS udział ten był mniejszy (9 – 15%). Z racji tego, że proces przebiegał wtedy bez przepływu gorącego roztworu przez rekuperatory, mniejszy był całkowity strumień ciepła przekazanego w desorberze, co wiązało się z mniejszym $Q_{str.D}$. Z kolei w przypadku strat ciepła zlokalizowanych poza desorberem, wyrażonych strumieniami $Q_{str.W}$ i $Q_{str.Ch\Delta}$, ich udział był znacznie większy dla T01, T03 i T05. Najmniejszy udział spośród składników strumienia ciepła do regeneracji miał strumień ciepła na odparowanie wody z roztworu Q_{par} , który wynosił 2 – 10%. Szczególnie niski był w przypadku T05 i T06, dotyczących konfiguracji SF. Jak widać na rys. 6.13, udział strumienia ciepła do ogrzania roztworu Q_{og} mieścił się w zakresie 15 – 23%, i był z kolei największy w grupie testów w konfiguracji SF, w których obok roztworu głęboko zregenerowanego (AGR), występował również strumień średnio zregenerowany (ASR). Q_{og} liczono wówczas jako sumę dla roztworu AGR i ASR. Dla wszystkich testów wartość Q_{og} oraz q_{og} liczono odpowiednio według równań (5.58) oraz (5.60), zgodnie z zakresem osłony bilansowej B4.



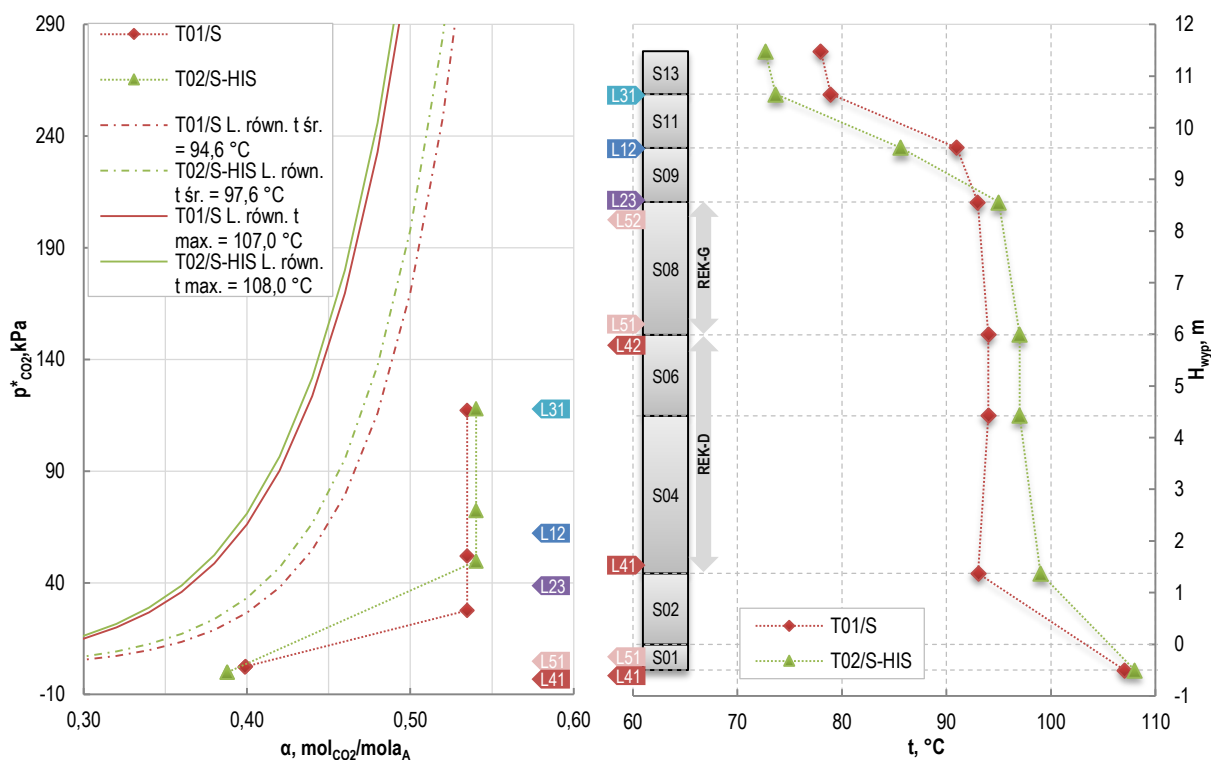
Rys. 6.13 Składowe strumienie ciepła do regeneracji roztworu MEA 30% oraz sprawność usuwania dla testów T01 – T06

6.2.1. Roztwór MEA – wpływ integracji termicznej w konfiguracji S

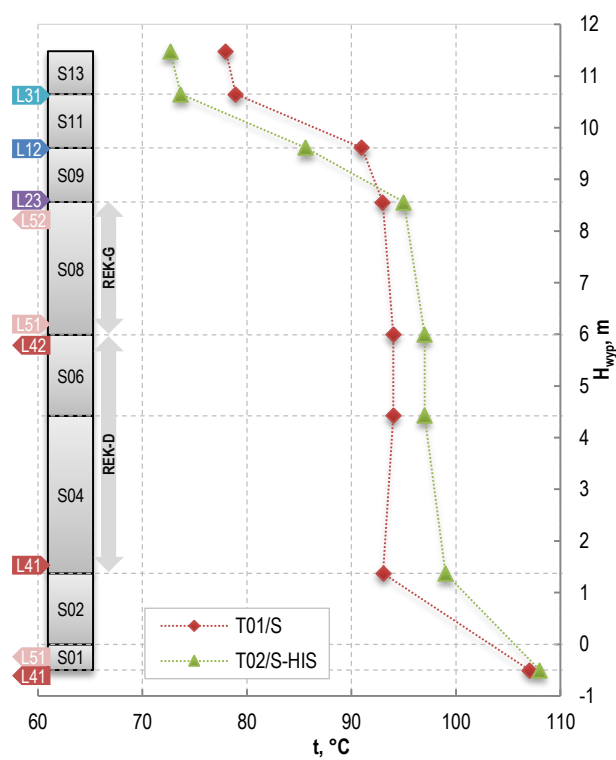
Wpływ integracji termicznej na proces wychwytu został omówiony na przykładzie testów T01 i T02. Przebieg strumieni roztworu w konfiguracji S przedstawiono na rys. 4.4. Charakterystyczne dla tego rozwiązania jest dozowanie do absorbera strumienia AGR w jednym punkcie, stąd połączenie strumieni L_{44} i L_{55} . W przypadku desorbera, w klasycznym układzie, strumień roztworu nasyconego AN również podaje się jednopunktowo do jego górnej

części. Jednak w Instalacji Pilotowej, w przeważającej większości badań, stosowano układ CSS (ang. *Cold Solvent Split*) podawania zimnego roztworu na szczyt desorbera. W analizowanych testach reprezentowany był on przez strumień L_{31} i był dozowany powyżej sekcji S11 desorbera (patrz rys. 4.5 i rys. 6.15). Stanowił około 8% całego przepływu. Pozostałe strumienie L_{12} i L_{23} dozowano ponad odpowiednie sekcje S09 i S08, w niemal równych proporcjach, zapewniając sumaryczny napływ roztworu nasyconego do desorbera w ilości około 1400 kg/h. Testy T01 i T02 prowadzone były w zbliżonych warunkach, przy L/G wynoszącym odpowiednio 4,73 i 4,67 kg/kg oraz przy jednakowej mocy grzałki dającej $Q_{wyp} = 52,50$ kW. Stężenie CO₂ w spalinach wynosiło 13,62% i 13,44%.

Zgodnie z opisem konfiguracji S z integracją termiczną (punkt 4.1.3), w teście T02 strumienie L_{41} i L_{51} o temperaturze 108,0°C pobierane były z dolnej części desorbera w sekcji S01. Strumień L_{41} przepływał przez rekuperator dolny zlokalizowany w sekcjach S04 i S06. Po przekazaniu przepływu strumienia ciepła $Q_{r-d} = 8,14$ kW do roztworu regenerowanego, opuszczał desorber i jako strumień L_{42} (95,7°C) był kierowany do wymiennika E-213. W tym czasie L_{51} był kierowany do umieszczonego w sekcji S08 rekuperatora górnego, gdzie przekazywał strumień ciepła $Q_{r-g} = 9,13$ kW. Następnie, jako strumień L_{52} (96,0°C) opuszczał desorber i trafiał do wymiennika E-214, a następnie do E-210. Natomiast w teście T01 strumienie L_{41} i L_{51} o temperaturze 107,0°C były kierowane bezpośrednio do odpowiednich wymienników krzyżowych, z pominięciem rekuperatorów.



Rys. 6.14 Krzywe równowagi i parametry operacyjne roztworu MEA na wlocie i wylocie z desorbera dla testów T01 i T02



Rys. 6.15 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T01 i T02

Jak to przedstawiono na rys. 6.15, integracja termiczna istotnie wpłynęła na profil temperatury wzdłuż wypełnienia w desorberze. Punkty na tym wykresie przedstawiają wartości temperatury zmierzonej za pomocą ośmiu termopar zainstalowanych na różnej wysokości desorbera zgodnie ze schematem na rys. 4.5. Punkty połączono linią przerywaną w celu zgrupowania wyników uzyskanych w ramach tego samego testu. Na rysunku zamieszczono dodatkowo odpowiednio oznaczone słupki, odzwierciedlające wysokość wypełnienia w każdej

sekcji, proporcjonalnie do ich faktycznej wysokości oraz wskazano usytuowanie strumieni wlotowych i wylotowych z desorbera. W sekcji S01, która umieszczona jest poniżej pierwszej warstwy wypełnienia, zabudowana jest wyparka, dlatego też na wykresie miejsce pomiaru temperatury w wyparce leży poniżej 0 m.

Strumień ciepła przekazany w rekuperatorach spowodował, że w przypadku testu T02 średnia temperatura t_{sr} w części desorbera z wypełnieniem, czyli w sekcjach S02 – S09, dla testu T02, wynosząca 97,6°C, była większa o 3,0°C niż w teście T01. W części desorbera z wyparką (sekcja S01), gdzie zawsze panowała najwyższa temperatura w całym desorberze t_{max} , różnica ta nadal się utrzymywała, ale była mniejsza i wynosiła 1,0°C.

Zatem w sekcjach S01 – S09, gdzie odbywała się zasadnicza desorpcja CO₂ z roztworu, temperatura była wyższa podczas testu T02, co z kolei wiązało się z wyższym równowagowym ciśnieniem cząstkowym CO₂. Na rys. 6.14 przedstawiono krzywe równowagi w postaci izoterm dla t_{sr} i t_{max} desorbera, zgodnie z modelem Brudera wyrażonym równaniem (5.8), jako zależność cząstkowego ciśnienia CO₂ w fazie gazowej od stopnia karbonizacji fazy ciekłej. Zlokalizowano na nim również parametry operacyjne strumieni wlotowych (L_{12} , L_{23} , L_{31}) i wylotowych (L_{41} , L_{51}) z desorbera. Z położenia parametrów operacyjnych względem krzywych równowagi dla porównywanych testów wynika, że w przypadku T02 siła napędowa procesu desorpcji CO₂ z roztworu była lepsza i wymiana masy zachodziła intensywniej. Zaowocowało to głębszą regeneracją roztworu, co przedstawiono na rys. 6.16. Dla obydwu testów stopień karbonizacji roztworu nasyconego na wlocie do desorbera był zbliżony. Jednak dla testu T02 różnica między stopniem karbonizacji AN i AGR ($\Delta\alpha_{L1-L4}$) była większa i wynosiła 0,1523 mol_{CO2}/mol_A, podczas gdy dla T01 była ona równa 0,1358 mol_{CO2}/mol_A. Przełożyło się to na większą ilość wydzielonego CO₂. Przy takim samym poziomie mocy wyparki $Q_{wyp} = 52,50$ kW dało to w teście T02 niższą o 0,08 MJ/kg_{CO2} wartość współczynnika zużycia ciepła na ogrzanie roztworu q_{og} (rys. 6.17).

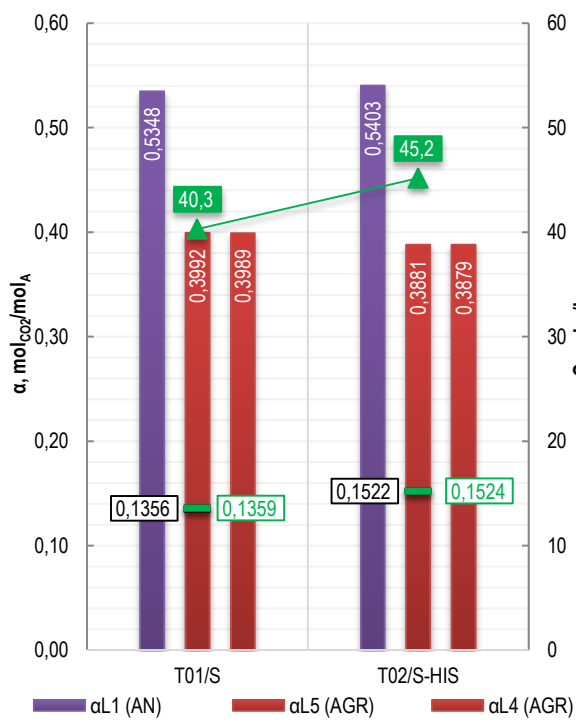
W związku z tym, że do sekcji S09 – S13 dozowano roztwór nasycony, posiadający niższą temperaturę niż t_{sr} desorbera, obserwowano w tej strefie wyraźny spadek temperatury. Przy czym, jak widać na rys. 6.15, spadek ten był zależny od konfiguracji procesowej. W przypadku testu T01 kierowane do desorbera strumienie L_{23} i L_{12} miały temperaturę wyższą, odpowiednio o 7,6°C i 6,5°C, niż w teście T02. Związane to było z tym, iż w wariantach bez HIS strumienie L_{42} i L_{52} , zasilające wymienniki krzyżowe, miały temperaturę wyższą i, przy podobnych natężeniach przepływu jak w teście T02, przekazywały większy strumień ciepła do L_{23} i L_{12} . Skutkiem tego, temperatura na szczycie sekcji S09 wynosiła w teście T01 91,0°C i była wyższa o 5,3°C niż w teście T02. Wprowadzany do sekcji S12 strumień L_{31} miał w obu testach zbliżoną, stosunkowo niską temperaturę. Zatem temperatura w tej części desorbera nadal spadała i na jego szczycie, gdzie zazwyczaj jest najniższa, osiągała 78°C dla T01. Różnica między profilami temperatury utrzymywała się na tym samym poziomie od szczytu sekcji S09.

Zgodnie z równaniem (5.12) skutkiem wyższej temperatury w górnej części desorbera w teście T01, był wyższy udział pary wodnej w mieszaninie parowo-gazowej opuszczającej desorber. Ilość wody w strumieniu G_{31} wynosiła 8,4 kg/h w tym teście i była wyższa o 1,6 kg/h względem porównywanego testu T02. Przełożyło się to na większą o 0,13 MJ/kg_{CO2} wartość współczynnika zużycia ciepła na odparowanie wody z roztworu q_{par} (rys. 6.17).

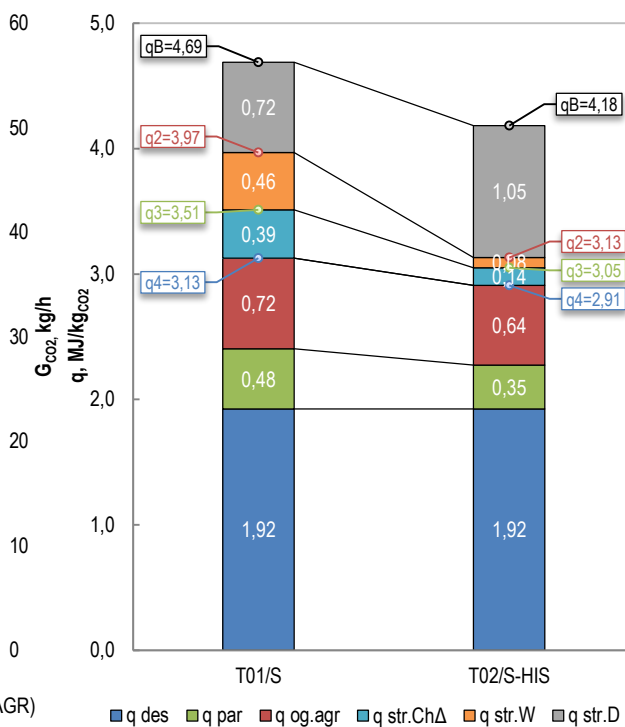
Współczynnik zużycia ciepła do desorpcji CO₂ z roztworu q_{des} pozostawał niezmienny w obu wariantach, mimo że miał największy udział w wartości q_4 . Jak wspomniano w punkcie 5.6.1, jego wartość nie zależy od konfiguracji procesowej, a zatem jego rola nie jest istotna w samym porównaniu testów, w których stosowany był ten sam roztwór. Wyznaczano go

zgodnie z równaniem (5.38), w przeliczeniu na jednostkę wychwyconego CO₂, i we wszystkich prezentowanych testach z roztworem MEA 30% q_{des} miał wartość 1,92 MJ/kg_{CO2} [64].

Na rys. 6.17, oprócz składników wpływających na wartość q_4 , przedstawiono także jednostkowe straty ciepła i sumaryczne współczynniki ciepła do regeneracji dla poszczególnych osłon bilansowych. Współczynniki q_B , q_2 i q_3 wyznaczano zgodnie z równaniami (5.16) – (5.18). Współczynnik zużycia ciepła do regeneracji brutto q_B był dla testu T02 niższy o 0,51 MJ/kg_{CO2} co oznaczałoby zużycie ciepła o około 11% mniejsze niż dla T01. Jednak wskaźnik ten nie uwzględnia strat ciepła i, jak już wspomniano w punkcie 5.4, nie można na jego podstawie określić obiektywnie wpływu wprowadzenia integracji termicznej na energochłonność procesu.



Rys. 6.16 Stopień karbonizacji roztworu MEA dla testów T01 i T02



Rys. 6.17 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu MEA dla testów T01 i T02

Analizując profil temperatury w desorberze dla testu T01, przedstawiony na rys. 6.15, można zauważyć, że w sekcji S04 temperatura roztworu spływającego wzdłuż wypełnienia spadała o 1,0°C. Ten z pozoru niewielki spadek, przy danym przepływie roztworu, odpowiadał tylko w tej sekcji stracie ciepła wynoszącej około 2,0 kW, wobec $Q_{str.D} = 8,06$ kW dla całego desorbera. Podczas testu T02 w tej samej sekcji obserwowano wzrost temperatury o 2,0°C, ze względu na działanie rekuperatora dolnego. Natomiast wypadkowy współczynnik strat ciepła w desorberze $q_{str.D}$ wynosił 0,72 MJ/kg_{CO2} dla testu T01 i był mniejszy o 0,33 MJ/kg_{CO2} względem T02. Wyznaczono go, odnosząc straty ciepła obliczone z równania (5.50) do ilości wychwyconego CO₂.

W przypadku testu T02 zwiększenie strat ciepła, wyrażone wyższą wartością $q_{str.D}$, wynika pośrednio z faktu, iż za sprawą rekuperatorów w desorberze przekazywany był większy strumień ciepła. Z kolei w obrębie osłony bilansowej B3 większy strumień ciepła był przekazywany w wymiennikach krzyżowych oraz infrastrukturze towarzyszącej w teście T01. W związku z tym w T01 współczynnik $q_{str.W}$, wynoszący 0,46 MJ/kg_{CO2}, był znacznie większy niż w T02. Warty odnotowania jest fakt, że w obu testach T01 i T02 sumaryczna wartość

$q_{str.W}$ i $q_{str.D}$, okazała się zbliżona i wyniosła odpowiednio 1,18 i 1,13 MJ/kg_{CO2}. Taka zbieżność może być argumentem potwierdzającym poprawność przyjętego sposobu wyliczenia strat ciepła, opisanego w punkcie 5.6. Znając współczynniki strat ciepła $q_{str.D}$ i $q_{str.W}$, można było wyznaczyć współczynnik zużycia ciepła do regeneracji roztworu q_3 . W badaniach pilotowych dla testu T01 wyniósł on 3,51 MJ/kg_{CO2}, a dla testu T02 był mniejszy o 0,46 MJ/kg_{CO2}. Oznacza to o 13% mniejsze zużycie ciepła do regeneracji roztworu w teście T02 w obrębie osłony bilansowej B3.

Motywację i metodykę dotyczącą wyznaczania współczynnika straty ciepła w chłodnicach $q_{str.Ch\Delta}$ przedstawiono w punkcie 5.6.6. Przedstawiono tam (rys. 5.5), na przykładzie wyników testów T01 i T02, odstępstwa różnicy temperatury między strumieniami $\Delta t_{L54-L11}$ i $\Delta t_{L43-L21}$ od projektowej wartości wynoszącej 7°C. Dzięki sumarycznie większej powierzchni wymiany ciepła w wymiennikach krzyżowych i rekuperatorach w testach z HIS współczynnik $q_{str.Ch\Delta}$ był zawsze mniejszy niż w testach bez HIS. Znając $q_{str.Ch\Delta}$, wyznaczono współczynniki q_4 dla testu T01 na poziomie 3,13 MJ/kg_{CO2}, a dla testu T02 wyniósł 2,91 MJ/kg_{CO2}. Oznacza to, że w konfiguracji procesowej S można się w rzeczywistości spodziewać obniżenia współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu o około 7% dzięki wprowadzeniu integracji termicznej.

6.2.2. Roztwór MEA – wpływ integracji termicznej w konfiguracji DAF

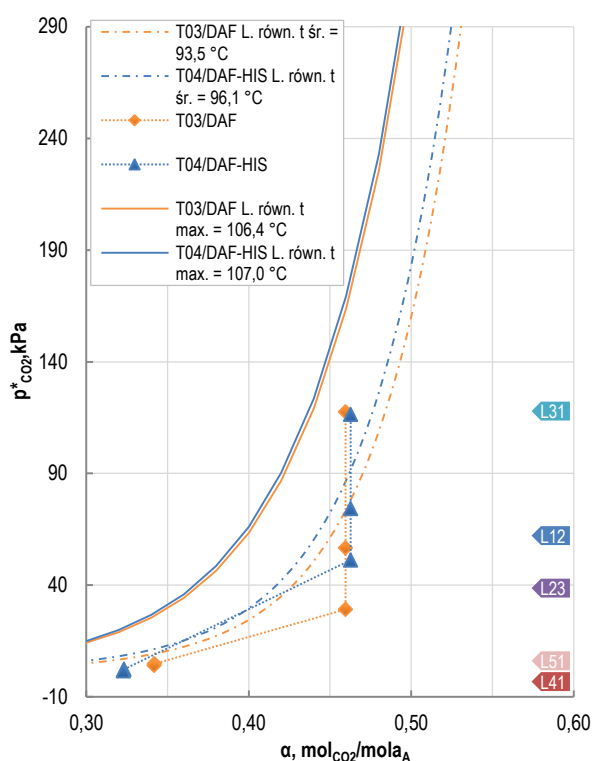
Porównanie układów z integracją termiczną i bez niej, dla przypadku dwustrumieniowego zasilania absorbera roztworem AGR zostało przedstawione na przykładzie testów T03 i T04. Przebieg strumieni roztworu w konfiguracji DAF został zaprezentowany na rys. 4.3. W przeciwieństwie do konfiguracji standardowej, strumienie L_{44} i L_{55} zasilają absorber na dwóch różnych wysokościach. Strumienie roztworu nasyconego podawane były do desorbera podobnie jak w konfiguracji S. Strumień L_{31} , który stanowił około 6% całego przepływu roztworu nasyconego, dozowany był powyżej sekcji S11 desorbera (patrz rys. 4.5 i rys. 6.19). Pozostałe strumienie, L_{12} i L_{23} , dozowano ponad odpowiednie sekcje S09 i S08, w zbliżonych wartościach natężenia przepływu. Całkowity napływ roztworu nasyconego wynosił około 1400 kg/h, co odpowiadało L/G w absorberze równemu 4,86 kg/kg dla T03 i 4,70 kg/kg dla testu T04. Ze względu na to, że testy te prowadzone były w Elektrowni Łaziska, to stężenie CO₂ w spalinach było na dość niskim poziomie i wynosiło 11,15% i 11,30%. Nastawa mocy grzałki wyparki na poziomie 50,40 kW była jednakowa dla obu testów.

Proces w konfiguracji DAF prowadzono dla obu wariantów zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 4.1.2. Podczas testu T03, strumienie L_{41} i L_{51} o temperaturze 106,4°C były pobierane z dolnej części desorbera w sekcji S01 i kierowane do odpowiednich wymienników krzyżowych E-213 i E-214 z pominięciem rekuperatorów. W teście T04 te pobierane z desorbera strumienie miały nieco wyższą temperaturę, równą 107,0°C. Strumień L_{41} przepływał przez sekcje S04 i S06, gdzie zlokalizowany był rekuperator dolny, przekazując przepływowo do roztworu regenerowanego strumień ciepła $Q_{r-d} = 8,49$ kW. Następnie opuszczał desorber i jako strumień L_{42} o temperaturze 94,0°C kierowany był do wymiennika krzyżowego E-213. Jednocześnie, L_{51} przepływał przez rekuperator górny (sekcja S08), tam przekazywał strumień ciepła $Q_{r-g} = 9,27$ kW. W dalszej kolejności, jako strumień L_{52} o temperaturze 94,9°C, opuszczał on desorber i był kierowany do wymiennika E-214, a następnie E-210.

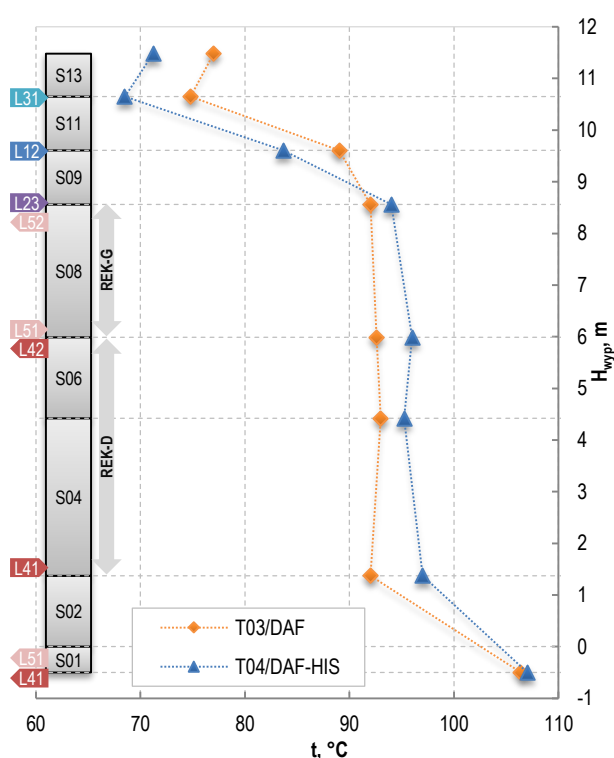
Na rys. 6.19 przedstawiono dla analizowanych testów profile zmiany temperatury wzdłuż wypełniania desorbera. Strumień ciepła przekazany w rekuperatorach podczas testu

T04 spowodował podniesienie t_{sr} w części desorbera z wypełnieniem (sekcje S02 – S09), o 2,6°C względem testu T03, w którym wynosiła ona 93,5°C. Jak już wspomniano, nieznacznie wyższa była także t_{max} panująca w sekcji S01 desorbera skąd pobierano strumienie AGR, L_{41} i L_{51} .

Wyższa temperatura w strefie, w której odbywała się zasadnicza desorpcja CO₂ z roztworu (sekcje S01 – S09) powodowała w teście T04 podwyższenie równowagowego ciśnienia cząstkowego CO₂. Przyczyniło się to do poprawy siły napędowej procesu wymiany masy względem warunków panujących w teście T03. Na rys. 6.18 przedstawiono krzywe równowagi CO₂ dla t_{sr} i t_{max} desorbera, wyznaczone na podstawie równania (5.8), a ponadto także parametry operacyjne strumieni wlotowych (L_{12} , L_{23} , L_{31}) i wylotowych (L_{41} , L_{51}) z desorbera.



Rys. 6.18 Krzywe równowagi i parametry operacyjne roztworu MEA na wlocie i wlocie z desorbera dla testów T03 i T04



Rys. 6.19 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T03 i T04

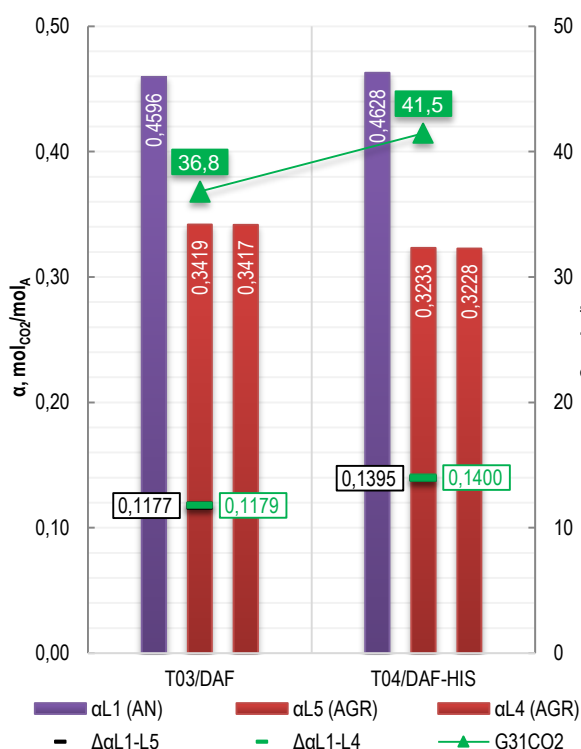
Jak można zauważyć na rys. 6.18, parametry strumienia L_{31} znajdowały się dość blisko krzywej równowagi dla t_{max} desorbera, za sprawą względnie niskiego stopnia karbonizacji α roztworu AN, wynoszącego około 0,46 mol_{CO₂}/mol_A. Opierając się na analizie przeprowadzonej w punkcie 6.1.1, można stwierdzić, że taka wartość α , wynikała prawdopodobnie z relacji między stosunkowo niskim stężeniem CO₂ w spalinach dolotowych podczas tych testów i stosunkiem L/G w absorberze, wynoszącym w tym przypadku 4,86 – 4,70 kg/kg. W tej sytuacji zaistnieć mogły warunki sprzyjające wtórnej absorpcji w górnej części desorbera, gdzie dozowany był strumień L_{31} i panowała najniższa temperatura. Z racji tego, że warunki w obu testach były zbliżone, to nie uznano tego zjawiska za przeszkodę w analizie porównawczej wpływu integracji termicznej.

Intensywniejsza wymiana masy w T04 zaowocowała głębszą regeneracją roztworu. Na rys. 6.20 można zaobserwować, że stopień karbonizacji roztworu AN był w obu testach podobny, jednak dla testu T04 uzyskano większą różnicę $\Delta\alpha_{L1-L4}$ (między AN i AGR) wynoszącą 0,1398 mol_{CO₂}/mol_A, podczas gdy dla T03 wynosiła ona 0,1178 mol_{CO₂}/mol_A.

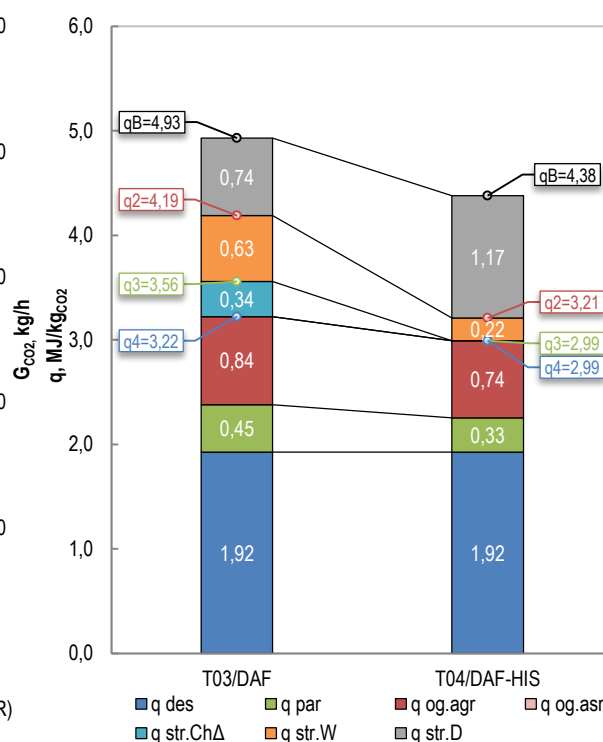
Oznacza to, że w teście z HIS, uzyskano większy strumień gazowego CO₂. Biorąc pod uwagę jednakową moc wyparki w obu testach, w teście T04 uzyskano korzystniejszą o 0,10 MJ/kg_{CO2} wartość q_{og} , równą 0,74 MJ/kg_{CO2} (rys. 6.21).

Dozowanie do sekcji S09 – S13 roztworu nasyconego spowodowało, zgodnie z oczekiwaniem, wyraźny spadek temperatury w tej części desorbera (rys. 6.19). Przy czym w teście T03, przy temperaturze roztworu AN wynoszącej: $t_{L31} = 48,0^{\circ}\text{C}$ i $t_{L12} = 91,0^{\circ}\text{C}$, temperatura na szczycie była niższa o 16,5°C względem t_{sr} desorbera. Podczas gdy w teście T04, w którym strumienie AN miały temperaturę $t_{L31} = 49,9^{\circ}\text{C}$ i $t_{L12} = 83,6^{\circ}\text{C}$, odchylenie temperatury szczytu od t_{sr} desorbera było większe i wyniosło 24,9°C. Zgodnie z równaniem (5.12) niższa temperatura w górnej części desorbera w teście T04 przyczyniła się do tego, że udział pary wodnej w mieszaninie parowo-gazowej opuszczającej desorber był niższy. Strumień $G_{31\text{H}_2\text{O}}$ wynosił 5,8 kg/h i był niższy o 1,4 kg/h względem testu T03. Skutkowało to mniejszym o 0,12 MJ/kg_{CO2} współczynnikiem q_{par} , równym 0,33 MJ/kg_{CO2} (rys. 6.21). Podobnie jak w przypadku konfiguracji S, zgodnie z wytycznym podanymi w rozdziale 5.6.1, q_{des} , było jednakowe w obu testach i wynosiło 1,92 MJ/kg_{CO2}.

Na ukazanym na rys. 6.19 przebiegu profili temperatury widać, że w sekcji S12 temperatura była niższa o ponad 2°C względem szczytu desorbera. Mogło to wynikać z tego, iż natężenie przepływu strumienia L_{31} (87,7 kg/h) wprowadzanego do tej sekcji było mniejsze niż w testach T01 i T02 (111,0 kg/h), następowało jedynie lokalne obniżenie temperatury desorbera. Inną przyczyną mogła być wtórna absorpcja, o której wcześniej wspomiano. W przypadku jej wystąpienia mogło dochodzić do wydzielania się ciepła i podgrzewania mieszaniny parowo-gazowej wchodzącej do sekcji S013. Niezależnie od przyczyny, skutkiem była wyższa temperatura na szczycie desorbera, co wpłynęło na podwyższenie wartości q_{par} . Z racji tego, że efekt był jednakowy w obu przypadkach, uznano, że pozostaje on bez wpływu na prowadzone porównanie.



Rys. 6.20 Stopień karbonizacji roztworu MEA dla testów T03 i T04



Rys. 6.21 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu MEA dla testów T03 i T04

Na rys. 6.21 zaprezentowano składniki wpływające na wysokość współczynników zużycia ciepła dla różnych osłon bilansowych. Współczynnik q_B , dla testu T04 okazał się niższy o 0,55 MJ/kg_{CO2}, co wskazywałoby na mniejsze o 11% zużycie ciepła względem testu bez HIS, podobnie jak to było przy porównaniu testów T01 i T02 w konfiguracji S. Dla oceny faktycznych wartości współczynników zużycia ciepła analizowanych testów, wyznaczono straty ciepła zgodnie z procedurami w punkcie 5.6.

Jak widać na rys. 6.19, w teście T03 temperatura roztworu spływającego wzdłuż wypełnienia w sekcji S04 spadła o 1,0°C. Podczas testu T04 natomiast, w tej samej sekcji obserwowano wzrost temperatury o 1,8°C, co związane było ze strumieniem ciepła dostarczanym do roztworu regenerowanego w dolnym rekuperatorze. Sumarycznie rzecz biorąc, ze względu na ogólny wzrost temperatury w teście z HIS, współczynnik $q_{str.D}$ (wynoszący tu 1,17 MJ/kg_{CO2}) był większy o 0,43 MJ/kg_{CO2} niż w teście bez HIS. Jednak różnica ta została praktycznie zniwelowana w obrębie osłony bilansowej B3, gdy uwzględniono straty ciepła w wymiennikach krzyżowych oraz infrastrukturze towarzyszącej. Wtedy sumaryczna wartość $q_{str.W}$ i $q_{str.D}$ okazuje się zbliżona i wynosi odpowiednio 1,37 i 1,39 MJ/kg_{CO2} dla testu T03 i T04.

W tej sytuacji współczynnik q_3 wyniósł 3,56 MJ/kg_{CO2} dla testu T03, a dla testu T04 był mniejszy o 0,57 MJ/kg_{CO2}, co wskazywałoby na mniejsze o 16% zużycie ciepła do regeneracji roztworu w obrębie osłony bilansowej B3. Podczas testu T04 uzyskano zbliżone do projektowych wartości $\Delta t_{L54-L11}$ i $\Delta t_{L43-L21}$, wynoszące odpowiednio 7,1 i 7,0°C, a zatem $q_{str.Ch\Delta}$ nie występowało. Natomiast podczas testu T03, $\Delta t_{L54-L11}$ i $\Delta t_{L43-L21}$ wynosiły odpowiednio 10,0 i 9,1°C, co wiązało się z powstaniem straty $q_{str.Ch\Delta}$ równej 0,34 MJ/kg_{CO2}. Finalnie zatem różnica wartości współczynnika q_4 wyniosła 0,23 MJ/kg_{CO2} między obu tymi testami, a sam współczynnik q_4 dla testu T04 był równy 2,99 MJ/kg_{CO2}. Oznacza to, że dzięki wprowadzeniu integracji termicznej w konfiguracji procesowej DAF można się w rzeczywistości spodziewać obniżenia współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu o około 7%.

6.2.3. Roztwór MEA – wpływ integracji termicznej w konfiguracji SF

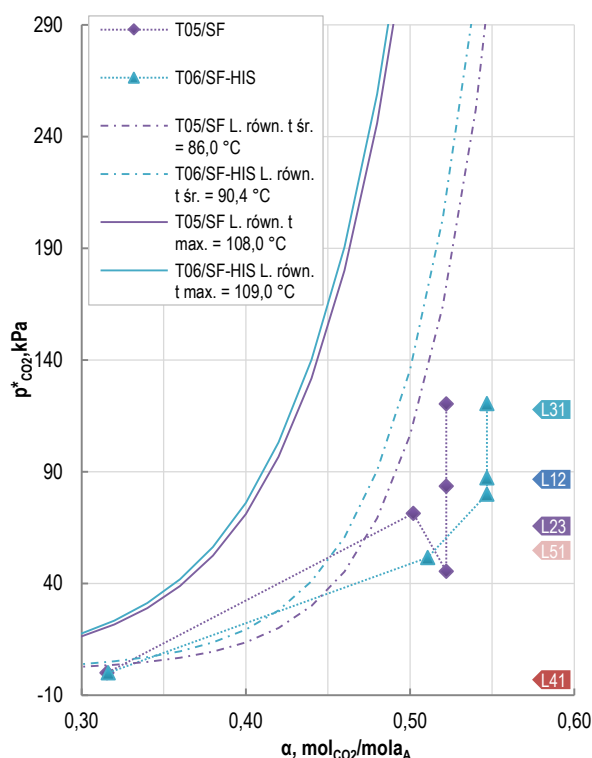
Konfigurację SF z rozdzielonymi strumieniami średnio i głęboko zregenerowanego roztworu (ASR i AGR) analizowano na przykładzie testów T05 i T06. Przebieg procesu w tej konfiguracji został szczegółowo opisany w punkcie 4.1.1, a jego schemat z rozptyłami strumieni przedstawiono na rys. 4.2. Charakterystycznym elementem tego wariantu jest wydzielenie ze środkowej części desorbera, strumienia roztworu, który jest tylko częściowo zregenerowany i po przejściu przez wymienniki i chłodnice trafia do środkowej części absorbera, co wspomaga proces absorpcji.

W przeprowadzonych według konfiguracji SF testach strumienie roztworu nasyconego podawane były do tych samych sekcji desorbera i w podobnych proporcjach jak w poprzednich wariantach. Jednak ich temperatura u wylotu z absorbera była niższa o 5,0 – 8,0°C niż w testach T01 – T04. Sumaryczny przepływ roztworu nasyconego dla testu T05 wynosił 1699 kg/h, a dla testu T06 był równy 1658 kg/h, co odpowiadało współczynnikiowi L/G w absorberze równemu, odpowiednio, 5,92 kg/kg i 5,71 kg/kg. Nastawa mocy grzałki wyparki była jednakowa dla obu testów (47,25 kW), a do instalacji doprowadzano spaliny o zawartości CO₂ w zakresie 12,94 – 13,04%.

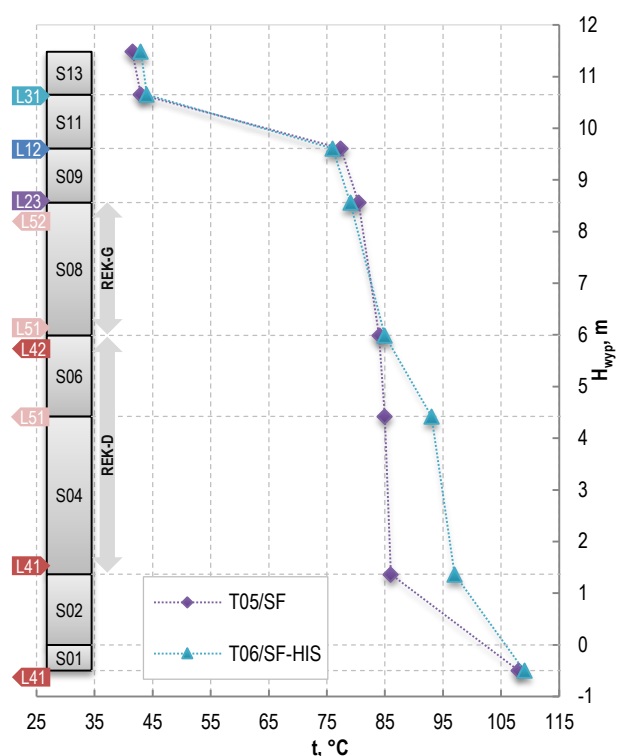
W czasie testu T05 strumień L_{41} roztworu AGR o temperaturze 108,0°C był pobierany z sekcji S01 desorbera i kierowany do wymiennika krzyżowego E-213 z pominięciem rekuperatora dolnego. W tym samym czasie strumień L_{51} z roztworem ASR o temperaturze 85,0°C pobierano z sekcji S05 i kierowano do E-214. Natomiast w trakcie testu T06 strumień

L_{41} z roztworem AGR o temperaturze $109,0^{\circ}\text{C}$ kierowany był do rekuperatora dolnego w sekcjach S04 oraz S06, gdzie przekazywał przeponowo do wnętrza desorbera strumień ciepła $Q_{r-d} = 17,50 \text{ kW}$. Następnie opuszczał on desorber i jako strumień L_{42} o temperaturze $87,0^{\circ}\text{C}$ kierowany był do wymiennika E-213. Z kolei strumień L_{51} jako roztwór ASR o temperaturze $93,0^{\circ}\text{C}$, pobierany z sekcji S05, kierowany był do sekcji S08. Tam w rekuperatorze górnym przekazywał strumień ciepła $Q_{r-g} = 8,39 \text{ kW}$ i opuszczał desorber. Jako strumień L_{52} o temperaturze $83,4^{\circ}\text{C}$ trafiał do wymiennika E-214, a następnie do E-210.

Za sprawą rekuperatorów w konfiguracji SF t_{sr} była w sekcjach S02 – S09 desorbera wyższa o $4,4^{\circ}\text{C}$ dla testu T06 niż w teście T05, w którym wynosiła ona $86,0^{\circ}\text{C}$. W obu jednak przypadkach t_{sr} była niższa o $5,7 - 8,6^{\circ}\text{C}$ niż w konfiguracjach S i DAF. Z kolei t_{max} panująca w sekcji S01 desorbera, skąd pobierano strumień L_{41} (AGR), była najwyższa ze wszystkich konfiguracji, mimo że Q_{wyp} było najmniejsze. Przebieg krzywych równowagi dla t_{sr} i t_{max} , wyznaczonych na podstawie równania (5.9), przedstawiono dla testów T05 i T06 na rys. 6.22. Zaznaczono na nim także parametry operacyjne strumieni wlotowych (L_{12} , L_{23} , L_{31}) i wylotowych (L_{41} , L_{51}) z desorbera.



Rys. 6.22 Krzywe równowagi i parametry operacyjne roztworu MEA na wlocie i wylocie z desorbera dla testów T05 i T06

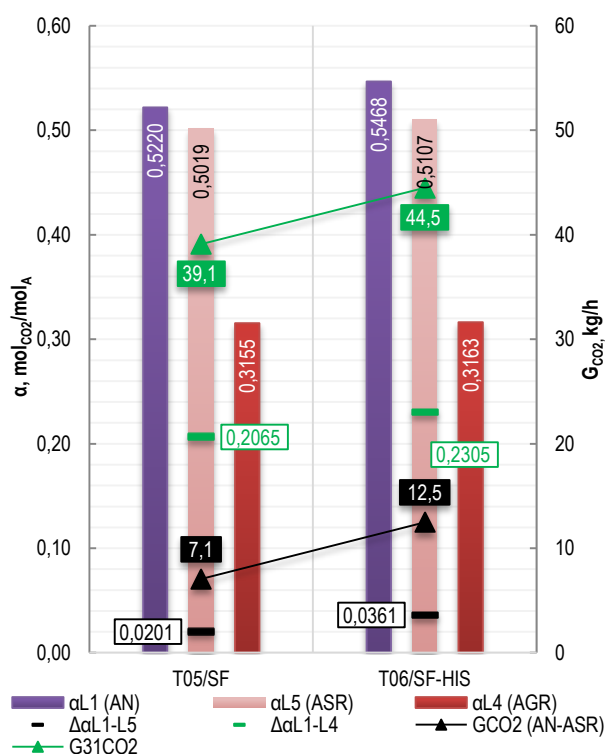


Rys. 6.23 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T05 i T06

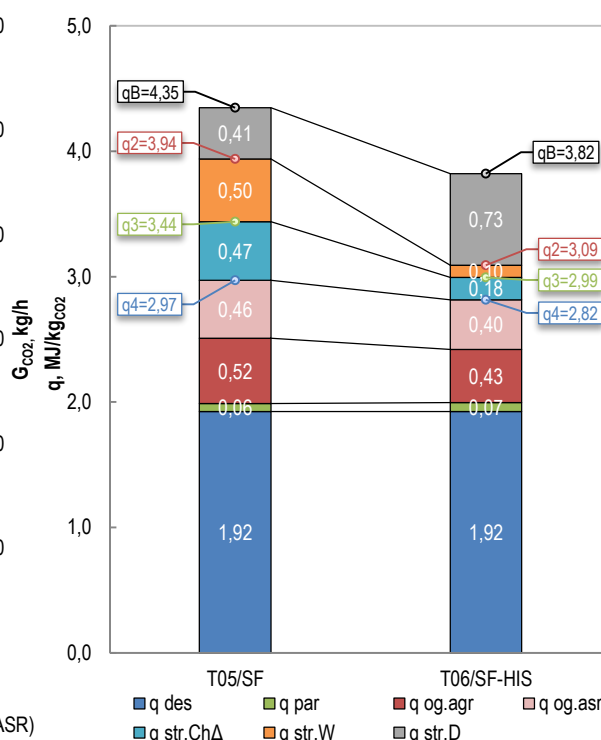
Wyższa temperatura średnia w sekcji z wypełnieniem w desorberze podczas testu T06 wpłynęła na to, że odpowiednio wyższe było równowagowe ciśnienie cząstkowe CO_2 . Przyczyniło się to do poprawy siły napędowej procesu wymiany masy względem warunków panujących w teście T05. O intensywniejszej wymianie masy, w tym przypadku, świadczy położenie parametrów strumienia L_{51} (ASR). Jak to przedstawiono na rys. 6.24 stopień karbonizacji strumienia L_{51} (ASR), α_{L5} , zmniejszył się w teście T06 o $0,0361 \text{ molCO}_2/\text{molA}$ w stosunku do α_{L1} , co według bilansu masowego zaowocowało przejściem do fazy gazowej $12,5 \text{ kg/h CO}_2$ (rys. 6.24). Stanowiło to około 28% całkowitej wartości strumienia wychwyconego ditlenku węgla, wynoszącej $44,5 \text{ kg/h}$. Natomiast w teście T05 stopień

karbonizacji strumienia L_{51} zmniejszył się o 0,0201 mol_{CO2}/mol_A w stosunku do α_{L1} , co odpowiadało zdesorbowaniu 7,1 kg/h CO₂, czyli około 18% z 39,1 kg/h jego wychwyconej finalnie ilości. Regeneracja strumienia L_{41} również była intensywniejsza dla T06, co przyniosło większą wartość $\Delta\alpha_{L1-L4}$. Większy strumień wychwyconego CO₂ dla T06, przy jednakowej mocy wyparki w obu testach, przyczynił się do tego, że uzyskano korzystniejszą wartość q_{og} roztworu ASR i AGR, które sumarycznie wyniosło 0,83 MJ/kg_{CO2} i było niższe o 0,15 MJ/kg_{CO2} względem T05 (rys. 6.25).

W górnych sekcjach (S09 – S13), gdzie dozowano roztwór nasycony, obserwowano wyraźny spadek temperatury w tej części desorbera (rys. 6.23). Podczas testu T05, wprowadzane kolejno od szczytu, strumienie L_{31} (43,0°C) i L_{12} (79,0°C) wpłynęły na spadek temperatury na szczycie desorbera o 44,7°C w stosunku do t_{sr} . W teście T06 temperatury strumieni L_{31} i L_{12} , równe odpowiednio 43,1°C i 77,0°C, były podobne jak w T05, przyczyniając się do uzyskania na szczycie desorbera temperatury 43,0°C. Zgodnie z równaniem (5.12) niska i zbliżona temperatura na szczycie desorbera w obu testach wpłynęła na niski udział pary wodnej w mieszaninie parowo-gazowej wyprowadzanej ze szczytu desorbera. Podczas testu T05 strumień $G_{31 H2O}$ wynosił 1,0 kg/h i był niższy o 0,3 kg/h względem testu T06. Przełożyło się to na bardzo niski, ale zbliżony w obu analizowanych testach, współczynnik q_{par} o wartości, odpowiednio 0,06 i 0,07 MJ/kg_{CO2} (rys. 6.25), co świadczy, że integracja termiczna w konfiguracji SF nie miała wpływu na ten parametr. Po uwzględnieniu faktu, że roztworem stosowanym w testach była MEA, przyjęto zgodnie z punktem 5.6.1, że $q_{des} = 1,92$ MJ/kg_{CO2}.



Rys. 6.24 Stopień karbonizacji roztworu MEA dla testów T05 i T06



Rys. 6.25 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu MEA dla testów T05 i T06

Zestawienie składników wpływających na wysokość współczynników zużycia ciepła dla różnych osłon bilansowych zaprezentowano na rys. 6.25. Dla testu T06 współczynnik q_B okazał się być niższy o 0,53 MJ/kg_{CO2}, co sugerowałoby mniejsze o 12% zużycie ciepła względem testu T05. Jednak zgodnie z procedurami przedstawionymi w punkcie 5.6, podobnie jak dla poprzednich testów, wyznaczono straty ciepła.

Analizując przedstawiony na rys. 6.23 profil temperatury w desorberze dla testu T05 odnotowano, w przeciwieństwie do testów T01 i T03, wzrost (o 1,0°C) temperatury roztworu spływającego wzdłuż wypełnienia w sekcji S04. Także w teście T06 można zaobserwować wzrost temperatury roztworu w tej części desorbera. Wynosił on 4,0°C i był wyższy od przyrostów odnotowanych w pozostałych testach z HIS. Zjawisko to sugerowało, że w konfiguracji SF straty ciepła w desorberze są mniejsze niż w pozostałych konfiguracjach. Rzeczywiście, współczynnik $q_{str.D}$ był najmniejszy z dotychczasowych testów i wynosił odpowiednio 0,41 i 0,73 MJ/kg_{CO2}.

Wartość $q_{str.W}$ była na zbliżonym poziomie do poprzednich testów, a całkowite straty ciepła w obrębie osłony bilansowej B3, wyrażone przez sumę współczynników $q_{str.D}$ i $q_{str.W}$, wyniosły w testach T05 i T06 odpowiednio 0,91 i 0,83 MJ/kg_{CO2}. Współczynnik q_3 dla testu T05 osiągnął zatem wartość 3,44 MJ/kg_{CO2}, a dla testu T06 był o 13% (0,45 MJ/kg_{CO2}) niższy.

Jak już wspomniano, w konfiguracji SF strumień AN opuszczający absorber ma niższą temperaturę niż w pozostałych konfiguracjach, a zatem strumień ciepła do przekazania w wymiennikach krzyżowych był większy. Oznaczało to, że $\Delta t_{L54-L11}$ i $\Delta t_{L43-L21}$ odbiegały od wartości projektowej. W przypadku testu T06 wynosiły one odpowiednio 7,9 i 9,0°C, a w teście T05 8,0 i 12,4°C, co wskazywałoby, zwłaszcza w tym drugim przypadku, na niewystarczającą wymianę ciepła pomiędzy strumieniem AGR i AN w wymienniku E-213. Istotny jest więc w tej sytuacji wpływ $q_{str.Ch\Delta}$ na finalną wartość ciepła regeneracji. Tak więc w przypadku testu T06 wartość współczynnika $q_{str.Ch\Delta}$ wyniosła 0,18 MJ/kg_{CO2}, a w teście T05 była równa 0,47 MJ/kg_{CO2}. W odniesieniu do osłony bilansowej B3, uwzględnienie $q_{str.Ch\Delta}$ doprowadziło do zmniejszenia się różnicy współczynników zużycia ciepła między porównywanymi testami do 0,15 MJ/kg_{CO2}. Ostatecznie współczynnik q_4 dla testu T06 wyniósł 2,82 MJ/kg_{CO2}. Oznacza to, że dzięki zastosowaniu integracji termicznej w konfiguracji procesowej SF można się w rzeczywistości spodziewać obniżenia współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu o około 5%.

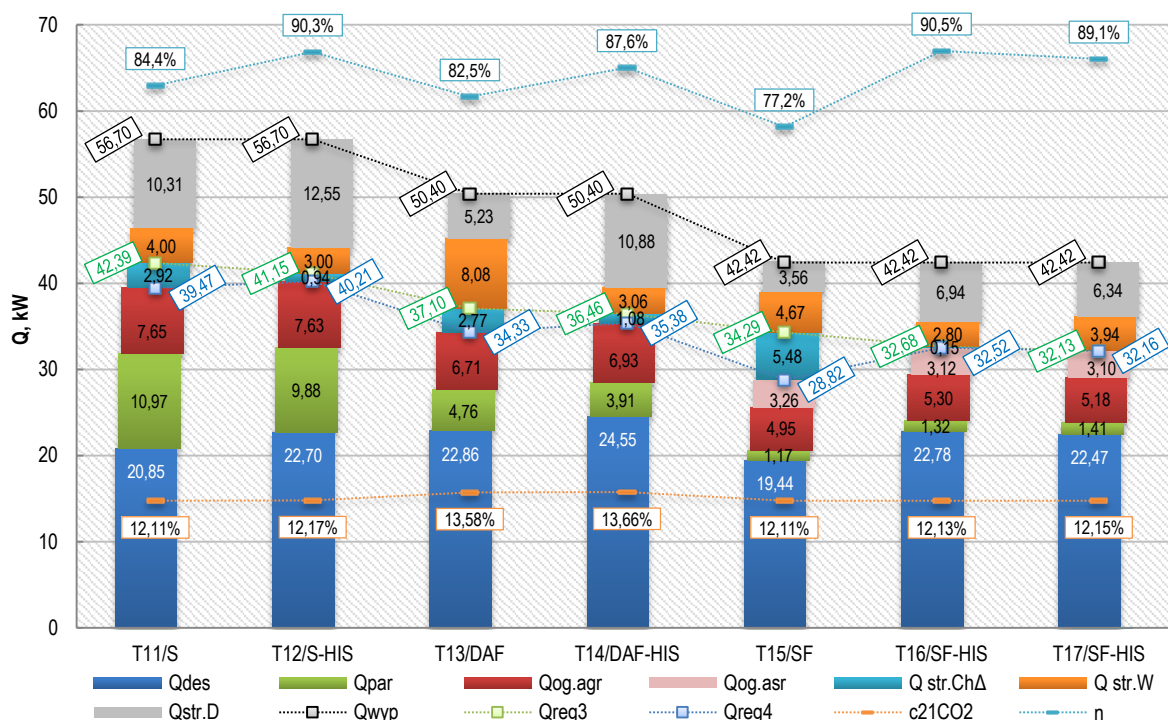
6.3. Wpływ integracji termicznej na proces przy zastosowaniu roztworu AMP/Pz

Przedstawione w tym punkcie badania wpływu integracji termicznej, przeprowadzono w Elektrowni Jaworzno podczas kampanii badawczych z zastosowaniem roztworu AMP/Pz 30/10%. Do porównania wybrano testy, dzięki którym możliwe było sprawdzenie działania tego rozwiązania we wszystkich trzech konfiguracjach. Podobnie jak w poprzednim rozdziale, testy z użyciem rekuperatorów i bez nich, zestawiono parami dla konfiguracji S (T11, T12) i DAF (T13, T14). Natomiast efekt integracji termicznej w konfiguracji SF przedstawiono na przykładzie testów T15 – T17. Przy czym, ten ostatni test stanowił szczególny przypadek, kiedy to proces przeprowadzono z użyciem jedynie rekuperatora dolnego, czyli integracja termiczna była częściowa.

Oceny wpływu danego rozwiązania na energochłonność procesu wychwytu dokonywano głównie na podstawie porównania wartości i składowych współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu q_4 . Rys. 6.26 zawiera wybrane dane dla analizowanych testów, a szczegółowe porównanie przedstawiono w kolejnych podpunktach. Pozostałe dane testów T11 – T17 znajdują się na kartach testów w Załączniku C.

W testach z integracją termiczną (T12, T14, T16) osiągnięto wyższą o 5 – 13 p.p. sprawność usuwania, mimo że wykonywano je w warunkach zbliżonych do porównywanych testów bez integracji (T11, T13, T15). Roztwór AMP/Pz charakteryzuje się mniejszym niż roztwór MEA ciepłem desorpcji, jednak to ta wielkość miała także największy udział (36 – 54%) pośród składowych ciepła do regeneracji roztworu. Przy czym, dla testów w konfiguracji SF

z HIS, udział ten był największy (>53%). Świadczy to o tym, że w tych testach, jednostkowo najczęściej ciepła przeznaczona było na desorpcję CO₂ z roztworu, z czym wiązała się największa efektywność energetyczna. W testach z HIS duży udział miał strumień strat ciepła w desorberze $Q_{str.D}$, który mieścił się w zakresie 16 – 22%. W testach, w których gorący strumień AGR nie przechodził przez rekuperatory, strumień ciepła przepływający przez desorber był mniejszy. Zatem i straty ciepła desorbera były mniejsze. Stanowiły one 8 – 18% mocy wyparki Q_{wyp} . Podobnie jak dla testów z roztworem MEA, w obszarze wymiany ciepła w wymiennikach krzyżowych większy był z kolei udział strat ciepła $Q_{str.W}$ oraz $Q_{str.Ch\Delta}$ w testach bez integracji termicznej (T11, T13 i T15). Sumaryczny udział strat ciepła spośród składowych ciepła do regeneracji mieścił się w zakresie 29 – 33% dla testów T11 – T15. W przypadku testów T16 i T17 straty ciepła były znacznie niższe ze względu na zastosowanie HIS w konfiguracji SF i ich udział wynosił 23 – 25%.



Rys. 6.26 Składowe strumieni ciepła do regeneracji roztworu AMP/Pz 30/10% oraz sprawność usuwania dla testów T11 – T17

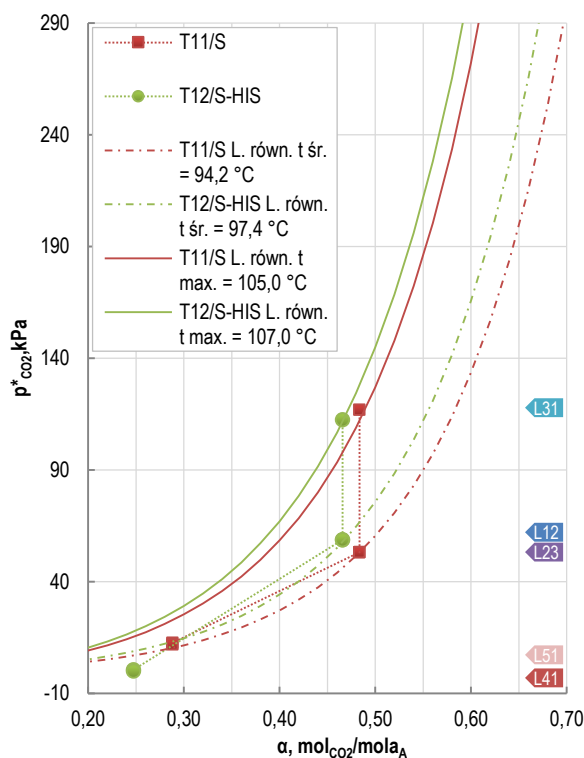
Dla testów T13 – T17 najmniejszy udział spośród składników strumienia ciepła do regeneracji miał strumień ciepła na odparowanie wody z roztworu Q_{par} , który mieścił się w zakresie 2 – 10%. W testach T11 – T12 Q_{par} miał większy udział (17 – 19%), z racji nieco innego sposobu dozowania roztworu nasyconego do desorbera oraz dość wysokiego Q_{wyp} , zastosowanego dla tej pary testów. Udział strumienia ciepła do ogrzania roztworu Q_{og} mieścił się w zakresie 13 – 20%. Największy był dla grupy testów w konfiguracji SF, gdzie Q_{og} liczono jako sumę dla roztworu AGR i ASR. Dla wszystkich testów wartość Q_{og} oraz q_{og} liczono odpowiednio według równań (5.58) oraz (5.60), zgodnie z zakresem osłony bilansowej B4.

6.3.1. Roztwór AMP/Pz – wpływ integracji termicznej w konfiguracji S

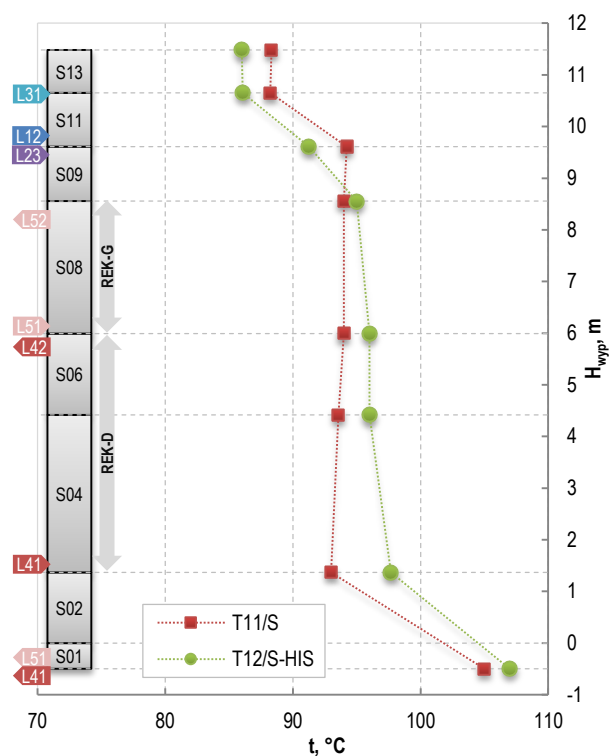
Proces wychwytu realizowany w konfiguracji S omówiono na przykładzie testów T11 i T12. Zastosowany w tych testach rozplw strumieni roztworu był zbliżony do konfiguracji opisanej w punkcie 4.1.3. Rozwiązanie to cechuje się tym, że strumień zregenerowany AGR dozowany jest do absorbera w jednym punkcie, stąd połączenie strumieni L_{44} i L_{55} .

Standardowo, do górnej części desorbera również podaje się jednopunktowo strumień roztworu nasyconego AN, jednak w Instalacji Pilotowej często stosowano układ CSS (ang. *Cold Solvent Split*). Chłodny roztwór nasycony w postaci strumienia L_{31} , który stanowił około 8% całego przepływu, podawano wtedy na szczyt desorbera powyżej sekcji S11 (patrz rys. 4.5 i rys. 6.28). Niewielkim odstępstwem od konfiguracji S, przedstawionej na rys. 4.4, było dozowanie strumieni L_{12} i L_{23} , jednocześnie ponad sekcję S09, a nie oddzielnie jak w pozostałych testach. Podczas prowadzenia testów T11 i T12, stężenie CO_2 było stabilne i mieściło się w zakresie 12,11 – 12,17%. Jednocześnie utrzymywano współczynnik L/G na zbliżonym poziomie, wynoszącym odpowiednio 3,94 i 3,74 kg/kg. W celu osiągnięcia wysokiej sprawności usuwania niezbędne było ustalenie nastawy grzałki Q_{wyp} na poziomie 56,70 kW.

Podczas testu T11 mierzona w dolnej sekcji t_{max} desorbera wynosiła 105,0°C. Pobierane stamtąd strumienie L_{41} i L_{51} trafiały bezpośrednio do odpowiednich wymienników krzyżowych. Według zastosowanej w teście T12 procedury prowadzenia procesu z integracją termiczną, strumienie L_{41} i L_{51} pobierane były z sekcji S01 desorbera. W tym teście t_{max} była nieco wyższa i wynosiła 107,0°C. Strumień L_{41} przepływał przez umieszczony w sekcjach S04 i S06 rekuperator dolny, przekazując do roztworu strumień ciepła $Q_{r-d} = 6,50$ kW. Następnie opuszczał desorber jako strumień L_{42} (96,0°C) i był kierowany do wymiennika E-213. Jednocześnie, strumień L_{51} był doprowadzony do rekuperatora górnego (sekcja S08), gdzie przekazywał strumień ciepła $Q_{r-g} = 7,10$ kW. Dalej, jako strumień L_{52} o temperaturze 96,0°C opuszczał desorber i wpływał kolejno do wymienników krzyżowych E-214 i E-210.



Rys. 6.27 Krzywe równowagi i parametry operacyjne roztworu AMP/Pz na wlocie i wylocie z desorbera dla testów T11 i T12

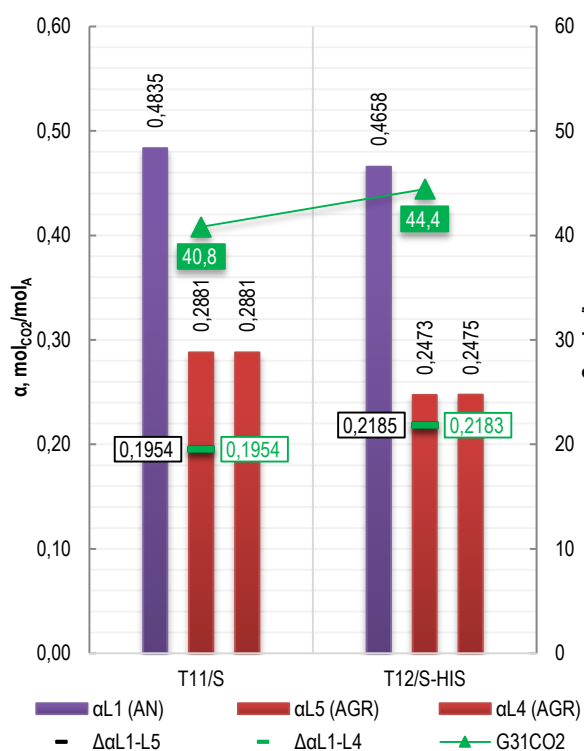


Rys. 6.28 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T11 i T12

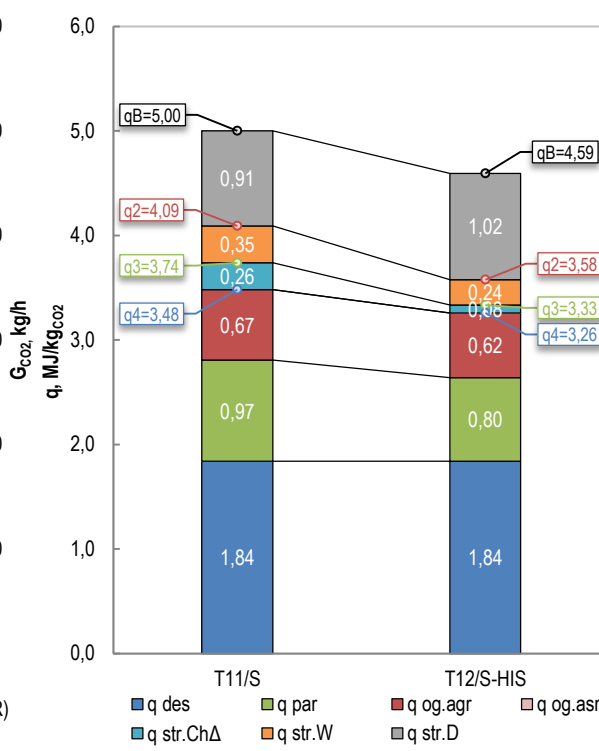
Skierowanie w teście T12 przepływu AGR przez rekuperatory, zasadniczo wpłynęło na zmianę profilu temperatury w desorberze, co przedstawiono na rys. 6.28. Strumień ciepła przekazany w rekuperatorach spowodował podniesienie o 3,2°C średniej temperatury w części desorbera z wypełnieniem (sekcje S02 – S09), do wysokości 97,4°C. Podwyższona została

także o 2,0°C, temperatura maksymalna desorbera w sekcji S01. Jak wspomniano w punkcie 6.2, wyższa temperatura przyczyniała się do podwyższenia równowagowego ciśnienia cząstkowego CO₂ w sekcjach, gdzie odbywała się zasadnicza desorpcja CO₂ z roztworu.

Na rys. 6.27 przedstawiono krzywe równowagi dla t_{sr} i t_{max} desorbera, w postaci zależności cząstkowego ciśnienia CO₂ w fazie gazowej od stopnia karbonizacji fazy ciekłej. W celu ich wyznaczenia, podobnie jak w punkcie 6.2, posłużono się modelem Brudera według równania (5.8), korzystając tym razem ze stałych dla roztworu AMP/Pz z tab. 5.3. Lokalizacja parametrów operacyjnych strumieni wlotowych do desorbera (L_{12} , L_{23} , L_{31}) względem krzywych równowagi świadczy o niewielkiej różnicy w sile napędowej procesu desorpcji CO₂ z roztworu między T11 i T12. Ponadto, usytuowanie punktów dotyczących strumienia L_{31} w obu testach znajduje się blisko krzywej równowagi dla t_{max} desorbera. Ta niekorzystna sytuacja wynikała w dużej mierze z niskiego stopnia karbonizacji roztworu AN w tych testach, co zobrazowano na rys. 6.29. Stworzyć to mogło warunki sprzyjające wtórnej absorpcji w górnej części desorbera, gdzie dozowany był strumień L_{31} i panowała najniższa temperatura. Ze względu na to, że warunki dla obu testów były podobne, a wielkość strumienia niewielka, nie uznano tego zjawiska za przeszkodę przy porównywaniu testów pod kątem wpływu integracji termicznej.



Rys. 6.29 Stopień karbonizacji roztworu AMP/Pz dla testów T11 i T12



Rys. 6.30 Składowe współczynniki zużycia ciepła do regeneracji roztworu AMP/Pz dla testów T11 i T12

Z kolei usytuowanie na rys. 6.27 parametrów wylotowych z desorbera (L_{41} , L_{51}), wskazuje na bardziej intensywną wymianę masy podczas testu T12. Potwierdza to głębsza regeneracja roztworu uzyskana w teście T12, gdzie różnica między stopniem karbonizacji dla AN i AGR $\Delta\alpha_{L1-L4}$ wyniosła 0,2184 mol_{CO2}/mol_A, podczas gdy dla T11 było to 0,1954 mol_{CO2}/mol_A. Zaowocowało to większą ilością wydzielonego CO₂, co przełożyło się na niższą o 0,05 MJ/kg_{CO2} wartość jednostkowego zużycia ciepła na ogrzanie roztworu q_{og} dla testu T12 (rys. 6.30).

Roztwór nasycony AN, dozowany do sekcji S09 – S13, obniżał wyraźnie temperaturę procesu w tej strefie desorbera. Obserwując profile temperatury obu testów na rys. 6.28,

można zauważyć, że spadek ten był zależny od zastosowania HIS. Podczas testu T11 kierowane do desorbera strumienie L_{23} i L_{12} miały temperaturę, odpowiednio, o 7,4 i 6,4°C wyższą niż podczas testu T12. Różnica była związana z większym strumieniem ciepła przekazanego w wymiennikach krzyżowych między strumieniami AGR i AN podczas testu bez HIS. Ze względu na sposób dozowania tych strumieni temperatura na szczycie sekcji S09 podczas testu T11 była wyższa o 2,9°C niż dla testu T12 i wyniosła 94,2°C. Jednocześnie do sekcji S12, dozowano stosunkowo chłodny strumień L_{31} , który miał zbliżoną temperaturę w obu testach. Zatem temperatura w tej części desorbera nadal spadała i dla T11 osiągnęła na szczycie wartość 88,3°C. Podczas testu T12 gaz opuszczający desorber miał temperaturę niższą o 2,3°C, co zgodnie z równaniem (5.12), przyczyniło się do tego, że niższy był udział pary wodnej w tym strumieniu. W konsekwencji wyznaczony obliczeniowo $G_{31 H_2O}$ wyniósł 15,5 kg/h w teście T12 i był niższy o 1,8 kg/h niż w teście T11. Ta z pozoru niewielka różnica, po uwzględnieniu większego o prawie 9% wychwytu CO_2 w teście T12, dała niższą o 0,17 MJ/kg CO_2 wartość współczynnika zużycia ciepła na odparowanie wody z roztworu q_{par} , (rys. 6.30).

Największy wpływ na energochłonność procesu miał współczynnik zużycia ciepła do desorpcji CO_2 z roztworu q_{des} . Wyznaczano go zgodnie z równaniem (5.38), w przeliczeniu na jednostkę wychwyconego CO_2 . We wszystkich przykładach z roztworem AMP/Pz 30/10% był on jednakowy i zgodnie z tab. 5.4 miał wartość 1,84 MJ/kg CO_2 . Z racji przyjętego założenia, podobnie jak w grupie testów z roztworem MEA, q_{des} nie odgrywał roli przy ocenie wpływu integracji termicznej na proces wychwytu.

Zestawienie przedstawione na rys. 6.30, oprócz składników wpływających na wartość q_4 , zawiera także jednostkowe straty ciepła oraz współczynniki q_B , q_2 i q_3 , wyznaczane dla poszczególnych osłon bilansowych zgodnie z równaniami (5.16) – (5.18). Porównując współczynniki zużycia ciepła do regeneracji brutto q_B , uzyskano o 0,41 MJ/kg CO_2 (około 8%) mniejsze zużycie ciepła dla testu T12. Jednak, jak wyjaśniono w punkcie 5.6, pełna ocena wpływu integracji termicznej wymagała uwzględnienia strat ciepła.

Wpływ strat ciepła w desorberze można wyraźnie zaobserwować na rys. 6.28, analizując profil temperatury dla testu T11. Temperatura roztworu spływającego wzdłuż wypełnienia w sekcjach S06 – S04 spadała o 1,0°C. W tych warunkach prowadzenia procesu odpowiadało to stracie strumienia ciepła w wysokości co najmniej 1,8 kW dla tych sekcji, przy całkowitej wartości strat $Q_{str.D}$ wynoszącej 10,31 kW. Ze względu na działanie rekuperatora dolnego w tych samych sekcjach można dla testu T12 zaobserwować wzrost temperatury o 1,7°C. Straty ciepła w obrębie osłony bilansowej B2 wyznaczono wedle równania (5.50). Uzyskane wartości przedstawiono na rys. 6.30 w odniesieniu do ilości wychwyconego CO_2 . Jak widać na tym rysunku, współczynnik $q_{str.D}$ wyniósł 0,91 MJ/kg CO_2 dla testu T11 i był mniejszy o 0,11 MJ/kg CO_2 względem testu porównywanego. Wyznaczony z równania (5.54) w osłonie bilansowej B3 współczynnik $q_{str.W}$ dla T11 był jednak większy o 0,11 MJ/kg CO_2 . Istotne jest to, że dla testów T11 i T12 sumaryczna wartość $q_{str.W}$ i $q_{str.D}$, okazała się niemal identyczna i wyniosła 1,26 MJ/kg CO_2 . Podobna zbieżność wystąpiła w przypadku badań z roztworem MEA. Potwierdzać to może poprawność przyjętego sposobu wyliczenia strat ciepła, przedstawionego w punkcie 5.6.

Wyznaczenie strat ciepła pozwoliło określić współczynnik zużycia ciepła do regeneracji roztworu q_3 . Dla testu T11 wyniósł on 3,74 MJ/kg CO_2 , a dla testu T12 był mniejszy o 0,41 MJ/kg CO_2 , co wskazywałoby na mniejsze o 11% zużycie ciepła do regeneracji roztworu. Jak wyjaśniono w punkcie 5.6.6, pełnej oceny wpływu integracji termicznej można było dokonać

po uwzględnieniu $q_{str.Ch\Delta}$. Ostatecznie, współczynnik q_4 wyznaczony dla testu T11 wyniósł 3,48 MJ/kg_{CO₂}, podczas gdy dla testu T02 był on równy 3,26 MJ/kg_{CO₂}, czyli mniejszy o około 6%.

6.3.2. Roztwór AMP/Pz – wpływ integracji termicznej w konfiguracji DAF

Wpływ integracji termicznej w układzie dwustrumieniowego zasilania absorbera roztworem AGR, został przedstawiony na podstawie wyników testów T13 i T14. Przebieg procesu w tych testach został zrealizowany według schematu zaprezentowanego na rys. 4.3. Doprowadzenie strumieni L_{44} i L_{55} do absorbera na dwóch różnych wysokościach wpływa na poprawę procesu absorpcji. Skutkuje to wyższym stopniem karbonizacji roztworu dopływającego do desorbera i ogólną poprawą efektywności procesu wychwytu. Zgodnie z konfiguracją procesu, strumień L_{31} , stanowiący około 8% całego przepływu roztworu nasyconego, dozowany był powyżej sekcji S11 desorbera. Pozostałą część roztworu, w postaci strumieni L_{12} i L_{23} o zbliżonych natężeniach przepływu, dozowano ponad odpowiednie sekcje S09 i S08. Łącznie kierowano do desorbera około 960 kg/h roztworu, co odpowiadało w obu testach współczynnikowi L/G w absorberze wynoszącym 3,2 kg/kg.

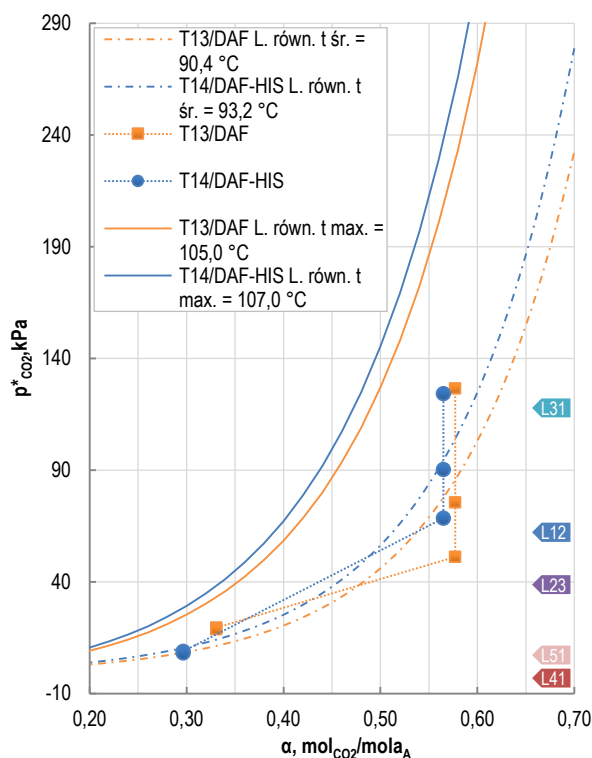
Ze względu na to, że testy te prowadzone były w Elektrowni Jaworzno, możliwe było ich przeprowadzenie przy dość wysokim stężeniu CO₂ w spalinach, mieszczącym się w zakresie 13,58 – 13,66%. Utrzymywanie nastawy grzałki wyparki na jednakowym poziomie wynoszącym 50,40 kW, ułatwiło bezpośrednie porównanie obydwóch testów.

Podczas testu T14 (z integracją termiczną) strumienie L_{41} i L_{51} pobierane były z sekcji S01 desorbera, gdzie panowała temperatura maksymalna, równa 107,0°C. Strumień L_{41} , przepływając przez rekuperator dolny zainstalowany w sekcjach S04 i S06, przekazywał przeponowo strumień ciepła $Q_{r-d} = 8,23$ kW. Po opuszczeniu desorbera jego temperatura wynosiła już tylko 91,0°C. Strumień ten kierowano następnie do wymiennika E-213. Tymczasem strumień L_{51} przepływał przez rekuperator górny, zlokalizowany w sekcji S08. Tam przekazywał przeponowo strumień ciepła $Q_{r-g} = 7,89$ kW. Potem, jako strumień L_{52} (o temperaturze 92,0°C), kierowany był do wymiennika E-214, a następnie do E-210. W teście T13 z kolei, temperatura w najniższej sekcji desorbera była niższa o 2,0°C i wynosiła 105,0°C. Pobierane z tej sekcji strumienie AGR kierowane były do odpowiednich wymienników krzyżowych E-213 i E-214 z pominięciem rekuperatorów.

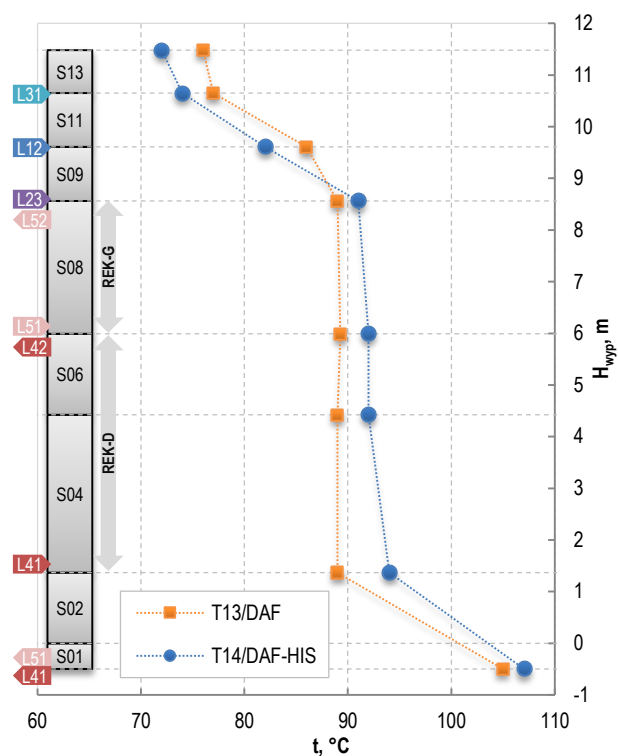
Przedstawione na rys. 6.32, profile zmiany temperatury wzdłuż wypełnienia desorbera wskazują istotną różnicę między testami. Przekazany w rekuperatorach strumień ciepła spowodował podniesienie t_{sr} o 2,8°C w sekcjach S02 – S09 w stosunku do testu T13, w którym temperatura ta wynosiła 90,4°C. Na rys. 6.31 przedstawiono krzywe równowagi dla t_{sr} i t_{max} desorbera wyznaczone na podstawie równania (5.8), a także parametry operacyjne strumieni wlotowych (L_{12} , L_{23} , L_{31}) i wylotowych (L_{41} , L_{51}) z desorbera.

Analizując położenie punktów operacyjnych, można stwierdzić, że wyższa średnia temperatura w sekcjach S02 – S09 w przypadku T14 sprzyjała poprawie procesu desorpcji ditlenku węgla poprzez podwyższenie jego równowagowego ciśnienia cząstkowego. Jednak część tej przewagi względem testu bez HIS została zniwelowana poprzez to, że w teście T13 roztwór nasycony, wpływający do desorbera, miał wyższy stopień karbonizacji, co również sprzyjało poprawie siły napędowej procesu. Nieco lepsze warunki dla procesu desorpcji w T14 doprowadziły do głębszej regeneracji roztworu (rys. 6.33). Dzięki temu uzyskano większą różnicę $\Delta\alpha_{L1-L4}$, stopnia karbonizacji między roztworem AN i AGR, wynoszącą 0,2687 mol_{CO₂}/mol_A, w porównaniu do 0,2464 mol_{CO₂}/mol_A w teście T13. Ze względu na wysokie stężenie CO₂ w spalinach oraz niski współczynnik L/G wartości q_{og} w obydwu testach były bardzo niskie (rys. 6.34).

Wpływający do górnych sekcji desorbera (S09 – S13) roztwór nasycony, zgodnie z oczekiwaniami, przyczynił się do wyraźnego spadku temperatury na szczycie desorbera względem t_{sr} (rys. 6.32). W teście T14 spadek ten był znacznie wyraźniejszy i wynosił 21,2°C, gdy dla testu T13 był równy 14,4°C. Różnica, jak w poprzednich przypadkach z integracją termiczną, była związana z niższą temperaturą strumieni L_{12} i L_{23} . Takie warunki sprzyjały temu, że udział pary wodnej w mieszaninie parowo-gazowej opuszczającej desorber był mniejszy dla testu T14. W teście tym strumień $G_{31 H_2O}$ wynosił 6,1 kg/h i był niższy o 1,3 kg/h względem testu T13. W efekcie mniej ciepła zużywano na odparowanie wody, co wiązało się z niższą o 0,09 MJ/kg_{CO2} wartością współczynnika q_{par} , który w T14 był równy 0,29 MJ/kg_{CO2} (rys. 6.34).



Rys. 6.31 Krzywe równowagi i parametry operacyjne roztworu AMP/Pz na wlocie i wylocie z desorbera dla testów T13 i T14



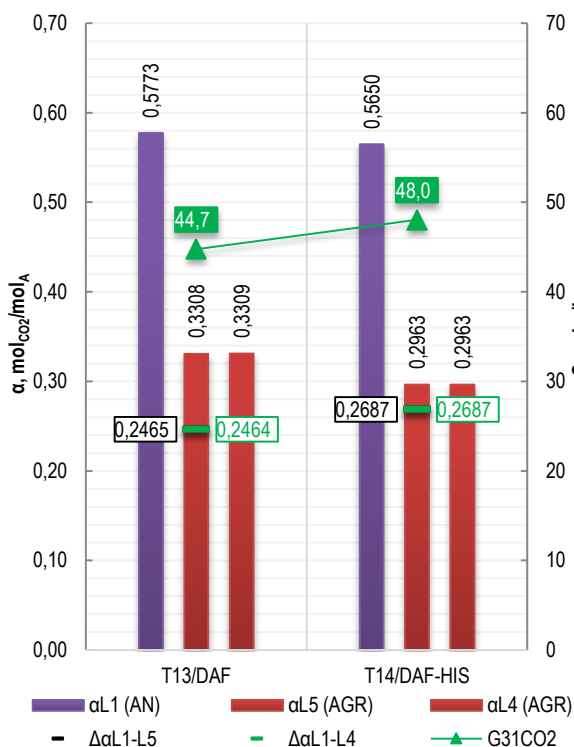
Rys. 6.32 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T13 i T14

Współczynnik q_{des} dla roztworu AMP/Pz 30/10% przyjęto zgodnie z założeniem przedstawionym w punkcie 5.6.1 w wysokości 1,84 MJ/kg_{CO2}.

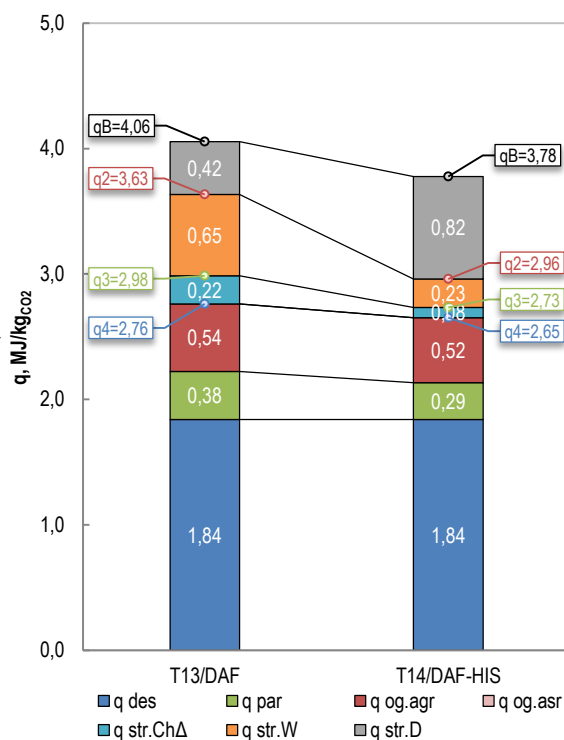
Porównując współczynnik q_B dla obu testów, można zauważyć, że jego wartość dla testu T14 z integracją termiczną była niższa o 0,28 MJ/kg_{CO2} niż w T13, co mogłoby wskazywać na obniżenie energochłonności o 7%. Jednak dla faktycznej oceny różnic między rozpatrywanymi wariantami wyznaczono straty ciepła, które zobrazowano na rys. 6.34.

Korzystając z procedury opisanej w punkcie 5.6, wyznaczono współczynnik $q_{str.D}$ dla T14, który okazał się większy o 0,40 MJ/kg_{CO2} niż w teście T13. Jednak różnica ta została zniwelowana w obrębie osłony bilansowej B3, po uwzględnieniu strat ciepła w wymiennikach krzyżowych oraz infrastrukturze towarzyszącej. Sumaryczna wartość $q_{str.W}$ i $q_{str.D}$ różniła się więc w obu testach o zaledwie 0,02 MJ/kg_{CO2}.

Uwzględniając powyższe składniki, można było wyznaczyć współczynnik q_3 . Dla testu T13 wyniósł on 2,98 MJ/kg_{CO2}, a dla testu T14 był mniejszy o 0,25 MJ/kg_{CO2}, co wskazywałoby na mniejsze o 8% zużycie ciepła do regeneracji roztworu dla tego przypadku.



Rys. 6.33 Stopień karbonizacji roztworu AMP/Pz dla testów T13 i T14



Rys. 6.34 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu AMP/Pz dla testów T13 i T14

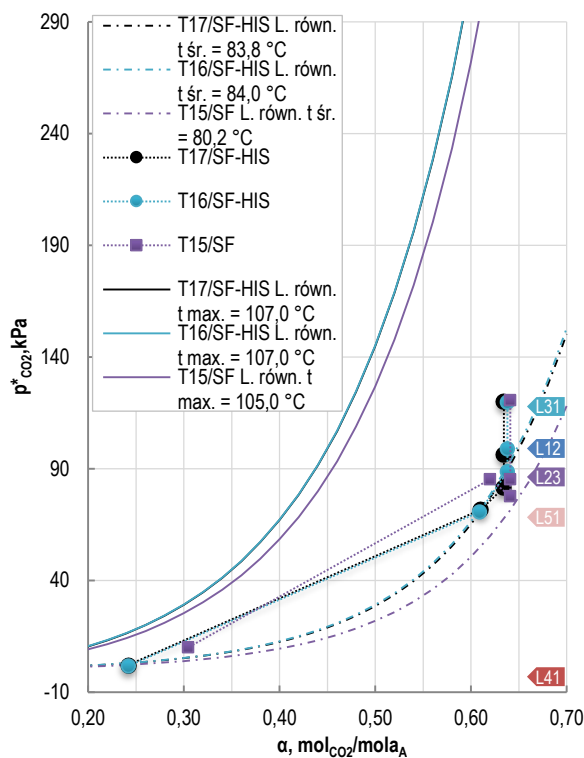
Jednak podczas obydwu testów wystąpiły straty wyrażone współczynnikiem $q_{str.Ch\Delta}$. Podobnie jak w pozostałych testach bez integracji termicznej były one znacznie większe dla testu T13. Wartości $\Delta t_{L54-L11}$ i $\Delta t_{L43-L21}$ były w tym teście równe, odpowiednio, 9,1°C i 11,0°C, co wiązało się z zaistnieniem straty $q_{str.Ch\Delta}$ większej o 0,14 MJ/kg_{CO2} niż w T14. Uwzględnienie tej straty ciepła w osłonie bilansowej B4 zredukowało różnicę między współczynnikami zużycia ciepła w obu testach do 0,11 MJ/kg_{CO2} (o około 4%) na korzyść testu T14, w którym współczynnik q_4 wyniósł 2,65 MJ/kg_{CO2}.

6.3.3. Roztwór AMP/Pz – wpływ integracji termicznej w konfiguracji SF

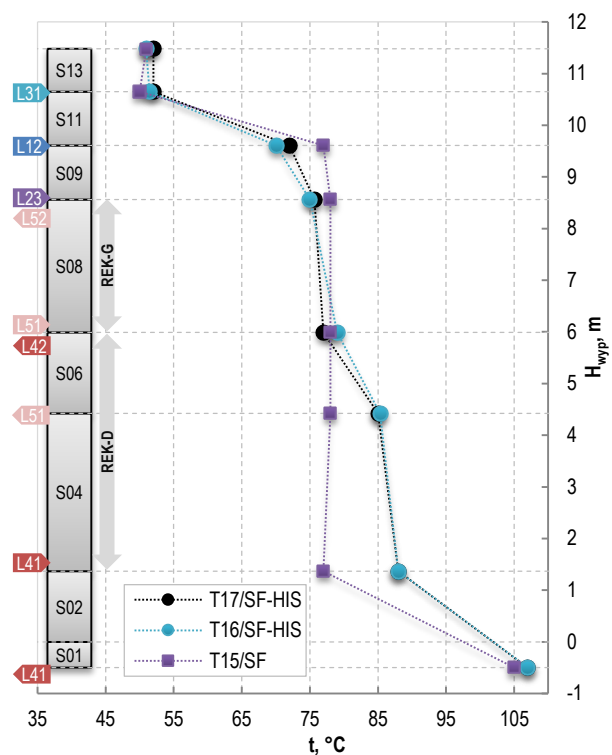
Na podstawie trzech testów (T15 – T17) przedstawiono wpływ integracji termicznej na proces wychwytu w układzie z rozdzielonymi strumieniami roztworu AMP/Pz. Przebieg procesu w tej konfiguracji został szczegółowo opisany w punkcie 4.1.1, a schemat z rozpyłkami strumieni przedstawiono na rys. 4.2. Kluczowym rozwiązaniem w tej konfiguracji jest pobieranie ze środkowej części desorbera (sekcja S05), strumienia roztworu średnio zregenerowanego, który po przejściu przez wymienniki i chłodnice trafia do środkowej części absorbera w celu intensyfikacji procesu absorpcji CO₂ ze spalin.

Podobnie jak w testach T11 – T14 zastosowano tutaj podawanie nieograniczonego strumienia L_{31} nad sekcję S11 desorbera. Stanowił on około 8% całkowitego przepływu roztworu nasyconego. Pozostałe strumienie L_{12} i L_{23} dozowano ponad odpowiednie sekcje S09 i S08, w zbliżonych proporcjach. Sumaryczny napływ roztworu nasyconego do desorbera był zawarty w zakresie 1180 – 1200 kg/h, co odpowiadało współczynnikowi L/G w absorberze wynoszącym między 3,98 a 4,06 kg/kg. Wystąpiła tutaj również, charakterystyczna dla procesu w konfiguracji SF, względnie niska temperatura roztworu nasyconego opuszczającego absorber (42,0 – 44,0°C). Stężenie CO₂ w spalinach było zbliżone do tego z testów T11 i T12 i mieściło się w zakresie 12,11 – 12,15%. Znacznie niższa była natomiast nastawa mocy grzałki, jednakowa dla wszystkich trzech testów, wynosząca 42,42 kW.

Test T15 przeprowadzono bez udziału integracji termicznej. W tym przypadku, z dolnej sekcji desorbera, gdzie panowała temperatura $105,0^{\circ}\text{C}$, pobierany był strumień L_{41} z roztworem AGR i kierowany bezpośrednio do wymiennika krzyżowego E-213, z pominięciem rekuperatora dolnego. W tym samym czasie strumień L_{51} z roztworem ASR o temperaturze $78,0^{\circ}\text{C}$ pobierano z sekcji S05 i kierowano do E-214. Natomiast podczas testu T16 wykorzystano obydwa rekuperatory, w których przekazany był sumarycznie strumień ciepła wielkości $21,30\text{ kW}$. Dolny rekuperator zasilany był wtedy strumieniem L_{41} ($107,0^{\circ}\text{C}$), pobranym z sekcji S01 desorbera. Do górnego zaś, doprowadzano strumień L_{51} ($85,3^{\circ}\text{C}$), pobierany z sekcji S05 desorbera. Po opuszczeniu rekuperatorów strumienie te już jako L_{42} ($80,0^{\circ}\text{C}$) i L_{52} ($78,0^{\circ}\text{C}$), kierowano odpowiednio do wymienników E-213 i E-214. Wprowadzony do zestawienia porównawczego test T17, został przeprowadzony według rozwiązania pośredniego. Przy integracji termicznej wykorzystano tylko rekuperator dolny, w którym strumień roztworu L_{41} przekazał strumień ciepła $Q_{r-d} = 16,28\text{ kW}$. Tymczasem, strumień L_{51} ($85,0^{\circ}\text{C}$), po opuszczeniu sekcji S05 desorbera kierowany był bezpośrednio do wymiennika krzyżowego E-214.



Rys. 6.35 Krzywe równowagi i parametry operacyjne roztworu AMP/Pz na wlocie i wlocie z desorbera dla testów T15 – T17

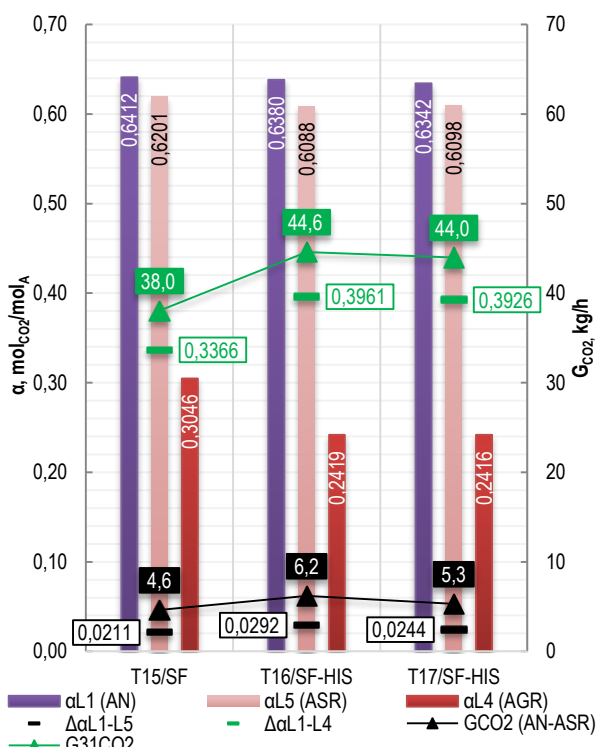


Rys. 6.36 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T15 – T17

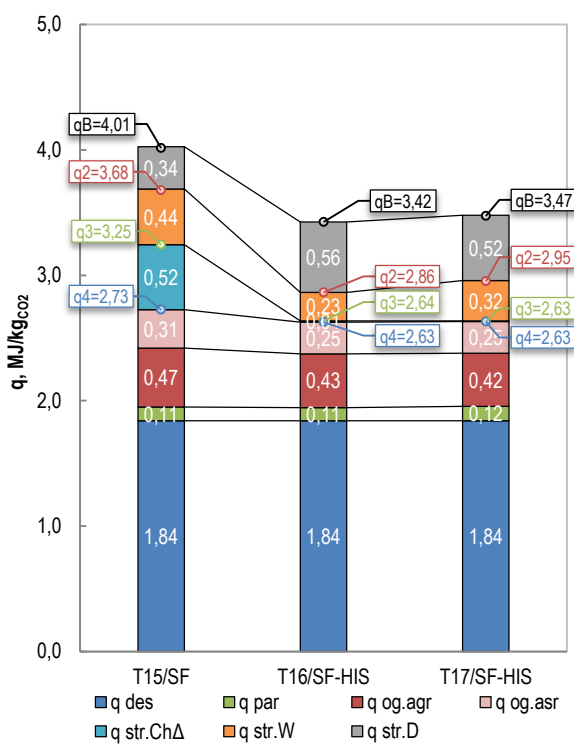
Na rys. 6.35 przedstawiono przebieg krzywych równowagi dla t_{sr} i t_{max} , które zostały wyznaczone na podstawie równania (5.8). Zaznaczono także parametry operacyjne strumieni wlotowych (L_{12} , L_{23} , L_{31}) i wylotowych (L_{41} , L_{51}) z desorbera dla testów T15 – T17. Podczas testu T15, w części desorpcyjnej kolumny (sekcje S02 – S09), uzyskano $t_{sr} = 80,2^{\circ}\text{C}$. Zastosowanie integracji termicznej w testach T16 i T17 spowodowało podniesienie t_{sr} desorbera, odpowiednio do $84,0^{\circ}\text{C}$ i $83,8^{\circ}\text{C}$. W połączeniu z wyższą o $2,0^{\circ}\text{C}$ temperaturą maksymalną desorbera spowodowało to odpowiedni wzrost równowagowego ciśnienia cząstkowego CO_2 w znacznej części desorbera. Przyczyniło się to do poprawienia siły napędowej procesu wymiany masy względem warunków panujących w teście T15. Świadczy

o tym korzystniejsze dla testów T16 i T17 położenie punktów wylotowych L_{41} (AGR) i L_{51} (ASR) względem odpowiednich krzywych równowagi, zwłaszcza że parametry wlotowe strumieni w porównywanych testach były bardzo zbliżone.

Jak można zaobserwować na rys. 6.37, stopień karbonizacji strumienia ASR został najbardziej obniżony w teście T16, co zgodnie z bilansem masowym odpowiadało przejściu do fazy gazowej 6,2 kg/h CO₂, około 14% całkowitej ilości usuniętego CO₂. W testach T15 i T17, realizowanych bez udziału integracji termicznej w rekuperatorze górnym, spadki α były nieco mniejsze i odpowiadały desorpcji CO₂ wynoszącej około 12% z wychwyconej ostatecznie ilości. Obserwując profile temperatury przedstawione na rys. 6.36, można zauważyć, że w strefie S08 przebieg temperatury jest dość zbliżony. Dopiero w strefie S06 dla testów T16 i T17, w których zasilany był rekuperator dolny, odnotowano wyraźny wzrost temperatury roztworu spływającego w dół. Wyższa temperatura w S01 – S06 sprzyjała polepszeniu desorpcji CO₂, dzięki czemu doprowadzono do głębszej regeneracji roztworu (rys. 6.37). W rezultacie największą ilość wychwyconego CO₂ uzyskano podczas testu T16. W przypadku testu T17, w którym włączony był obieg rekuperatora dolnego, profil temperatury, jak i wynik końcowy były zbliżone do rezultatów uzyskanych w ramach testu T16. Ostatecznie, dla testów wykorzystujących HIS uzyskano zbliżone wartości q_{og} roztworu ASR i AGR, które sumarycznie wyniosły 0,67 – 0,68 MJ/kgCO₂, podczas gdy dla T15 wynik ten był równy 0,78 MJ/kgCO₂ (rys. 6.38).



Rys. 6.37 Stopień karbonizacji roztworu AMP/Pz dla testów T15 – T17



Rys. 6.38 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu AMP/Pz dla testów T15 – T17

Analizując przebieg temperatury w górnej części desorbera, obserwowano wyraźne ochłodzenie ze względu na dozowanie nasyconego roztworu do sekcji S09 – S11 (rys. 6.36). Temperatura na szczycie desorbera dla porównywanych testów była bardzo zbliżona i mieściła się w zakresie 50,9 – 52,0°C, co oznaczało spadek względem t_{sr} wynoszący 29,2 – 33,1°C. Zgodnie z zależnością opisaną równaniem (5.12), niskiej temperaturze na szczycie desorbera towarzyszył niski udział pary wodnej w mieszaninie parowo-gazowej opuszczającej kolumnę.

Podczas testu T15 strumień $G_{31\text{H}_2\text{O}}$ wynosił 1,8 kg/h, a dla kolejnych testów wartości te były równe, odpowiednio, 2,0 i 2,1 kg/h. Zaowocowało to dość niską wartością współczynnika q_{par} , wynoszącą 0,11 – 0,12 MJ/kg_{CO2} (rys. 6.38). Wprowadzenie integracji termicznej nie wpłynęło zatem na wielkość tego parametru, a korzystną jego wartość uzyskano między innymi dzięki zastosowaniu konfiguracji SF. Zgodnie z przyjętym założeniem, jednakowy był także dla wszystkich testów współczynnik q_{des} , określony na podstawie punktu 5.6.1.

Jak wynika z przedstawionych na rys. 6.38 składników współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu AMP/Pz, najmniej korzystną wartość q_B uzyskano dla testu bez HIS. W przypadku testu T16 q_B było o 15% niższe. W celu ustalenia ciepła regeneracji w obrębie kolejnych osłon bilansowych wyznaczono straty ciepła według procedury z punktu 5.6.

Przebieg profilu temperatury w desorberze podczas testu T15 (rys. 6.36), wskazuje na ochłodzenie roztworu spływającego wzdłuż wypełnienia w sekcji S04 o 1,0°C. Zmiana taka mogła być spowodowana jedynie występowaniem w desorberze strat ciepła do otoczenia. Przy danym przepływie roztworu taka zmiana w strefie S04 była równoważna stracie strumienia ciepła wielkości około 1,0 kW, przy czym strata ciepła dla całego desorbera wyniosła 3,56 kW. W teście T16, ze względu na większe cieplne obciążenie desorbera, współczynnik $q_{\text{str.D}}$ był większy i wynosił 0,56 MJ/kg_{CO2}. Z kolei w osłonie bilansowej B3, mniejszy strumień ciepła wymieniony poza desorberem, przyczynił się do tego, że współczynnik $q_{\text{str.W}}$ dla T16 był mniejszy o 0,21 MJ/kg_{CO2} niż w T15. Sumarycznie, oba rodzaje strat dla testów T15 i T16 osiągnęły bardzo zbliżony poziom i wynosiły 0,78 i 0,79 MJ/kg_{CO2}.

Po uwzględnieniu powyższych strat współczynnik q_3 dla testu T15 osiągnął wartość 3,25 MJ/kg_{CO2}, a dla testu T16 był mniejszy o 0,61 MJ/kg_{CO2}. Przełożyło się to na mniejsze o 19% zużycie ciepła do regeneracji roztworu podczas tego testu w obrębie osłony bilansowej B3. W przypadku testu T17 wartość współczynnika q_3 zużycia ciepła do regeneracji roztworu była bardzo zbliżona do testu T16 i wyniosła 2,63 MJ/kg_{CO2}.

Strumień roztworu nasyconego AN w konfiguracji SF miał niższą temperaturę niż w pozostałych konfiguracjach. Sprzyjało to lepszemu wymianieniu ciepła między roztworem nasyconym a zregenerowanym. Zatem dostępna powierzchnia wymiany ciepła w wymiennikach krzyżowych i chłodnicach miała istotny wpływ na różnicę w wartości $q_{\text{str.Ch}\Delta}$ między testami. Podczas testu T17 uzyskano projektowe, a podczas testu T16 bliskie projektowym (7,1°C) wartości $\Delta t_{L54-L11}$ i $\Delta t_{L43-L21}$, a zatem $q_{\text{str.Ch}\Delta}$ nie występowało lub było minimalne. Natomiast dla testu T15 otrzymane wartości $\Delta t_{L54-L11} = 11,0^\circ\text{C}$ i $\Delta t_{L43-L21} = 12,9^\circ\text{C}$ wskazywały na niewystarczającą wymianę ciepła w wymiennikach E-210 i E-213. Poskutkowało to powstaniem straty $q_{\text{str.Ch}\Delta}$ równej 0,52 MJ/kg_{CO2}, której uwzględnienie, zredukowało wyraźnie różnicę w wysokości q_4 między porównywanymi testami do poziomu 0,10 MJ/kg_{CO2} (około 4%).

6.4. Podsumowanie wyników badań pilotowych

Podsumowanie przeprowadzonych badań pilotowych należy zacząć od zaakcentowania dobrej powtarzalności otrzymanych wyników. Zaprezentowano to na przykładzie serii testów T41 – 46 w konfiguracji SF z roztworem AMP/Pz 30/10%. Przy tej okazji potwierdzono też w kilku testach możliwość uzyskania bardzo dobrej wartości współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu q_4 , mieszczącej się w zakresie 2,61 – 2,63 MJ/kg_{CO2}, przy zachowaniu sprawności usuwania η powyżej 90%. Ustalono także, że moc wyparki silnie oddziałuje na sprawność usuwania, jednak w zakresie zmian do 3 kW nie wpływa istotnie na współczynnik zużycia ciepła do regeneracji.

Analiza przeprowadzona na podstawie serii testów T21 – T23, pozwoliła określić przebieg zmian współczynnika q_4 w funkcji stężenia CO₂ w spalinach kierowanych do procesu wychwytu. Dzięki temu uzyskano możliwość dokonywania prognozy wyników testów prowadzonych przy różnym c_{21CO_2} z zakresu 8 – 14%, należy jednak pamiętać o tym, że analiza ta dotyczyła konfiguracji S z roztworem MEA 30%.

Zakładając dobrą powtarzalność badań, uznano, że można dokonywać oceny wpływu integracji termicznej na podstawie bezpośredniego porównania dwóch testów przy określeniu niepewności otrzymanych wyników oraz zachowaniu poniższych zasad, tj.:

- Parametry podczas testu powinny być stabilne, zwłaszcza w odniesieniu do składu spalin kierowanych do instalacji.
- Różnice w bilansie masy CO₂ w strumieniach gazowych, wynikające z danych surowych i określone na podstawie zależności (5.22), nie powinny w danym teście przekraczać 10%.
- Dopuszczalna różnica Δc_{21CO_2} między porównywanymi testami, dotycząca stężenia CO₂ w spalinach kierowanych do procesu nie powinna przekraczać 0,20 p.p. (punkt 6.1.1).
- Różnica wartości współczynnika L/G między porównywanymi testami powinna być mniejsza niż 0,25 kg/kg (punkt 6.1.2).
- Różnica w stężeniu aminy dla porównanych testów, ΔC_p powinna być mniejsza niż 1,25 p.p. (punkt 6.1).

6.4.1. Roztwór MEA – porównanie konfiguracji

Wyniki badań pilotowych z użyciem roztworu MEA 30%, omówione na przykładzie testów T01 – T06 wskazują, że integracja termiczna wywiera korzystny wpływ na proces wychwytu CO₂. Stopień obniżenia energochłonności zależy jednak od zastosowanej konfiguracji procesowej.

Tab. 6.5 Zestawienie najważniejszych parametrów dla serii testów T01 – T06

Lp.	Pozycja	Ozn.	Wartość						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1.	Nr testu		T01	T02	T03	T04	T05	T06	
2.	Konfiguracja procesowa testu (S/DAF/SF ±HIS)		S	S-HIS	DAF	DAF-HIS	SF	SF-HIS	
3.	Sprawność usuwania CO ₂ ze spalin, %	η	72,5	82,2	82,7	91,0	76,2	85,1	
4.	Niepewność sprawności usuwania CO ₂ , %	S_η	1,1	0,9	1,2	1,1	1,1	0,9	
5.	Współczynnik zużycia ciepła do reg. r-ru netto,	q_3	3,97	3,13	4,19	3,21	3,94	3,09	
6.	MJ/kgCO ₂	q_4	3,13	2,91	3,22	2,99	2,97	2,82	
7.	Niepewność współczynnika zużycia ciepła, MJ/kgCO ₂	S_q	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	
8.	Stos. przepływu cieczy do gazu w absorberze, kg/kg	L/G	4,73	4,67	4,86	4,70	5,92	5,71	
9.	Stężenie CO ₂ w spalinach do absorbera, %obj.	c_{21CO_2}	13,62	13,44	11,15	11,30	12,94	13,04	
10.	Suma str. ciepła wymienionych poza desorberem, kW	Q_{wym}	70,71	53,12	68,61	51,23	77,41	56,37	
11.	Suma str. ciepła przekazanych w rekuperatorach, kW	Q_{rek}	0,00	17,27	0,00	17,75	0,00	25,88	

Z porównania współczynnika q_4 dla testów T01 – T02 wynika, że zastosowanie HIS w konfiguracji standardowej, pozwoliło obniżyć energochłonność o około 7%. W przypadku testu z integracją termiczną uzyskano współczynnik q_4 wynoszący 2,91 MJ/kgCO₂, przy czym, sprawność usuwania η wzrosła do 82,2%, czyli niemal o 10 p.p. w porównaniu do testu bez HIS. Zastosowanie HIS przyczyniło się do korzystniejszego profilu temperatury w desorberze, co podobnie jak dla pozostałych grup testów, przyniosło dwa pozytywne efekty. Po pierwsze,

zwiększenie średniej temperatury w części desorbera z wypełnieniem, przyczyniło się do polepszenia siły napędowej wymiany masy z roztworu do fazy gazowej. Dzięki związanemu z tym zwiększeniu ilości zdesorbowanego CO₂ nastąpiło obniżenie q_{og} . Po drugie, zmniejszenie się temperatury w górnych sekcjach desorbera, przyczyniło się do obniżenia q_{par} i zarazem mniejszej ucieczki pary wodnej z układu (rys. 6.41).

W przypadku testów T03 – T04 stwierdzono, że zastosowanie integracji termicznej w konfiguracji DAF przyniosło podobnie zmniejszenie o 7% współczynnika q_4 zużycia ciepła do regeneracji roztworu MEA 30%, który wyniósł 2,99 MJ/kg_{CO2}. Sprawność usuwania w teście T04 także była korzystniejsza niż w teście bez HIS i wyniosła 91%. W konfiguracji DAF można było się spodziewać mniejszego współczynnika zużycia ciepła niż w konfiguracji S, jednak należy pamiętać, że podczas testu T04 stężenie CO₂ w spalinach było znacznie niższe. Wynosiło ono 11,3%, co zgodnie z zależnością omówioną w punkcie 6.1.1, było związane z niskim stopniem karbonizacji roztworu nasyconego i mniej korzystnym usytuowaniem parametrów strumieni wlotowych względem krzywej równowagi. Mogło to spowodować pogorszenie się energochłonności w stosunku do testu T02, gdzie C_{21CO2} było wyższe o 2,14 p.p. Gdyby jednak wyestymować współczynnik q_4 dla testu T02, korzystając z równania (6.1) i przyjmując, że stężenie CO₂ w spalinach byłoby takie jak w teście T04, to powinien się on wtedy zawierać w zakresie 3,15 – 3,20 MJ/kg_{CO2}. Stosując takie podejście, można stwierdzić, że przy jednakowej zawartości CO₂ w spalinach i niezależnie od zastosowania integracji termicznej, proces w konfiguracji DAF powinien cechować się mniejszą energochłonnością niż w konfiguracji S.

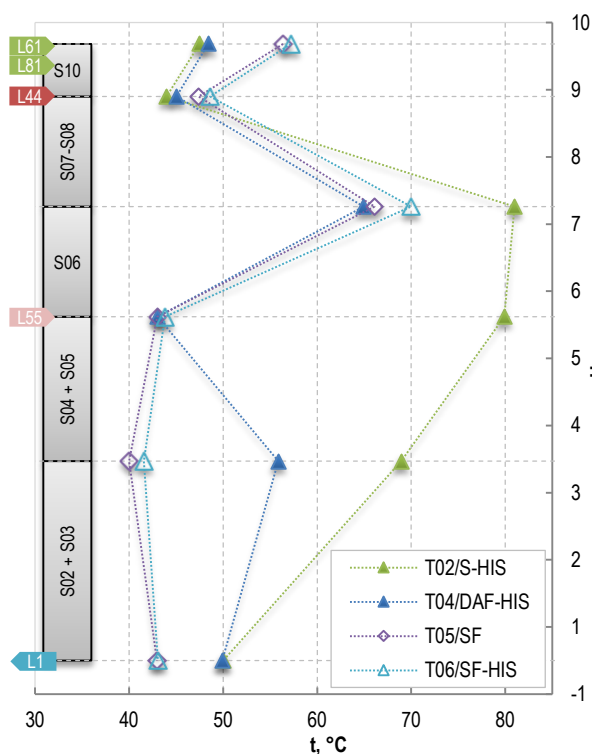
Jak można zaobserwować na rys. 6.40, profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów w konfiguracji S i DAF z integracją termiczną mają bardzo podobny przebieg. Zatem w obydwu przypadkach odnotowano korzystne obniżenie q_{og} i q_{par} . Zasadnicze różnice dotyczące tych konfiguracji, ujawniły się w procesie absorpcji. W testach z DAF obserwowano obniżenie temperatury w środkowej części absorbera, gdzie dozowany był schłodzony do 40°C strumień L_{55} (rys. 6.39). Przyczyniło się to do poprawy siły napędowej wymiany masy, zwłaszcza że dozowany roztwór AGR miał wtedy niski stopień karbonizacji [87,88]. Skutkiem tego w testach z konfiguracją DAF stopień karbonizacji roztworu nasyconego był zazwyczaj większy, co jak pokazano w punkcie 6.1.1, sprzyja poprawie efektywności procesu.

W konfiguracji z rozdzielonymi strumieniami, omówionej na przykładzie testów T05 i T06, wpływ integracji termicznej okazał się mniejszy niż w pozostałych przykładach dla roztworu MEA 30%. Choć w tych testach uzyskano najkorzystniejsze wartości q_4 , jednak zastosowanie HIS pozwoliło obniżyć energochłonność tylko o około 5%. W teście T06 współczynnik q_4 był równy 2,82 MJ/kg_{CO2}. Sprawność usuwania była większa o 9 p.p. niż w T05 i wyniosła 85,1%.

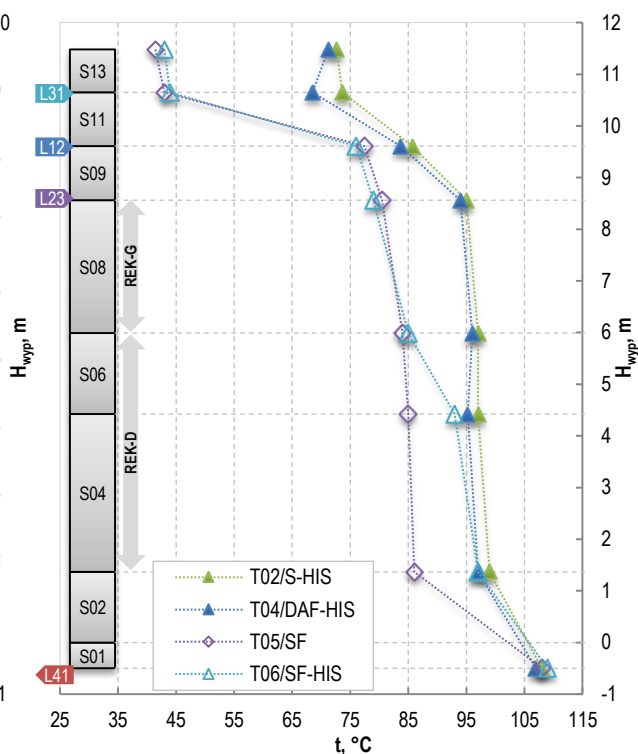
Przebieg profili temperatury wzdłuż wypełnienia desorbera, przedstawiony na rys. 6.40 dla wszystkich przypadków z HIS, wskazuje jednoznacznie, że w każdym obszarze dla konfiguracji SF, z wyjątkiem wyparki w strefie S01, temperatura była najniższa. Pobieranie strumienia L_{51} z sekcji S05 powodowało, że przez pozostałe dolne strefy desorbera (S01 – S04) przepływał blisko o połowę mniejszy strumień roztworu niż w pozostałych konfiguracjach. Przy niższym Q_{wyp} , następowała głębsza regeneracja roztworu AGR, a ponadto strumień ten podgrzewany był do wyższej temperatury w wyparce. Jednocześnie, znacznie mniejszy był strumień pary wodnej generowany z roztworu w wyparce w sekcji S01, która płynąc w górę wzdłuż wypełnienia, przekazywała ciepło do roztworu spływającego w dół. Skutkiem tego wyraźnie niższa była temperatura w sekcjach S02 – S05. Różnica ta pogłębiła się dla sekcji S06 – S09, gdzie mniejszy niż w pozostałych testach strumień pary wodnej

kontaktował się z całym strumieniem roztworu nasyconego. Ponadto, dozowany do sekcji S09 – S12 roztwór nasycony, miał w konfiguracji SF najniższą temperaturę. Przyczyniło się to do dalszego obniżenia temperatury w górnej części desorbera i zaowocowało najniższą temperaturą na szczycie. Miało to bezpośredni wpływ na to, że współczynnik q_{par} dla testów T05 i T06 był niski i miał zbliżoną wartość. Zatem z samego charakteru konfiguracji SF wynika, że zastosowanie integracji termicznej nie wpłynęło praktycznie na q_{par} .

W konfiguracji SF także temperatura roztworu nasyconego na wylocie z absorbera była najniższa, a integracja termiczna nie miała na nią bezpośredniego wpływu. Z przebiegu profili temperatury w absorberze, zaprezentowanych na rys. 6.39 wynika, że zasadnicza faza procesu absorpcji odbywała się w sekcjach S06 – S08. Do sekcji S09 dozowany był strumień roztworu głęboko zregenerowanego (AGR), który spływając w dół, kontaktował się ze spalinami, absorbując z nich CO₂, czego skutkiem było wydzielanie się ciepła i wzrost temperatury. Nad sekcję S05 dozowany był roztwór średnio zregenerowany (ASR) o temperaturze 40°C. Z racji wyższego stopnia karbonizacji absorpcja w sekcjach S02 – S05 przebiegała mniej intensywnie. Finalnie, w konfiguracji SF strumień roztworu opuszczający absorber był bardziej nasycony CO₂ i miał temperaturę około 43°C. W konfiguracji S i DAF gdzie proces absorpcji był rozłożony bardziej równomiernie wzdłuż sekcji S02 – S08, temperatura roztworu opuszczającego absorber w testach T01 – T04 mieściła się w zakresie 48 – 50°C.



Rys. 6.39 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia absorbera dla testów T02, T04 i T06

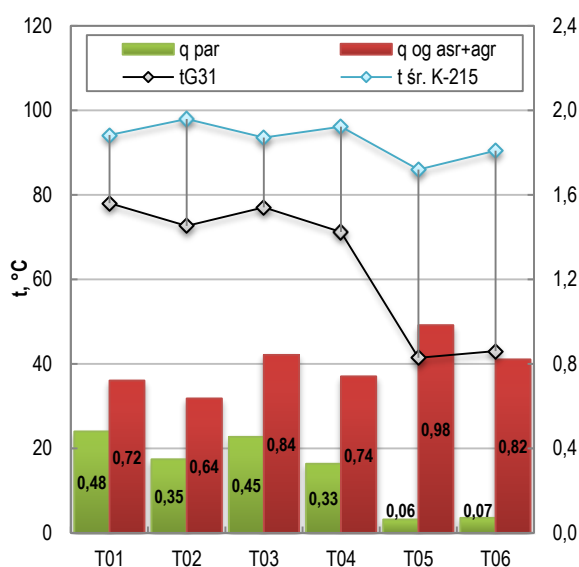


Rys. 6.40 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T02, T04 – T06

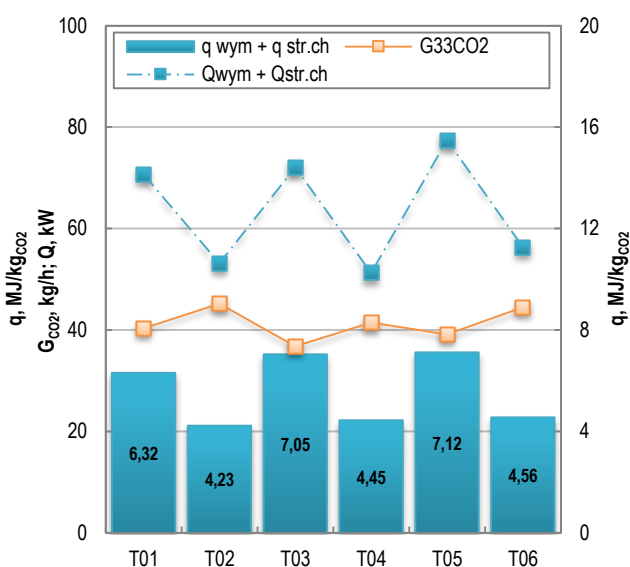
Najniższa temperatura w desorberze w sekcjach z wypełnieniem podczas testów T05 – T06, przyczyniła się do mniej intensywnej wymiany masy. W związku z tym sumaryczny współczynnik ogrzania roztworu AGR i ASR (w osłonie bilansowej B4), q_{og} był dla T05 największy (0,98 MJ/kgCO₂ rys. 6.41). Przebieg profilu temperatury dla testu T06 (rys. 6.40) wskazuje, że zastosowanie przepływu przez rekuperator górny nie wpłynęło na zwiększenie temperatury w sekcjach S08 i S09, jak to miało miejsce w testach T02 (rys. 6.15) i T04

(rys. 6.19). W teście T06 jednak rekuperator górny zasilany był strumieniem L_{51} , pochodzącym z sekcji S05. Temperatura tego strumienia była tylko niecałe 3°C wyższa niż t_{sr} , przez co siła napędowa wymiany ciepła była niska. Skutkiem tego jednostkowy strumień ciepła przekazany w rekuperatorze górnym był w teście T06 najmniejszy, spośród wszystkich testów z roztworem MEA, a profile temperatury w testach T05 i T06 były podobne.

Odmierna była sytuacja w obszarze pracy rekuperatora dolnego. Przepływ strumienia L_{41} przez ten rekuperator doprowadził w teście T06 do największego wzrostu temperatury w sekcjach S04 – S06, w porównaniu do testów T02 i T04. Podczas testu T06 różnica pomiędzy t_{max} i t_{sr} była bowiem największa, a w konsekwencji jednostkowy strumień ciepła przekazany w rekuperatorze dolnym był największy. Porównując testy T06 i T05 można stwierdzić, że w teście T06 poprawiła się wyraźnie desorpcja CO_2 w sekcjach S04 – S06 i zarazem do 0,82 MJ/kg CO_2 obniżyło się sumaryczne q_{og} . Uzyskano zatem w tym przypadku największy spadek q_{og} , wynoszący 0,15 MJ/kg CO_2 . Wobec braku wpływu integracji termicznej na obniżenie q_{par} efekt obniżenia q_{og} odpowiadał za całkowitą korzyść z zastosowania HIS w konfiguracji z rozdzielonymi strumieniami.



Rys. 6.41 Wpływ temperatury w desorberze na zużycie ciepła do odparowania/kondensacji wody i ogrzania roztworu podczas testów T01 – T06



Rys. 6.42 Zestawienie ilości ciepła wymienionego poza desorberem i produkcji CO_2 podczas testów T01 – T06

Zastosowanie integracji termicznej, poprzez implementację rekuperatorów w postaci wymienników ciepła wewnątrz desorbera, pozwala na ograniczenie powierzchni wymiany ciepła poza desorberem. Podczas testu T05, w wymiennikach krzyżowych oraz w chłodnicach (przy projektowym $\Delta t = 7^\circ C$), strumienie zregenerowanego roztworu MEA 30% przekazały sumarycznie 77,41 kW ($Q_{wym} + Q_{str.Ch\Delta}$). Uruchomienie przepływu przez rekuperatory w kolejnym teście spowodowało wyraźny spadek strumienia ciepła wymienionego poza desorberem (rys. 6.42). Jako że wzrosła także wielkość strumienia wydzielonego CO_2 , to w celu dokonania miarodajnego porównania, sumę Q_{wym} oraz $Q_{str.Ch\Delta}$ odniesiono do strumienia masy wydzielonego CO_2 . Okazało się, że podczas testu T06 poza desorberem wymieniono o 36% mniej ciepła. W przypadku testów w konfiguracji S oraz DAF zastosowanie HIS zmniejszyło ilość ciepła wymienionego poza desorberem odpowiednio o 33% i 37%.

Należy dodać, że w grupie testów T41 – T46, gdy sprawdzano powtarzalność otrzymywanych wyników, wartość sumarycznego współczynnika q_{wym} oraz $q_{str.Ch\Delta}$, zmieniała się niewiele. Utrzymywała się w zakresie 2,25 – 2,35 MJ/kg CO_2 . Pozwala to, wyciągnąć

wniosek, że korzyść z zastosowania integracji termicznej, określoną w ten sposób, wyznaczono z niewielkim błędem. W praktyce zmniejszenie ilości ciepła wymienionego poza desorberem pozwala zastosować wymienniki ciepła o mniejszej powierzchni, co prowadzi do obniżenia nakładów inwestycyjnych.

Kolejną korzyścią wynikającą z zastosowania HIS jest zmniejszenie zapotrzebowania na odbiór ciepła w chłodnicy gazu wychwyconego z desorbera. Jak wspomniano, z desorbera odbierany jest strumień mieszaniny parowo-gazowej, zawierający, zależnie od konfiguracji, nawet do 30% wody. Ciepło, które należy odebrać, by doprowadzić do wykroplenia wilgoci, jest w dużym stopniu równoważne q_{par} . Gdyż zazwyczaj wymagane jest maksymalne obniżenie zawartości wody, nim wychwycony gaz będzie poddawany dalszym operacjom, w tym sprężaniu. W Instalacji Pilotowej prowadzono ochładzanie strumienia wychwyconego gazu do temperatury poniżej 40°C w wodnej chłodnicy E-222, a wilgoć wydzielano w separatorze F-223. Jak pokazano na przykładzie testów T01 – T04, uruchamianie integracji termicznej przynosiło każdorazowo obniżenie temperatury na szczycie desorbera t_{G31} (rys. 6.41), co skutkowało mniejszą wartością q_{par} . Oszacowano, że w przypadku procesu w konfiguracji S i DAF, można w podobnym stopniu obniżyć q_{par} o 27 – 28%.

Można zatem stwierdzić, że zastosowanie HIS w tych konfiguracjach redukuje zapotrzebowanie na wodę chłodzącą, co obniża koszty eksploatacyjne procesu. Zmniejsza się także wymagana powierzchnia chłodnicy i wymiary separatora kondensatu, dzięki czemu uzyskuje się spadek nakładów inwestycyjnych. Nie dotyczy to jednak procesu w konfiguracji SF, kiedy to integracja termiczna nie ma istotnego wpływu na współczynnik q_{par} , i tak wówczas niski.

6.4.2. Roztwór AMP/Pz – porównanie konfiguracji

Przeprowadzone w ramach badań pilotowych testy z wykorzystaniem roztworu AMP/Pz 30/10% pozwoliły uzyskać wyniki potwierdzające redukcję zapotrzebowania na ciepło do procesu wychwytu (tab. 6.6), dzięki zastosowaniu integracji termicznej. Efekt ten, podobnie jak w przypadku zastosowania roztworu MEA 30%, zależny był od zastosowanej konfiguracji procesowej.

Tab. 6.6 Zestawienie najważniejszych parametrów dla serii testów T11 – T17

Lp.	Pozycja	Ozn.	Wartość									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	Nr testu			T11	T12	T13	T14	T15	T16	T17		
2.	Konfiguracja procesowa testu (S/DAF/SF ±HIS)			S	S-HIS	DAF	DAF-HIS	SF	SF-HIS	SF-HIS		
3.	Sprawność usuwania CO ₂ ze spalin, %	η		84,4	90,3	82,5	87,6	77,2	90,5	89,1		
4.	Niepewność sprawności usuwania CO ₂ , %	S_η		1,1	1,0	1,1	1,0	1,2	1,0	1,0		
5.	Współczynnik zużycia ciepła do regeneracji roztworu netto, MJ/kgCO ₂	q_3		3,74	3,33	2,98	2,73	3,25	2,64	2,63		
		q_4		3,48	3,26	2,76	2,65	2,73	2,63	2,63		
6.	Niepewność współczynnika zużycia ciepła, MJ/kgCO ₂	S_{q4}		0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04		
7.	Stos. przepływu cieczy do gazu w absorberze, kg/kg	L/G		3,94	3,74	3,22	3,20	4,06	4,01	3,98		
8.	Stężenie CO ₂ w spalinach do absorbera, %obj.	C_{21CO_2}		12,11	12,17	13,58	13,66	12,11	12,13	12,15		
9.	Suma strumieni ciepła wymienionych poza desorberem po str. gorącej, kW	Q_{wym}		52,36	40,89	45,95	34,14	44,33	32,44	36,27		
10.	Suma strumieni ciepła przekazanych w rekuperatorach, kW	Q_{rek}		0,00	13,61	0,00	16,12	0,00	21,30	16,28		

Z badań procesu w konfiguracji standardowej, omówionych na przykładzie testów T11 – T12, wynika, że zastosowanie HIS pozwoliło obniżyć o około 6% energochłonność, wyrażoną współczynnikiem q_4 , którego wartość wyniosła 3,26 MJ/kg_{CO2}. Jednocześnie, w teście T12 z HIS sprawność usuwania η wzrosła do 90,3%, czyli o niemal 6 p.p. w porównaniu do T11. Dzięki uruchomieniu w teście T12 przepływu roztworu zregenerowanego przez rekuperatory, podobnie jak w pozostałych testach z HIS, uzyskano poprawę profilu temperatury w desorberze. Przyczyniło się to z jednej strony do wzrostu średniej temperatury w części desorbera z wypełnieniem, czego pośrednim skutkiem było obniżenie q_{og} dzięki zwiększonej desorpcji CO₂. Z drugiej strony, uzyskano niższą temperaturę w górnych sekcjach desorbera, co przyczyniło się do obniżenia q_{par} i mniejszej ucieczki pary wodnej z układu (rys. 6.45).

Należy jednak zwrócić uwagę na to, że dla obydwóch testów uzyskano dość wysokie wartości q_{og} i q_{par} na tle pozostałych testów z roztworem AMP/Pz. Skutkiem względnie niskiego stopnia karbonizacji roztworu nasyconego kierowanego do desorbera niska była w T11 i T12 siła napędowa procesu wymiany masy, a zatem i desorpcja CO₂, co z kolei prowadziło do podwyższenia q_{og} . Natomiast zastosowanie jednoczesnego dozowania L_{12} i L_{23} przyniosło stosunkowo wysoką temperaturę w szczytowej części desorbera, co przyczyniło się do wysokich wartości q_{par} . Oba te czynniki złożyły się na dość wysoką wartość współczynnika q_4 w tych testach.

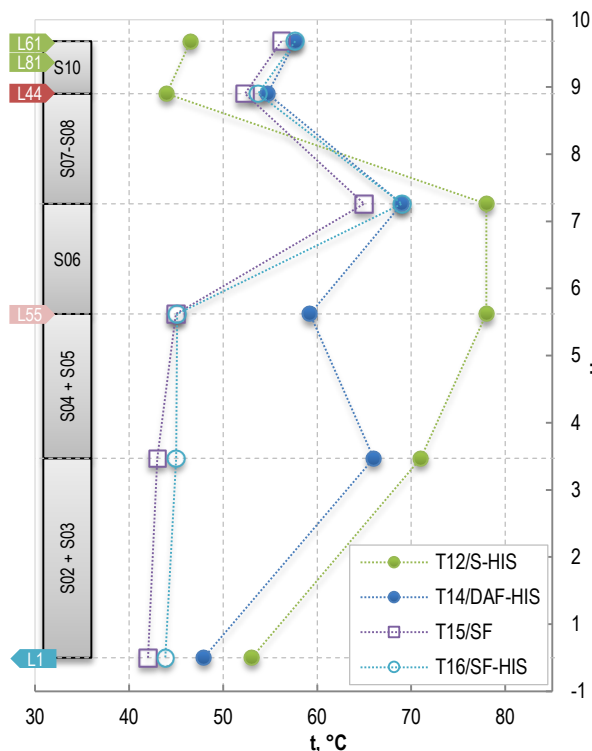
Wyniki badań z testów T13 – T14 pokazały, że wpływ integracji termicznej w konfiguracji DAF był nieco mniejszy niż w pozostałych przypadkach. Odnotowano tutaj spadek energochłonności procesu o 4%, uzyskując w T14 współczynnik q_4 równy 2,65 MJ/kg_{CO2}. Z kolei sprawność usuwania w teście z HIS wzrosła o ponad 5 p.p. Wartość q_4 była w tym przypadku znacznie mniejsza niż w serii testów w konfiguracji S. Należy jednak wziąć pod uwagę fakt, że podczas testu T14 stężenie CO₂ w spalinach było znacznie wyższe i wynosiło 13,66%. Poskutkowało to osiągnięciem wysokiego stopnia karbonizacji roztworu nasyconego i korzystniejszego usytuowania parametrów strumieni wlotowych w desorberze względem linii równowagowych. W teście T14 c_{21CO2} było wyższe o 1,49 p.p. niż w T12. Jak to omówiono w punkcie 6.1.1, na przykładzie roztworu MEA 30% w konfiguracji S, stężenie CO₂ w spalinach ma istotny wpływ na energochłonność procesu. Według równania (6.1) wzrost c_{21CO2} o 0,5 p.p. odpowiada spadkowi współczynnika q_4 o około 0,10 MJ/kgCO₂. Zakładając, że w przypadku roztworu AMP/Pz ta zależność powinna być zbliżona, można się spodziewać, że wartość q_4 w T14 przy uboższych w CO₂ spalinach byłaby odpowiednio wyższa. Jednak w dalszym ciągu niższa niż w serii testów T11 – T12, co pozwala wysnuć wniosek, że zastosowanie konfiguracji DAF pozwala uzyskać mniejszą energochłonność niż w przypadku konfiguracji S.

Przedstawione na rys. 6.44 profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów konfiguracji S i DAF z integracją termiczną miały zbliżony przebieg. Podczas testu T12 większy był strumień ciepła przekazywany w wyparce, czego skutkiem była wyższa temperatura w całej kolumnie. Wzdłuż sekcji S04 – S08 różnica między T12 a T14 utrzymywała się na poziomie około 4 °C. W sekcjach S09 – S13 różnica była jeszcze większa ze względu na nieco inny sposób dozowania roztworu nasyconego. Miało to swoje odzwierciedlenie w korzystniejszej wartości q_{par} w teście T14, w którym na szczycie desorbera panowała znacznie niższa temperatura.

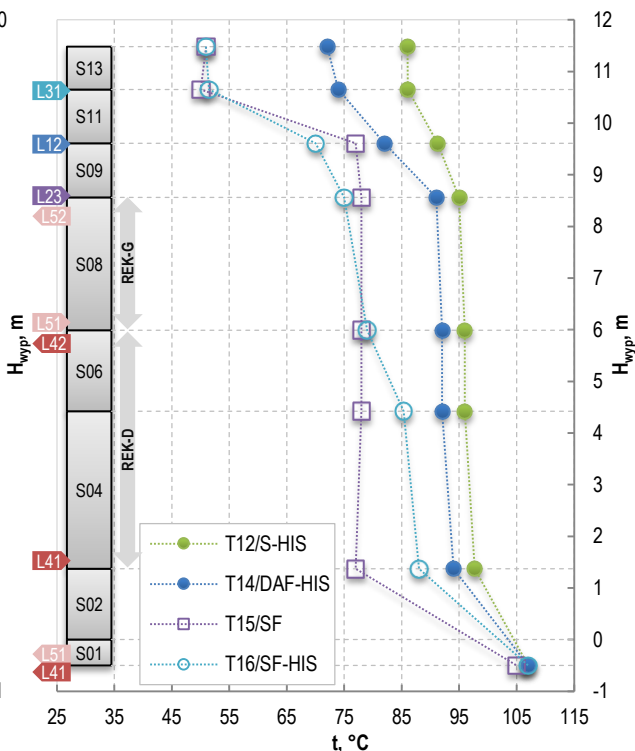
Największe różnice między konfiguracją S i DAF zaobserwowano jednak w absorberze. Na przedstawionym na rys. 6.43 profilu temperatury dla testu T14 wyraźnie widać wpływ dozowania schłodzonego roztworu zregenerowanego. Wprowadzenie go ponad sekcję S05

absorbiera spowodowało znaczące obniżenie temperatury w sekcjach znajdujących się poniżej. Niższa temperatura z kolei, sprzyjała procesowi absorpcji, czego wynikiem jest wyższy stopień karbonizacji roztworu nasyconego, co skutkuje poprawą efektywności całego procesu wychwytu.

Zastosowanie integracji termicznej w konfiguracji z rozdzielonymi strumieniami, omówione na przykładzie testów T15 – T17, przyniosło obniżenie energochłonności procesu o około 4%. Dla testów T16 i T17 uzyskano bardzo niski współczynnik q_4 wynoszący 2,63 MJ/kg_{CO2}, przy podwyższonej o ponad 12 p.p. sprawności usuwania CO₂, w porównaniu z testem T15 bez HIS.



Rys. 6.43 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia absorbiera dla testów T12, T14, T16



Rys. 6.44 Profil temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów T12, T14, T16

Jak widać na rys. 6.44, w konfiguracji SF wartości temperatury wzdłuż wysokości desorbera są najniższe. Zrównują się one z pozostałymi testami jedynie w sekcji S01, gdzie zainstalowana była wyparka. Odprowadzenie około połowy roztworu z sekcji S05 desorbera (strumień L_{51}), spowodowało, że przez pozostałe sekcje desorbera przepływało zdecydowanie mniej roztworu niż w pozostałych konfiguracjach. Dzięki temu nawet przy znacznie niższym Q_{wyp} następowała głębsza regeneracja roztworu AGR. Równocześnie mniejszy był strumień pary wodnej, generowany w wyparce w sekcji S01, od którego ogrzewał się spływający w dół strumień roztworu. Skutkiem tego podczas testu T16 temperatura w sekcjach S02 – S05 była wyraźnie niższa niż w pozostałych testach z HIS. Różnica temperatury była jeszcze większa w sekcjach S06 – S09, gdzie wytworzony strumień pary kontaktował się z całym jeszcze strumieniem roztworu nasyconego. Dalszy spadek temperatury w sekcjach S09 – S12 spowodowany był niską temperaturą roztworu nasyconego w konfiguracji SF, który był wprowadzany w tej części desorbera. Ostatecznie na szczycie desorbera, zarówno w teście T16, jak i testach T15 i T17, uzyskano temperaturę niższą o ponad 20°C, względem testu T14. Dzięki temu, q_{par} dla testów w konfiguracji SF był niski i podobny we wszystkich testach. Jego wartość nie zależała od zastosowania integracji termicznej.

Z analizy profilu temperatury absorbera zaprezentowanego na rys. 6.43 wynika, że najwyższa temperatura panowała w sekcjach S06 – S08, czyli tam, gdzie proces absorpcji, zachodzący z wydzielaniem ciepła, przebiegał najintensywniej. Związane to było z dozowaniem do sekcji S09 głęboko zregenerowanego roztworu (AGR). Nad sekcję S05, z kolei, dozowany był roztwór średnio zregenerowany (ASR) o temperaturze 40°C i względnie wysokim stopniu karbonizacji. W niżej położonych sekcjach nie obserwowano znaczącego wzrostu temperatury, co świadczy o tym, że proces absorpcji zachodził mniej intensywnie. Finalnie jednak, podobnie jak podczas testów z roztworem MEA, w konfiguracji SF temperatura nasyconego roztworu AMP/Pz na wylocie z absorbera była najniższa. Przy czym zastosowanie integracji termicznej nie miało na nią bezpośredniego wpływu.

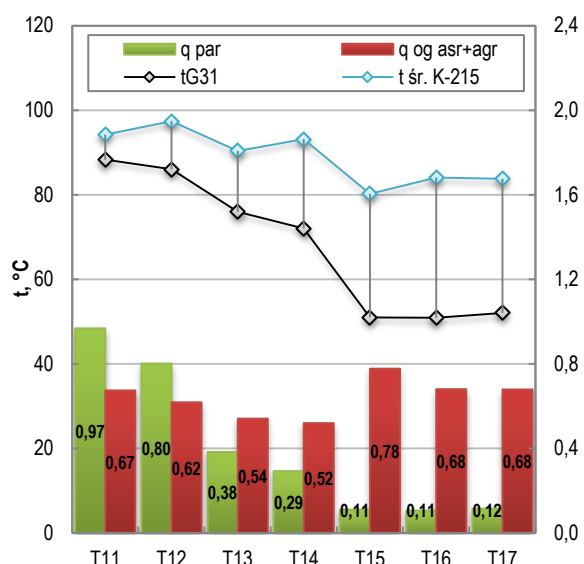
Ponadto, jak można zaobserwować na rys. 6.43, temperatura w górnej i dolnej strefie absorpcji podczas testu T15 była nieco niższa niż w teście T16. Wynika to z tego, iż dozowane strumienie ASR i AGR miały wyższy stopień karbonizacji. Poskutkowało to mniejszą intensywnością absorpcji CO₂, przez co temperatura roztworu nasyconego opuszczającego absorber w teście T15 była niższa o prawie 2°C względem testu T16.

Skutkiem niższej temperatury w desorberze w sekcjach z wypełnieniem podczas testów T15 – T17 była słabsza desorpcja CO₂. W związku z tym sumaryczny współczynnik ogrzania roztworu AGR i ASR q_{og} był dla T15 największy (0,78 MJ/kg_{CO2} rys. 6.45). Uruchomienie przepływu przez rekuperatory w teście T16 nie spowodowało wzrostu temperatury w sekcjach S08 i S09, jak to miało miejsce w testach T12 i T14. W tym przypadku rekuperator górny zasilany był strumieniem L_{51} pobieranym z sekcji S05. Temperatura tego strumienia była wyższa zaledwie o 1,3°C od t_{sr} , co skutkowało słabszą wymianą ciepła. W konsekwencji uzyskano najmniejszy jednostkowy strumień ciepła przekazany w rekuperatorze górnym, spośród wszystkich testów. Znalazło to odzwierciedlenie w niskim stopniu regeneracji roztworu ASR pobieranego z sekcji S05. Z obliczeń bilansowych oraz pomiarów α , dotyczących roztworu między wlotem a sekcją S05, wynika, że w T16 do fazy gazowej przeszło zaledwie 1,6 kg CO₂ więcej niż podczas testu T15 (rys. 6.37). Słabe działanie integracji termicznej w górnym rekuperatorze potwierdzono także przez porównanie wyników testów T16 i T17. Wyłączenie rekuperatora górnego w teście T17 nie wpłynęło istotnie na zmianę wartości współczynnika q_4 i jego składników. Nieznacznie, o 1,4 p.p., spadła jedynie sprawność usuwania CO₂. Także profile temperatury w desorberze dla tych obydwóch testów były bardzo zbliżone (rys. 6.36).

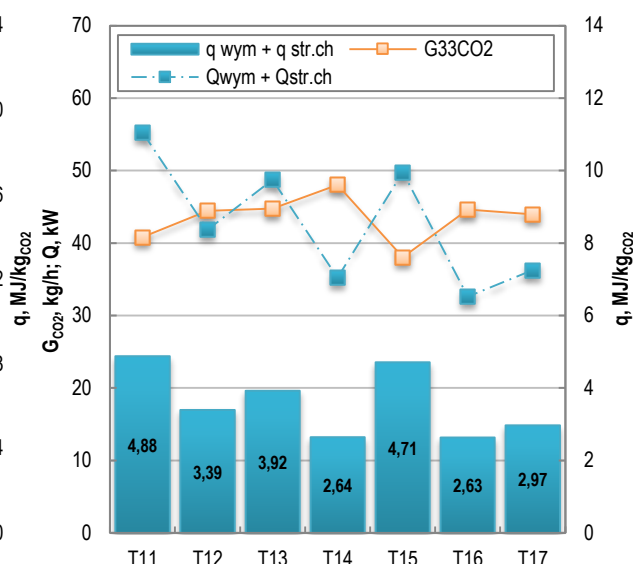
Odwrotna sytuacja miała miejsce w dolnej części desorbera, gdzie w testach T16 i T17 zastosowano przepływ strumienia L_{41} przez rekuperator dolny (sekcje S04 – S06). W tym obszarze wzrost temperatury względem testu T15 bez HIS był największy, w porównaniu do konfiguracji S i DAF. W tych testach największa była różnica pomiędzy t_{max} i t_{sr} , a w konsekwencji jednostkowy strumień ciepła przekazany w rekuperatorze dolnym był największy. Dzięki temu w teście T16 temperatura w dolnej części sekcji S04 zbliżyła się do wartości uzyskanej podczas pozostałych testów z HIS. W zestawieniu z T15 doprowadziło to do wyraźnie większej desorpcji CO₂ w sekcjach S04 – S06. Sumarycznie, współczynnik q_{og} obniżył się dzięki temu o 0,10 MJ/kg_{CO2}, co jest największym spadkiem tej wartości spośród testów T11 – T17, wynikającym z zastosowania HIS. Ze względu na brak wpływu integracji termicznej na wartość q_{par} , podobnie jak w przypadku roztworu MEA, efekt obniżenia q_{og} decyduje o obniżeniu energochłonności w konfiguracji z rozdzielonymi strumieniami.

Prowadzenie procesu wychwytu z integracją termiczną także i w przypadku wykorzystania roztworu AMP/Pz 10/30% pozwala na ograniczenie powierzchni wymiany w obszarze wymienników krzyżowych. W czasie testu T15 strumienie roztworu zregenerowanego przekazały poza desorberem łącznie 49,81 kW, a w ujęciu jednostkowym

4,71 MJ/kgCO₂ (rys. 6.46). Natomiast podczas testu T17, gdy zastosowano tylko rekuperator dolny, wymieniono w wymiennikach krzyżowych o 37% mniej ciepła. Z kolei, uruchomienie obydwu rekuperatorów w teście T16, powiększyło tę różnicę do ponad 44%, co było najwyższą wartością spośród rozpatrywanych testów. W dużej mierze było to spowodowane najbardziej intensywną wymianą ciepła w rekuperatorze dolnym. W przypadku testów w konfiguracji S oraz DAF, zastosowanie HIS zmniejszyło ilość ciepła wymienionego poza desorberem odpowiednio o 30% i 33%. Dało to wynik bardziej zbliżony do wcześniej omawianych testów z grupy T01 – T06.



Rys. 6.45 Wpływ temperatury w desorberze na zużycie ciepła do odparowania/kondensacji wody i ogrzania roztworu podczas testów T11 – T17



Rys. 6.46 Zestawienie ilości ciepła wymienionego poza desorberem i produkcji CO₂ podczas testów T11 – T17

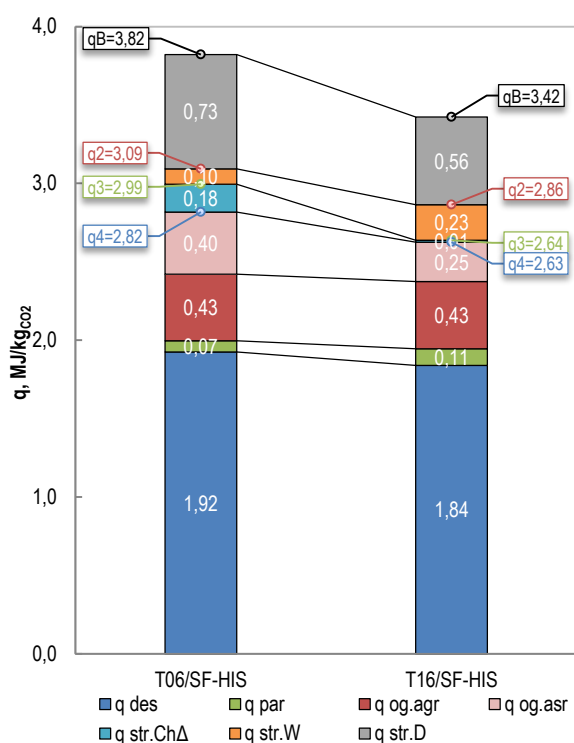
Dzięki wynikom testów T11 – T14 można także potwierdzić korzyść z zastosowania HIS związaną ze zmniejszeniem zapotrzebowania na odbiór ciepła w chłodnicy gazu z desorbera. Uruchamianie integracji termicznej przynosiło każdorazowo obniżenie temperatury na szczycie desorbera t_{G31} , co wpływało na obniżenie q_{par} (rys. 6.45). Uzyskano dzięki temu w konfiguracji S redukcję natężenia przepływu wody do ochłodzenia gazu z desorbera o 17%, a przy konfiguracji DAF o 23%. Analizując relację t_{G31} i t_{sr} , można zauważyć, że podczas testów z roztworem AMP/Pz t_{G31} obniżała się w mniejszym stopniu po zastosowaniu HIS niż w przypadku odpowiednich testów z roztworem MEA. Wobec tego względna redukcja q_{par} była także mniejsza. Wyniki testów T15 – T17 wskazują, że t_{G31} pozostawało na niskim, ale zbliżonym poziomie. Zatem w procesie z konfiguracją SF zastosowanie HIS nie przyniosło korzyści w postaci redukcji q_{par} , tak w odniesieniu do ilości wody chłodzącej, jak i parametrów chłodnicy gazu.

6.4.3. Porównanie testów dla roztworów MEA i AMP/Pz

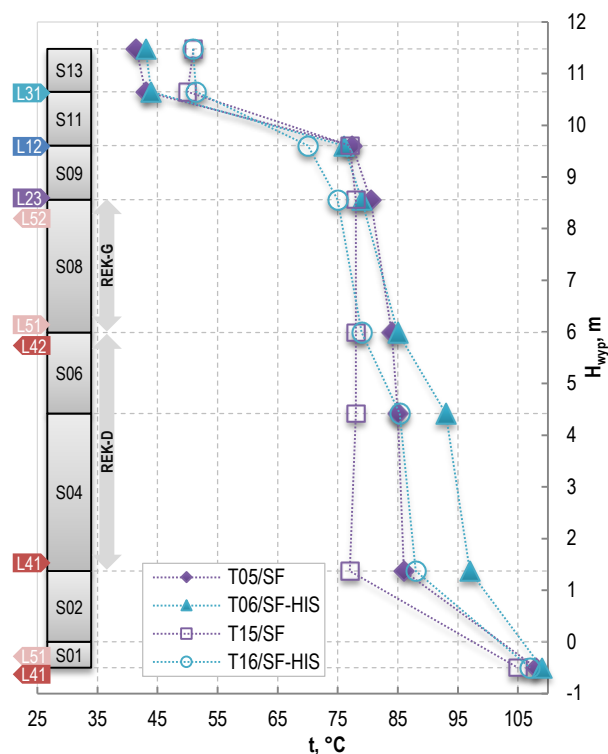
Na potrzeby oceny wpływu zastosowanego roztworu na efektywność procesu wychwytu z integracją termiczną przyjęto do analizy dwa przypadki dotyczące konfiguracji SF przy włączonym obiegu rekuperatorów, czyli testu T06 (z roztworem MEA) oraz T16 (z roztworem AMP/Pz). Zastosowane podczas tych testów parametry były najbardziej zbliżone spośród rozpatrywanych w tej pracy przypadków. W pozostałych możliwych parach, dotyczących konfiguracji S i DAF, większa była różnica w stężeniu spalin doprowadzanych do

procesu, współczynnika L/G lub nieco inna konfiguracja dopływu roztworu nasyconego do desorbera, więc porównanie mogłoby być niemiernodajne.

Porównując współczynniki zużycia ciepła do regeneracji roztworów zastosowanych w badaniach (rys. 6.47), można zauważyć, że istotną rolę odgrywało ciepło absorpcji roztworu. Zgodnie z danymi przedstawionymi w tab. 5.4, ciepło absorpcji, a zatem i q_{des} dla roztworu AMP/Pz, było niższe o 0,08 MJ/kgCO₂. Było to jednym z czynników decydujących o tym, że dla tego roztworu osiągnano niższą energochłonność w niemal wszystkich analizowanych w tej pracy przypadkach.



Rys. 6.47 Składowe współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu MEA - test T06 i roztworu AMP/Pz - test T16

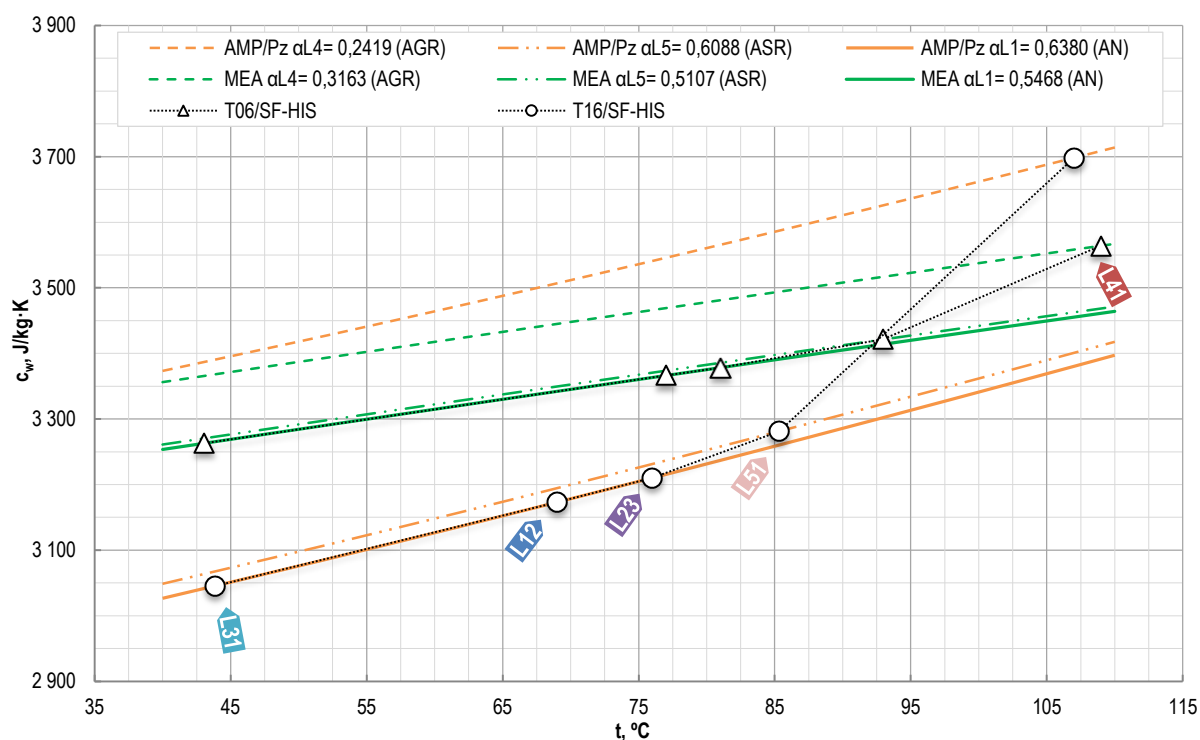


Rys. 6.48 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera podczas testów T05 – T06 (MEA) i testów T15 – T16 (AMP/Pz)

Kolejną wielkością istotnie wpływającą na różnice w energochłonności procesu było ciepło właściwe roztworów. Przedstawiona na rys. 6.49 zależność $c_w = f(t, \alpha)$ wskazuje na to, że dla roztworu AMP/Pz ciepło właściwe silniej zależy od stopnia karbonizacji roztworu. Wskazuje na to zwłaszcza wzajemna relacja $c_w = f(t)$ przy stałym α dla roztworu nasyconego AN i roztworu średnio zregenerowanego ASR. W przypadku roztworu MEA różnica $\Delta\alpha_{AN-ASR}$ wyniosła 0,0361 mol_{CO2}/mol_A. Podczas testu T16 z roztworem AMP/Pz, różnica w stopniu karbonizacji obu strumieni była nieco mniejsza i wynosiła 0,0292 mol_{CO2}/mol_A, jednak bardziej wpłynęła na zmianę c_w . Co więcej, nachylenie krzywych zależności $c_w = f(t, \alpha)$ sugeruje, że wielkość ta w mniejszym stopniu zależała od zmiany temperatury dla roztworu MEA.

Silny wpływ stopnia karbonizacji powodował, że wysokonasycony ditlenkiem węgla roztwór AMP/Pz posiadał istotnie niższe ciepło właściwe. Wpłynęło to na obniżenie energochłonności procesu, ponieważ kierowany do desorbera roztwór nasycony (strumień L_{12} i L_{23}), potrzebował mniej energii na ogrzanie się. Zatem korzystniejsza była relacja ciepła zużytego na ogrzanie roztworu do ciepła potrzebnego do zdesorbowania z niego CO₂. Objawiło się to niższym q_{og} , co można zaobserwować na przykładzie testu T16, w którym wartość ta była niższa o 0,15 MJ/kgCO₂, niż w podobnym teście T06 z użyciem roztworu MEA, podczas którego strumienie wlotowe charakteryzowały się wyższym c_w .

Praktycznym odzwierciedleniem wpływu ciepła właściwego roztworu na proces desorpcji jest przebieg profili temperatury w desorberze, odnotowany podczas testów T05 – T06 i T15 – T16 (rys. 6.48). Do górnej strefy desorbera podawany był roztwór nasycony w postaci strumienia L_{31} , o podobnej temperaturze dla wszystkich testów, utrzymującej się w zakresie 42,0 – 43,9°C. Gdy tym roztworem był AMP/Pz, posiadający niższe c_w , na szczycie desorbera ustalała się wyraźnie wyższa temperatura t_{G31} . Aby to wyjaśnić, trzeba zwrócić uwagę na dwie kwestie. Po pierwsze, ilość wytworzonej w wyparce pary wodnej była podobna w obu testach, a jej strumień na szczycie desorbera, był znacznie mniejszy niż strumień L_{31} . Po drugie, w górnej strefie desorbera panowały warunki niesprzyjające desorpcji CO₂ oraz odparowaniu wody, a więc zgodnie z równaniem (5.36) można przypuszczać, że większość strumienia ciepła niesionego z parą wodną, została wydatkowana na ogrzanie roztworu. W wyniku kontaktu mieszaniny parowo-gazowej z roztworem MEA 30%, o wyższym c_w , ustalała się zatem niższa temperatura t_{G31} . W konsekwencji, w przypadku roztworu MEA niższy o 0,04 MJ/kgCO₂ był współczynnik q_{par} w stosunku do porównywanego testu z roztworem AMP/Pz (rys. 6.47). Ponadto, w takiej sytuacji także różnica między t_{sr} i t_{G31} była znaczna w teście T06 i wyniosła 47,4°C. W zbliżonych warunkach ta różnica w teście T16 wyniosła jedynie 33,1°C.



Rys. 6.49 Zależność ciepła właściwego absorbentów od temperatury i stopnia karbonizacji z uwzględnieniem parametrów strumieni wlotowych i wylotowych z desorbera podczas testów T06 (MEA) i T16 (AMP/Pz)

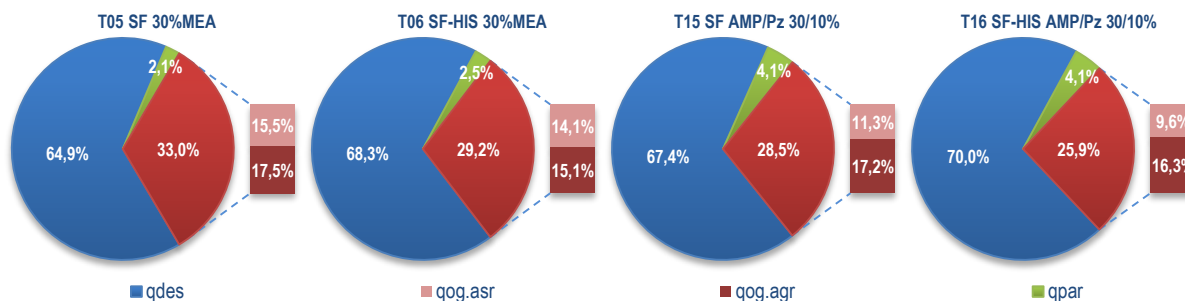
Zróznicowanie i zmienność ciepła właściwego badanych roztworów wpływały też na pracę rekuperatorów w przypadku zastosowania integracji termicznej. Dzięki wyższej wartości c_w roztworu w teście T16 zregenerowany strumień L_{41} przekazał w rekuperatorze dolnym zbliżony strumień ciepła (16,79 kW; 544,8 kg/h), mimo znacznie niższego przepływu masowego, niż podczas testu T06 (17,50 kW; 750,3 kg/h). Fakt ten jest odzwierciedlony w przebiegu profili temperatury (rys. 6.48), gdzie można zaobserwować, że zastosowanie integracji termicznej dla obydwu roztworów przyniosło podobny wzrost temperatury w sekcjach S03 – S07.

Nieco inna sytuacja miała miejsce w strefie oddziaływania rekuperatora górnego. W tym przypadku strumień ciepła przekazanego przez strumień L_{51} był znacznie większy dla testu T06 (8,39 kW; 862,1 kg/h) w porównaniu do testu T16 (4,51 kW; 598,9 kg/h). Wynikało to zarówno z wyższego natężenia przepływu, jak i wyższego c_w strumienia L_{51} , gdy absorbentem był roztwór MEA. Analizując przebieg profili temperatury dla testów z tym roztworem, można zaobserwować porównywalną temperaturę w sekcjach S08 – S09 dla testów T05 i T06. Różnica temperatury dla tych testów w punkcie pomiarowym sekcji S10 wynosiła 1,5°C. Natomiast w czasie testu T16 temperatura w omawianych sekcjach była wyraźnie niższa niż w teście bez integracji termicznej. Różnica temperatury między testami w punkcie pomiarowym sekcji S10 wynosiła w tym przypadku 7,0°C. Przy proporcjonalnych przepływach strumieni L_{41} i L_{51} stosunek ciepła wymienionego między rekuperatorem górnym a dolnym wynosił 1:2,1 w teście T06 z roztworem MEA oraz 1:3,7 w teście T16 z roztworem AMP/Pz.

Na słabszą desorpcję CO₂ w górnych strefach desorbera, w przypadku stosowania roztworu AMP/Pz, wskazuje także jego ilość wydzielona w sekcjach S06 – S13. Wartość ta została wyznaczona na podstawie pomiarów stopnia karbonizacji strumieni AN i ASR oraz bilansu masowego. W obu porównywanych testach osiągnięto bardzo zbliżone wartości całkowitego natężenia przepływu zdesorbowanego CO₂, mieszające się w zakresie 44,5 – 44,6 kg/h. Przy czym, podczas testu T06, poprzez zastosowanie integracji termicznej w górnym rekuperatorze, o 5,4 kg/h zwiększył się przepływ wychwyconego CO₂ w stosunku do testu T05 bez HIS. Wyniósł on w T06 12,5 kg/h, co stanowiło 28% końcowego przepływu wychwyconego CO₂ (rys. 6.24). Natomiast podczas testu T16, zastosowanie przepływu strumienia ASR przez rekuperator górny, przyniosło wzrost ilości zdesorbowanego CO₂, zaledwie o 1,6 kg/h w stosunku do testu T15 bez HIS. Sumarycznie, w sekcjach S06 – S13 wydzielano się 6,2 kg/h ditlenku węgla, co stanowiło jedynie 14% ostatecznej jego ilości wychwyconej w tym teście (rys. 6.37). Można zatem stwierdzić, że działanie rekuperatora górnego w niewielkim stopniu wpłynęło na poprawę efektywności procesu wychwytu w konfiguracji SF z roztworem AMP/Pz. Można to także wykazać poprzez porównanie testów T16 i T17. Uzyskano wówczas bardzo zbliżone wartości sprawności usuwania oraz jednakowe wartości współczynnika zużycia ciepła do regeneracji, mimo że test T17 został przeprowadzony z wyłączeniem górnego rekuperatora.

Porównując w tym rozdziale przypadki z roztworami MEA i AMP/Pz, należy także odnieść się do faktu, że warunki panujące podczas testów T06 i T16, choć zbliżone, nie były jednakowe. Wśród najistotniejszych różnic należy wymienić wyższe podczas testów T05 i T06 stężenie CO₂ w spalinach c_{21CO_2} , moc wyparki Q_{wyp} oraz współczynnik L/G . Z analizy testów T21 – T23 (tab. 6.2) wynika, że wzrost c_{21CO_2} w umiarkowanym stopniu wpływał na proces desorpcji, prowadząc do spadku temperatury w desorberze. Podobnie rzecz się miała jeśli chodzi o wzrost L/G , którego skutki omówiono przy okazji analizy testów T31 – T33 (tab. 6.3). Wzrost mocy wyparki w większym stopniu wpływał na proces, prowadził natomiast do wzrostu temperatury, co przedstawiono na przykładzie testów T42 – T44 (tab. 6.4). Co istotne, przywołane efekty odnosiły się jednakowo do temperatury średniej, jak i temperatury na szczycie desorbera. Mając na uwadze powyższe, założono, że efekty wywołane tymi parametrami, zostałyby w dużej mierze zniwelowane. Innymi słowy, profil temperatury w teście z roztworem MEA (T06) praktycznie nie uległby zmianie, gdyby test ten został przeprowadzony przy dokładnie tych samych parametrach jak test z roztworem AMP/Pz (T16). Uznano zatem, że wspomniane tu różnice parametrów procesu nie powinny mieć wpływu na wnioski płynące z porównania obu testów.

Jak można zaobserwować na rys. 6.50, w przypadku obydwu roztworów wartości składowych współczynnika zużycia ciepła do regeneracji układają się w następującej kolejności $q_{des} > q_{og} > q_{par}$. We wszystkich analizowanych przypadkach zastosowanie integracji termicznej obniża q_{og} , a w przypadku konfiguracji S i DAF także q_{par} , dzięki czemu udział q_{des} jest większy, co prowadzi do poprawy efektywności energetycznej całego procesu.



Rys. 6.50 Udział procentowy składników współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu q_4 dla testów T05 – T06 i testów T15 – T16

Na podstawie wyników testów przeprowadzonych w konfiguracji S (najbardziej zbliżonej do klasycznej), można stwierdzić, że korzystny wpływ integracji termicznej jest tam najbardziej widoczny. Spadek współczynnika zużycia ciepła do regeneracji w testach T01 – T02 wyniósł około 7%. Wynika to z większego udziału q_{par} , wynoszącego powyżej 15%, niż w bardziej zaawansowanych konfiguracjach. W konfiguracji SF, gdy udział q_{par} był szczególnie niewielki, poniżej 5%, zastosowanie HIS przyniosło efekt tylko w postaci obniżenia udziału q_{og} . Uzyskano wtedy sumarycznie mniejszy spadek wartości współczynnika q_4 w wyniku zastosowania integracji termicznej. W przypadku pary testów T05 – T06 wyniósł on około 5%. Wykorzystanie roztworu AMP/Pz 30/10%, który charakteryzował się niższą wartością c_w roztworu nasyconego, wpłynęło na to, że mniejszy był udział q_{og} we wszystkich testach T11 – T17. Zatem zastosowanie integracji termicznej dało nieco mniejszy efekt niż w testach wykorzystujących roztwór MEA 30%. Było to widoczne zwłaszcza w konfiguracji SF, na przykładzie testów T15 – T16, w których obniżenie energochłonności dzięki zastosowaniu HIS, wyrażonej współczynnikiem q_4 , było najmniejsze i wyniosło około 4%. Co istotne w tym przypadku, efektywnie oddziaływał na proces desorpcji tylko jeden z dwóch zainstalowanych w desorberze rekuperatorów.

Biorąc pod uwagę powyższe, należy stwierdzić, że rozpatrywana w niniejszej pracy integracja termiczna w desorberze, przynosi większy efekt, jeśli prowadzona jest w mniej zaawansowanym procesie. A ściślej mówiąc, kiedy jest zastosowana w konfiguracji, w której q_{par} ma duży udział we współczynniku zużycia ciepła do regeneracji. Ponadto, tym większa jest korzyść z zastosowania HIS, im większe jest ciepło właściwe roztworu nasyconego, czyli im większy udział q_{og} we współczynniku zużycia ciepła do regeneracji roztworu. Przy czym, należy pamiętać o tym, że c_w spada ze wzrostem stopnia karbonizacji roztworu absorpcyjnego.

6.4.4. Porównanie wyników z danymi literaturowymi

W literaturze przedmiotu opublikowano wiele wyników badań procesu wychwytu CO₂ w konfiguracji klasycznej z roztworem MEA 30%. Współczynnik zużycia ciepła do regeneracji, jaki jest zazwyczaj podawany, mieści się w zakresie 3,5 – 4,1 MJ/kg_{CO2} [18,46,70,177,183–187]. Jak podkreślono w publikacjach [105,106], wartość tego parametru zależy od wielu czynników, w tym, od warunków prowadzenia procesu, rozmiarów samej instalacji oraz strat ciepła. Osiągnięcie dolnej wartości podanego zakresu zależy od doboru optymalnych warunków prowadzenia procesu.

W trakcie prezentowanych w niniejszej pracy badań nad procesem wychwytu CO₂ z roztworem MEA osiągnięto wartość współczynnika zużycia ciepła q_4 równą 3,13 MJ/kg_{CO2}. Tę niższą wartość udało się uzyskać, wdrażając w Instalacji Pilotowej standard rozwiązania, w którym stosuje się dozowanie zimnego strumienia nasyconego na szczyt desorbera (rys. 4.4). W literaturze światowej oznacza się taki wariant jako CSS (ang. *Cold Solvent Split*) lub RS (ang. *Rich Split*) i jak wynika z badań symulacyjnych, przynosi ono obniżenie współczynnika q_4 o 2,3 – 9,9%, zależnie od przyjętego stopnia podziału strumieni [18,105,188]. Biorąc pod uwagę powyższe, można uznać, że analizowane w tym rozdziale wyniki testów pilotowych bez udziału integracji termicznej nie odbiegają od rezultatów dostępnych w literaturze.

Przedstawione profile temperatury wzdłuż wypełnienia dla testów w konfiguracji standardowej wykazywały zbieżny przebieg z danymi przedstawionymi w literaturze, biorąc pod uwagę choćby niezwykle ważne opracowanie Kohl i Nielsena [42] z danymi Sardara i Weilandta [65] rys. 3.4. Oczywiście, ze względu na odmienne warunki prowadzenia procesu (p_{des} , C_{MEA} , t_{AN}) oraz nieco inny sposób podawania roztworu do desorbera, różne były także wartości t_{sr} i t_{max} kolumny niż w podanym przykładzie. Jednak co ważniejsze, zostały zachowane cechy charakterystyczne profili temperatury, duży wzrost w strefie dozowania roztworu, znacznie mniejszy w strefie z wypełnieniem i ponowny wzrost w wyparce desorbera. Przedstawione podobieństwo pozwoliło uznać otrzymane w niniejszej pracy wyniki za wiarygodne, a przez to zakwalifikować je do analizy porównawczej w odniesieniu do konfiguracji z HIS.

Jak już wspomniano, w dostępnej literaturze przedmiotu nie natrafiono jednak na prace, w których zaprezentowano by wyniki praktycznego zastosowania integracji termicznej desorbera, realizowanej poprzez zasilanie gorącym roztworem wbudowanych w desorber wymienników ciepła (rekuperatorów). Natrafiono natomiast na kilka prac, w których rozważano zastosowanie integracji termicznej za pomocą badań symulacyjnych. Wśród prezentowanych rozwiązań najczęściej analizowany był układ ogrzewania międzystopniowego desorbera SI (ang. *Stripper Interheating*), według schematu przedstawionego na rys. 3.13.

Na uwagę w tym miejscu zasługuje praca wykonana przez Zhao i in. [105]. Przeprowadzona przez nich analiza symulacyjna procesu wychwytu CO₂ w konfiguracji SI, zakładała zastosowanie roztworu MDEA/Pz 30/20% jako absorbentu przy $p_{des} = 2,1 \text{ bar}_{(abs)}$. Do oceny efektywności energetycznej procesu Zhao i in. posłużyli się współczynnikiem zużycia ciepła do regeneracji (q). Dla wariantu z SI wyniósł on 2,56 MJ/kg_{CO2}, a dla wariantu podstawowego otrzymano wartość 2,74 MJ/kg_{CO2}, zatem redukcja zapotrzebowania ciepła wyniosła około 7%.

Zhao i in. zaprezentowali składowe q w sposób zbieżny z równaniem (5.36). Autorzy nie przewidywali określenia wpływu zastosowania ogrzewania międzystopniowego desorbera na wartość q_{des} , którą przyjęli na stałym poziomie 1,59 MJ/kg_{CO2}, w obydwu przedstawionych przypadkach. Wykazali natomiast, że zastosowanie SI wpłynęło zarówno na obniżenie q_{par} z 0,62 do 0,56 MJ/kg_{CO2}, jak i na redukcję q_{og} z 0,53 do 0,41 MJ/kg_{CO2}. Powyższe obserwacje są zbieżne z wnioskami wyciągniętymi z badań pilotowych omawianych w niniejszej pracy. W pracy Zhao i in. wpływ SI na q_{par} okazał się nieco mniejszy, niż można się było spodziewać po wynikach z badań pilotowych w niniejszej pracy. Jednak należy zwrócić uwagę na fakt, że analizowany w literaturze przypadek prowadzony był przy wyższym ciśnieniu, co zgodnie z równaniem (5.12), ograniczało udział pary wodnej w strumieniu gazu opuszczającego desorber.

Ciekawy punkt odniesienia mogą stanowić wyniki pracy wykonanej przez Li i in. [106]. Opracowali oni model procesu wychwytu CO₂, w którym wykorzystali własne dane z badań

pilotowych, przeprowadzonych przy użyciu roztworu MEA 30% w konfiguracji klasycznej. Następnie dokonali optymalizacji procesu pod kątem minimalizacji zużycia energii, w wyniku której wybrali szereg parametrów, spośród nich $C_{MEA} = 35\%$ oraz $p_{des} = 2,0 \text{ bar}_{(abs)}$. Dla tak określonego obiektu referencyjnego uzyskali zużycie ciepła na poziomie $3,60 \text{ MJ/kg}_{CO_2}$. W dalszej kolejności dokonali symulacyjnej analizy wpływu kilku modyfikacji procesowych. Pośród nich znalazł się także wariant SI, dla którego uzyskano $q = 3,38 \text{ MJ/kg}_{CO_2}$, co odpowiadało redukcji zużycia ciepła powyżej 6%. Także w tym przypadku autorzy stwierdzili, że zmniejszeniu uległa wartość q_{par} oraz q_{og} , przy q_{des} pozostającym bez zmian, choć nie podali konkretnych wartości.

Mimo tego, że omówione wyżej badania symulacyjne prowadzono w nieco innych warunkach, choć dla podobnych konfiguracji procesowej, zbieżność literaturowych wyników teoretycznych i danych eksperymentalnych z niniejszego opracowania można uznać za bardzo dobrą. Pod względem konfiguracji procesowej najbardziej zbliżone do omówionych wyżej prac były pary testów T01 – T02 oraz T11 – T12, w których poprawę efektywności uzyskano na zbliżonym poziomie. Wzajemne relacje profili temperatury testów pilotowych z integracją termiczną i bez niej, wykazują duże podobieństwo do badań symulacyjnych przedstawionych w omawianych pozycjach literaturowych (rys. 7.27 i rys. 7.28. w rozdziale 7).

7. Badania symulacyjne

Korzystny wpływ integracji termicznej na proces wychwytu CO₂, który został wykazany w badaniach pilotowych, poddano także weryfikacji przy użyciu wykorzystywanego w IChPW programu do symulacji procesowych ProTreat. W tym celu opracowany został model procesu przeznaczony do badania wpływu integracji termicznej na efektywność desorpcji CO₂ z nasyconego roztworu aminowego. Jego graficzną prezentację przedstawiono na rys. 5.7.

Badania symulacyjne przeprowadzono w konfiguracjach S oraz SF. W przypadku konfiguracji DAF obserwowano głównie zmiany procesu w obrębie węzła absorpcji. Desorpcja w tej konfiguracji miała zbliżony przebieg do procesu w konfiguracji S, zatem uznano, że nie jest konieczna jego analiza symulacyjna.

Szczegółową analizę modelowanego procesu prowadzono w oparciu o wyznaczone w obliczeniach profile temperatury i masy składników fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia. Pozwoliło to zarówno na bardziej szczegółowe zbadanie rozpatrywanego zagadnienia, jak i ocenę danych eksperymentalnych i symulacyjnych. Należy przy tym zaznaczyć, że podstawowym celem badań symulacyjnych nie było jak najlepsze dopasowanie modelu, lecz wykorzystanie jego uniwersalności w celu zbadania wpływu integracji termicznej.

Poniżej przedstawiono zakres przeprowadzonych testów symulacyjnych oraz wskazano odpowiadające im testy pilotowe, z których zaczerpnięto uzgodnione dane eksperymentalne (tab. 7.1).

Tab. 7.1 Zestawienie opracowanych testów symulacyjnych

Lp.	Testy symulacyjne	Charakterystyka	Bazowy test pilotowy
1	2	3	4
Testy symulacyjne dla roztworu AMP/Pz 30/10%			
1.	M11.1	Sprawdzenie modelu w konfiguracji S	T11
2.	M11.4, M11.5	Porównawcze symulacje w konfiguracji S z integracją termiczną	T11
3.	M12.1	Porównawcza symulacja w konfiguracji S	T12
4.	M12.5	Sprawdzenie modelu w konfiguracji S z integracją termiczną	T12
5.	M12.1 – M12.6	Seria stopniowego zwiększania integracji termicznej	T12
6.	M15.1	Sprawdzenie modelu w konfiguracji SF	T15
7.	M15.4, M15.5	Porównawcze symulacje w konfiguracji SF z integracją termiczną	T15
8.	M16.1	Porównawcza symulacja w konfiguracji SF	T16
9.	M16.5	Sprawdzenie modelu w konfiguracji SF z integracją termiczną	T16
10.	M16.1 – M16.5	Seria stopniowego zwiększania integracji termicznej	T16
Testy symulacyjne dla roztworu MEA 30%			
11.	M01.1	Sprawdzenie modelu w konfiguracji S	T01
12.	M01.4, M01.5	Porównawcze symulacje w konfiguracji S z integracją termiczną	T01

7.1. Założenia przyjęte do modelowania

Wszystkie założenia aktualne przy opracowaniu bilansu masowego, wymienione w punkcie 5.5.2, miały również zastosowanie przy opracowaniu modelu procesowego przedstawionego szerzej w punkcie 5.7. Dodatkowo przyjęto następujące warunki:

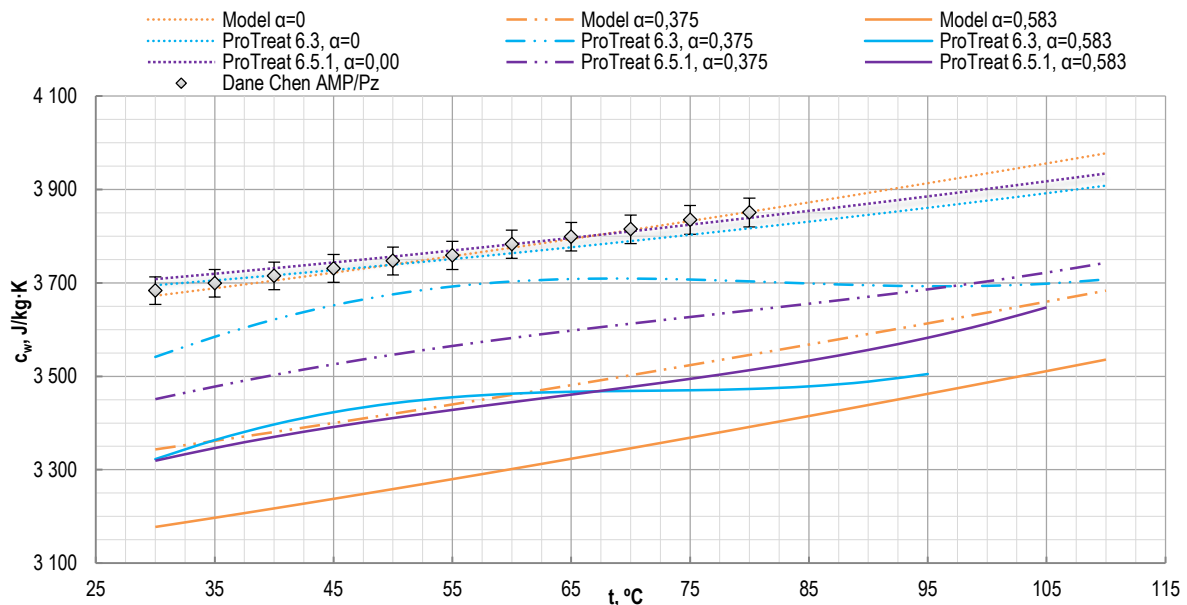
- Zmierzone i uzgodnione parametry strumienia roztworu nasyconego, który w trakcie badań eksperymentalnych opuszczał absorber, posłużyły do przygotowania danych wejściowych dla planowanej symulacji procesu, w postaci parametrów strumieni $L1$, $L2$, $L3$.
- Parametry strumieni roztworu zregenerowanego $L4$ i $L5$, pozyskanego kondensatu $L6$ i $L7$ oraz wychwyconego gazu $G3$, stanowiły dane wyjściowe z symulacji, która realizowana była przy parametrach zbliżonych do tych z testów pilotowych. Dane wyjściowe służyły do weryfikacji modelu.
- Opracowany model procesowy zawierał dodatkowe elementy umożliwiające organizację strumieni wlotowych i wylotowych z desorbera w celu odwzorowania procesu z integracją termiczną lub bez niej, w konfiguracji S i SF.
- Podstawowymi wskaźnikami służącymi do analizy testu symulacyjnego były:
 - $G_{31 CO_2}$, strumień masowy zdesorbowanego CO₂, który pozwala określić q_3 ;
 - $G_{31 H_2O}$, strumień masowy wody w strumieniu gazu opuszczającym proces;
 - profil temperatury oraz profil masy składników fazy gazowej wzdłuż wysokość wypełnienia desorbera.
- Spośród dostępnych w bazie programu, wybrano następujące wypełnienia jako najbardziej zbliżone parametrami do wypełnień zastosowanych w Instalacji Pilotowej (tab. 4.1):
 - dla sekcji S02, S09, S11, zastosowano „MellapakPlus Metal 752.X”;
 - dla sekcji S04, S06, S08, zastosowano „CMR Metal No.1”.
- Nie zakładano spadku ciśnienia w desorberze.
- Ze względu na przyjęcie w badaniu symulacyjnym osłony bilansowej B3, strumień ciepła zadany w wyparce desorbera był równoważny wartości $Q_{reg,3}$, wyznaczonej z równania (5.5). Dzięki temu uwzględniono $Q_{str.W}$ oraz $Q_{str.D}$.
- Nie uwzględniano $Q_{str.Ch\Delta}$. Model wymiennika ciepła pozwalał na odpowiednią kontrolę temperatury wylotowych strumieni $L4$ i $L5$, zatem wartości $\Delta t_{L54-L11}$ oraz $\Delta t_{L43-L21}$ ustawiano na jednakowym dla obu testów poziomie. W związku z tym ten rodzaj strat nie miał znaczenia przy porównywaniu dwóch testów symulacyjnych (punkt 5.7.3).
- Sekcja S13 nie była uwzględniona w modelu. Założono, że ze względu na brak dopływu jakiegokolwiek strumienia ponad tę sekcję w rozpatrywanych przypadkach, wartości temperatury i przepływów masowych składników fazy gazowej nie ulegają w niej zmianie. Na wykresach przedstawiano wartości parametrów w sekcji S13 jako niezmiennie.
- W przypadku sekcji S01, która nie posiada wypełnienia, na wykresach z profilami temperatury przedstawiono parametry wejściowe i wyjściowe. Natomiast nie podawano danych dotyczących przepływów masowych składników fazy gazowej.
- Istotne z procesowego punktu widzenia strumienie i aparaty, posiadały numerację zgodną ze schematami Instalacji Pilotowej (rys. 4.2 do rys. 4.4).

7.2. Zgodność danych fizykochemicznych

Podczas prowadzenia badań symulacyjnych zaobserwowano pewne rozbieżności pomiędzy symulacyjnymi i eksperymentalnymi profilami temperatury desorbera. Szczegółowa analiza wykazała, że wartości ciepła właściwego nasyconych roztworów absorpcyjnych w symulacjach były inne niż w odpowiednich testach eksperymentalnych, co wpływało między innymi na wartość temperatury fazy ciekłej w obliczeniach symulacyjnych.

Wyznaczono zatem ciepło właściwe roztworów absorpcyjnych w symulatorze procesowym w badanym zakresie temperatury przy różnych wartościach stopnia karbonizacji. Korzystano przy tym z wersji 6.3 oprogramowania. Otrzymane wyniki zestawiono na rys. 7.1 i rys. 7.2 z danymi literaturowymi oraz wynikami modeli stosowanymi w niniejszej pracy do wyznaczania $c_w = f(t, \alpha)$ na potrzeby analizy danych pilotowych (punkt 5.3.2).

W przypadku wartości wyznaczonych w ProTreat można przede wszystkim zaobserwować nieliniowy przebieg zmiany c_w w badanym zakresie temperatury. Wydaje się to niewłaściwe ze względu na to, że jak wskazują wyniki badań kalorymetrycznych nasyconych roztworów amin [154,155], zmiana ciepła właściwego w funkcji temperatury, dla takiego zakresu, powinna mieć charakter zbliżony do liniowego. Potwierdzały to także dane Hilliarda dla MEA [149] oraz dane Chena dla AMP/Pz [151], którymi posłużono się do opracowania modeli $c_w = f(t, \alpha)$. Zwrócono się do twórców oprogramowania z prośbą o interpretację zaobserwowanych rozbieżności, przedstawiając wyniki przeprowadzonej analizy. Z otrzymanego wyjaśnienia wynikało, że dokonano sprawdzenia poprawności wyliczeń i znaleziono pewną niespójność w danych dotyczących piperazyny. W aktualnej edycji oprogramowania znalazła się odpowiednia poprawka rozwiązująca ten problem. Dzięki czemu przebieg zmian c_w wydawał się bardziej wiarygodny.

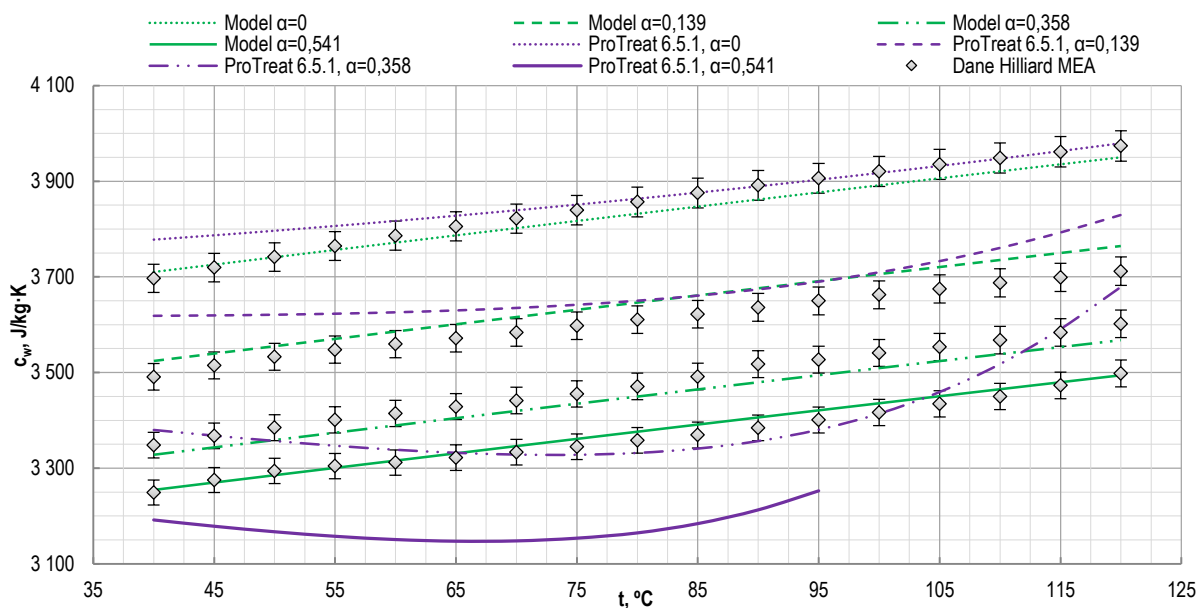


Rys. 7.1 Wpływ temperatury i stopnia karbonizacji na ciepło właściwe roztworu AMP/Pz 30/10% według danych Chen'a, przyjętego modelu oraz programu ProTreat

Jak pokazano na rys. 7.1, wartości c_w dla roztworu AMP/Pz w wersji 6.5.1 oprogramowania miały przebieg już bardziej zbliżony do liniowego. Nadal jednak są one wyższe względem przyjętego modelu (równanie (5.4)). W zakresie temperatury 30 – 110°C dla roztworu AMP/Pz, którego stopień karbonizacji wynosił 0,583 mol_{CO2}/mol_A, program symulacyjny podawał wartość c_w wyższą o 3,5 – 4,5% względem wartości wyznaczonej na podstawie przyjętego modelu. Co ważne, wielkość ta w badanym zakresie była zawyżona niemal o stałą wartość. Wraz ze spadkiem stopnia karbonizacji różnica między c_w z modelu i z ProTreat była coraz mniejsza.

Biorąc pod uwagę cel niniejszych badań, jakim było potwierdzenie wpływu integracji termicznej na proces wychwytu, przyjęto, że w takim zakresie symulacje procesu z roztworem AMP/Pz wykonane w ProTreat dają akceptowalne wyniki. Niemniej jednak przy działaniach projektowych należy wziąć pod uwagę przedstawione rozbieżności.

W przypadku roztworu MEA nie zostały wprowadzone żadne korekty. Przedstawiciel producenta motywował to tym, że c_w dla wszystkich roztworów jest wyliczane z entalpii zgodnie z przyjętym modelem termodynamicznym *OGT Gas Treating*. Oznacza to, że c_w nie będzie tak ściśle dopasowane jak w przypadku dedykowanej korelacji. Jak wyjaśniono, nieliniowy przebieg krzywej wynika z różnic między roztworem doskonałym a rzeczywistym oraz wzajemnych relacji między związkami powstającymi w miarę nasycania roztworu ditlenkiem węgla. Jednak ze względu na funkcjonowanie całego modelu, zdaniem producenta, kilkuprocentowe odstępstwo jest dopuszczalne, biorąc pod uwagę, że to, co w programie jest symulowane, jest wielkością pochodną, a nie dopasowaną korelacją.



Rys. 7.2 Wpływ temperatury i stopnia karbonizacji na ciepło właściwe roztworu MEA 30% według danych Hilliarda, przyjętego modelu oraz programu ProTreat

W związku z uzyskaniem od twórców oprogramowania powyższego wyjaśnienia uznano, że zastosowanie tego programu do wykonania szczegółowych analiz symulacyjnych procesu z roztworem MEA, może dać wyniki obarczone istotnym błędem.

7.3. Symulacja procesu w konfiguracji S z roztworem AMP/Pz

Tab. 7.2 Zestawienie podstawowych parametrów testów pilotowych i symulacyjnych dla procesu w konfiguracji S z roztworem AMP/Pz

Lp.	Pozycja	Ozn.	Wartość					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	Nr testu		T11	M11.1	M11.5	T12	M12.5	M12.1
2.	Konfiguracja procesowa testu (S/DAF/SF ±HIS)		S	S	S-HIS	S-HIS	S-HIS	S
3.	Strumień ciepła do regeneracji r-ru w osłonie B3	$Q_{reg,3}$	42,39	42,39	42,39	41,15	41,15	41,15
4.	Przepływ CO ₂ w gazie z desorbera, kg/h	$G_{31 CO2}$	40,8	40,3	45,1	44,4	43,9	38,8
5.	Przepływ H ₂ O w gazie z desorbera, kg/h	$G_{31 H2O}$	17,3	18,9	15,5	15,5	17,3	20,9
6.	Temperatura na szczycie desorbera, °C	t_{G31}	88,3	86,8	82,6	86,0	84,7	88,9
7.	Temperatura na dole desorbera, °C	t_{L41}	105,0	109,3	110,4	107,0	111,1	110,0
8.	Współczynnik zużycia ciepła do reg. r-ru w B3, MJ/kgCO ₂	q_3	3,74	3,79	3,38	3,33	3,37	3,82

Przedmiotem analizy w tym punkcie są rezultaty dwóch serii symulacyjnych, M11 i M12. Zostały one przeprowadzone w celu określenia wpływu integracji termicznej na proces

desorpcji CO₂ realizowany w konfiguracji standardowej. Badania wykonano, implementując do opracowanego modelu procesowego dane eksperymentalne pochodzące z testów pilotowych, odpowiednio T11 i T12. Najważniejsze wyniki badań przedstawiono w tab. 7.2, pozostałe rezultaty zamieszczono w tab.D.1 znajdującej się w Załączniku D. Podstawowej interpretacji wyników dokonano w oparciu o analizę temperatury oraz składu fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera.

7.3.1. Testy serii M11

W pierwszej kolejności wykonano symulacje procesu desorpcji dla warunków panujących podczas testu T11. Eksperyment ten był przeprowadzony bez udziału integracji termicznej, dodatkowo, strumienie L_{12} i L_{23} były wówczas dozowane jednocześnie do sekcji S10 desorbera. W celu określenia wpływu integracji termicznej przeprowadzono porównawczy test symulacyjny M11.5, podczas którego uwzględniono przekazywanie ciepła z roztworu zregenerowanego do desorbera, według procedury z punktu 5.7.4. Wielkość strumienia ciepła przekazanego w obu rekuperatorach przyjęto jak dla testu T12. W dalszej części badań wykorzystano możliwości modelu procesowego do sprawdzenia działania częściowej integracji termicznej. W tym celu przeprowadzono symulacje M11.4, w której uwzględniono działanie jedynie rekuperatora dolnego.

Profil temperatury

Jak można zaobserwować na rys. 7.3 zaznaczony linią ciągłą profil testu M11.1 ma zbliżony przebieg do testu pilotowego T11. Nieco wyższa była wartość temperatury w części desorpcyjnej. W sekcji S09 różnica wynosiła około 2°C i wzrastała do niemal 3°C w sekcji S02. Wzrost różnicy wynikał z faktu, że model nie uwzględniał liniowych strat ciepła desorbera wzdłuż wysokości wypełnienia, które występowały w testach pilotowych. W górnej części desorbera wystąpiła odmienna sytuacja, to dla testu M11.1 temperatura była niższa, o około 1,5°C. Zaobserwowano, że dla testu M11.1 rozpiętość między t_{sr} i t_{G31} wynosiła ponad 9°C, podczas gdy dla testu T11 była ona mniejsza i wynosiła 6°C. W wynikach symulacji odnotowano także wyższą o ponad 4°C t_{L41} roztworu odbieranego z sekcji S01.

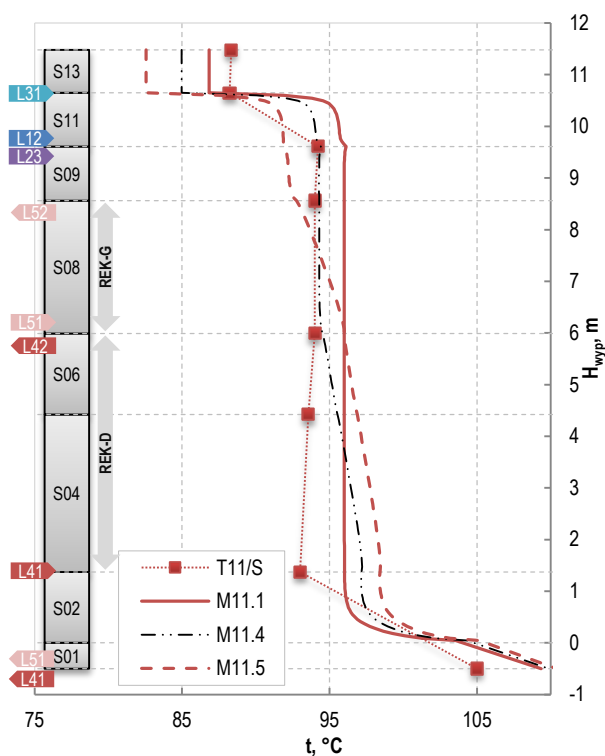
Uznano, że przedstawione odstępstwa nie dyskwalifikują modelu procesowego do oceny wpływu HIS na proces wychwytu CO₂. Ponadto rozbieżności te są na zbliżonym poziomie do wyników prezentowanych w pracach literaturowych, których przykłady szerzej omówiono w punkcie 7.6.3.

Profil masowy

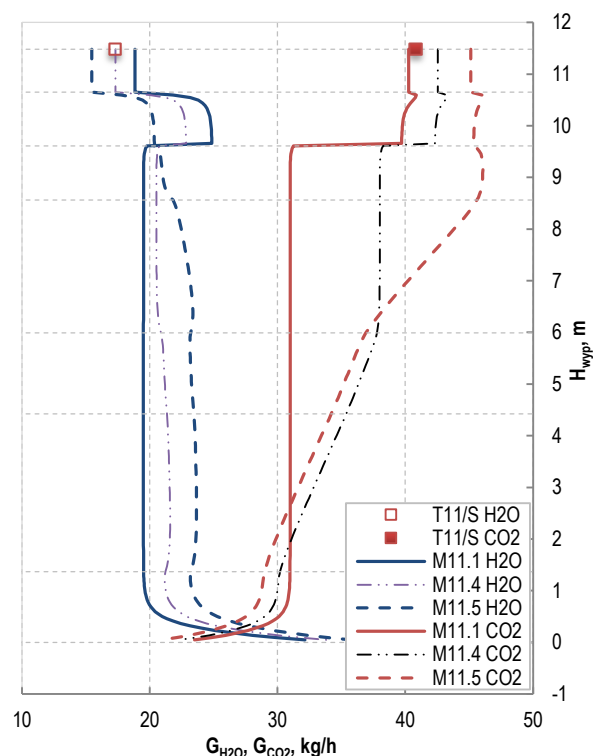
Korzystając z możliwości symulatora ProTreat, pozyskano dane o składzie fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera. Wyniki symulacji przedstawiono na rys. 7.4, na którym zaznaczono także przepływy masowe składników gazu wylotowego (strumień G_{31}) wyznaczone z bilansu masowego na podstawie testu pilotowego T11.

Strumień gazu opuszczający strefę wyparki znajdującej się w sekcji S01 wchodząc do sekcji S02 zawierał w dużej mierze parę wodną. Jednak wraz z przemieszczaniem się strumienia gazu ku górze, udział pary wodnej malał. Odpowiadało to sytuacji, w której kondensująca para przekazywała ciepło do spływającego w dół roztworu, powodując tym samym desorpcję CO₂. Prowadziło to do wzrostu udziału CO₂ w fazie gazowej. Zgodnie z wynikami symulacji z testu M11.1 równowaga została osiągnięta dość szybko, bo już w kolejnych sekcjach S03 – S09, skład gazu nie ulegał zmianie. Przepływ CO₂ utrzymywał się na poziomie 31,0 kg/h, a przepływ pary wodnej wynosił około 19,5 kg/h.

Sytuacja zdecydowanie zmieniła się w punkcie dozowania roztworu nasyconego w postaci strumienia L_{12} i L_{23} , ponad sekcję S09. Odnotowano wtedy gwałtowny wzrost udziału CO₂ w fazie gazowej sięgający 39,7 kg/h. Wynikało to z tego, że roztwór mający wysoki stopień karbonizacji oraz temperaturę o blisko 7°C, wyższą niż panująca w tej części desorbera, znalazł się w strefie o niższym niż w rurociągu ciśnieniu. Panowały tam więc warunki sprzyjające desorpcji, czyli znajdujące się na prawo od krzywej równowagi, podobnie jak w przypadku testu T11 (rys. 6.27). Wtedy ruch masy składników dążących do równowagowego ciśnienia cząstkowego, w tym przypadku CO₂ i H₂O, odbywał się w kierunku do fazy gazowej. W konsekwencji wartość G_{H_2O} w dolnej części sekcji S11 wzrosła do 24,9 kg/h. Obserwacja ta jest potwierdzeniem zjawiska, o którym wspominali Kohl i Nielsen [42]. W punkcie dozowania roztworu o zbyt wysokiej temperaturze może występować pienienie się roztworu, a nawet odparowanie wody. Wiąże się to nie tylko ze stratą ciepła, ale i możliwym unoszeniem amin z gazem opuszczającym desorber.



Rys. 7.3 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T11 i serii M11 – Konfiguracja S z roztworem AMP/Pz



Rys. 7.4 Profile masowe składników fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T11 i serii M11 – Konfiguracja S z roztworem AMP/Pz

W wyniku dozowania nieogrzewanego strumienia roztworu nasyconego L_{31} wyraźnie spadła temperatura w sekcji S11, dzięki czemu część pary wodnej przeszła z powrotem do fazy ciekłej. Przepływ tego składnika w gazie wylotowym utrzymał się na poziomie 18,9 kg/h i był wyższy o 1,6 kg/h od rezultatu otrzymanego podczas testu T11. Rozbieżność między testami wynikała zapewne z faktu, że w teście pilotowym mniejsza była różnica między temperaturą roztworu i desorbera w punkcie dozowania strumieni L_{12} i L_{23} . Wynosiła ona około 2°C (przy 6°C w M11.1), co w rzeczywistości mogło prowadzić do odparowania wody z roztworu w mniejszym stopniu.

W teście symulacyjnym M11.1 wartość G_{CO_2} rosła w miarę przemieszczania się strumienia gazu w górę sekcji S11. Osiągnęła nawet poziom 40,9 kg/h, jednak dozowanie strumienia L_{31} stworzyło warunki do wtórnej absorpcji CO₂. W konsekwencji przepływ tego

składnika w strumieniu gazu wylotowego spadł do poziomu 40,3 kg/h, co było wartością mniejszą o 0,5 kg/h w porównaniu z testem T11.

Integracja termiczna

W teście symulacyjnym M11.5 uwzględniono strumienie ciepła przekazane w rekuperatorach, $Q_{r-g} = 7,10$ kW oraz $Q_{r-d} = 6,50$ kW. Analizując profil temperatury w tym teście, zaznaczony na rys. 7.3 czerwoną przerywaną linią, można stwierdzić, że wykazywał on duże podobieństwo do wyników z testu pilotowego T12, który został przeprowadzony w zbliżonych warunkach. A zatem także w obliczeniach symulacyjnych można zauważyć, że zastosowanie rekuperacji wyraźnie wpłynęło na przebieg procesu regeneracji roztworu.

Dozowanie ponad sekcję S09 połączonych strumieni L_{12} i L_{23} o temperaturze niższej o niemal 12,5°C niż w teście M11.1, przyniosło w M11.5 obniżenie temperatury w tej części desorbera, do poziomu 91,9°C (w porównaniu do 95,9°C w teście M11.1). Niższa temperatura dozowanego roztworu nasyconego wynikała, podobnie jak w testach pilotowych, z mniejszego o niemal jedną trzecią, strumienia ciepła przekazanego do tego roztworu w wymiennikach krzyżowych.

Temperatura w M11.5 sukcesywnie rosła kierując się w dół, wzdłuż wysokości wypełnienia, by już na granicy sekcji S07 i S08, osiągnąć wyższy poziom niż podczas testu T11.1. Wywołane to było oddziaływaniem rekuperatora górnego w sekcji S08. Dalszy wzrost temperatury w niższych sekcjach desorbera, spowodowany był oddziaływaniem rekuperatora dolnego, co zaowocowało osiągnięciem temperatury wynoszącej 98,5°C w dolnej części sekcji S04. W sekcji S02 obserwowano wzrost temperatury w obu testach, M11.1 i M11.5, który wynikał z oddziaływania kondensującej pary wodnej z fazy gazowej, opuszczającej sekcję desorbera z wyparką. Niemniej jednak temperatura roztworu podczas testu z integracją termiczną była nieco wyższa i ostatecznie na wylocie z desorbera t_{L41} osiągnęła wartość równą 110,4°C. Zjawisko to obserwowano również w testach pilotowych, a wynikało ono zapewne z niższego stopnia karbonizacji roztworu absorpcyjnego w wyparce podczas testów z HIS.

Zgodnie z równaniem (5.12), przy stałym ciśnieniu całkowitym fazy gazowej, wyższa temperatura prowadzi do większego udziału pary wodnej w tej fazie. Taka sytuacja wystąpiła w teście M11.5, w którym, jak to przedstawiono na rys. 7.4, udział H₂O w fazie gazowej był większy niż podczas testu M11.1. W górnej części sekcji S02 ilość pary wodnej w M11.5 była większa o 3,9 kg/h niż w M11.1 i w strefach oddziaływania rekuperatorów (S04 – S08) utrzymywała się na podobnym poziomie. W dolnej granicy strefy S09 różnica wynosiła jeszcze 2,1 kg/h, a w górnej granicy tej strefy zrównała się z wartością uzyskaną w teście M11.1.

Ilość CO₂ w mieszaninie gazowej opuszczającej wyparkę była mniejsza niż w teście bez integracji termicznej. W górnej granicy strefy S02 różnica ta wynosiła 2,6 kg/h, jednak w miarę jak strumień gazu przemieszczał się w górę, poprzez strefy oddziaływania rekuperatorów, udział CO₂ w fazie gazowej wzrastał. Na wlocie gazu do sekcji S08 ilość tego składnika w teście M11.5 była większa o 6,1 kg/h niż w M11.1, a na wylocie różnica osiągnęła już poziom 14,7 kg/h.

W przeciwieństwie do testu M11.1 dozowanie połączonych strumieni roztworu nasyconego L_{12} i L_{31} ponad sekcję S09 nie wpłynęło gwałtownie na skład fazy gazowej. Główną przyczyną była niższa temperatura tego strumienia od temperatury panującej w punkcie dozowania roztworu. Zatem część strumienia ciepła, niesionego przez gaz w desorberze, została spożytkowana na ogrzanie roztworu do temperatury sprzyjającej desorpcji CO₂ w niższych sekcjach desorbera. Towarzyszyła temu dodatkowa kondensacja pary wodnej ze strumienia gazu, odwrotnie niż w teście M11.1, kiedy to nastąpiło w tej strefie odparowanie pewnej ilości wody z roztworu.

Dozowanie strumienia L_{31} ponad sekcję S11 w przypadku obydwu testów spowodowało, poprzez obniżanie temperatury, znaczny spadek ilości pary wodnej w strumieniu gazu wylotowego. Nadal jednak sumaryczna ilość tego składnika w gazie wylotowym była istotnie mniejsza dla testu M11.5, niższa o 3,4 kg/h niż w M11.1, co przełożyło się na niższą wartość q_{par} .

Obserwując profil masowy CO₂ dla testu z integracją termiczną, można zauważyć, że po osiągnięciu maksymalnej wartości w środkowej części sekcji S09, nastąpił lekki spadek zawartości tego składnika. Strumień gazu ostatecznie opuszczał sekcję S09 posiadając o 0,3 kg/h mniej CO₂ niż na wlocie do niej. Tłumaczyć to należy tym, że w tej strefie desorbera, faza gazowa kontaktowała się z roztworem o najniższej temperaturze, co mogło sprzyjać zjawisku wtórnej absorpcji. Podobną sytuację można było zaobserwować w górnej części strefy S11, tym razem dotyczyła ona jednak obydwu porównywanych testów. Wynikało to z dozowania strumienia L_{31} o wysokim stopniu karbonizacji i stosunkowo niskiej temperaturze. Jak można jednak ocenić na podstawie profilu masowego, nie miało to istotnego wpływu na końcową ilość wychwyconego CO₂. Dla testu M11.5 była ona wyższa o 4,8 kg/h, co przy jednakowym dla obu testów $Q_{reg,3}$, dało znacznie niższy współczynnik q_3 (rys. 7.5). Porównanie wyników testów symulacyjnych (M11.1 i M11.5) pozwoliło także potwierdzić znaczną ilościową różnicę ciepła wymienionego między roztworem nasyconym a zregenerowanym (rys. 7.6).

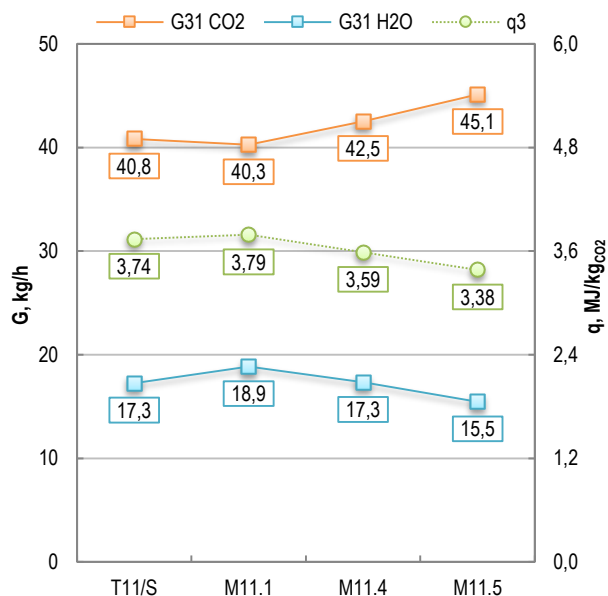
Częściowa integracja termiczna w konfiguracji S

Model procesu w symulatorze ProTreat wykorzystano także do sprawdzenia działania częściowej integracji cieplnej. W tym celu przeprowadzono symulację M11.4, w której zaimplementowano dane z testu pilotowego T11. W teście tym symulowano jedynie pracę rekuperatora dolnego, w którym ustalono strumień przekazywanego ciepła Q_{r-d} na poziomie 6,50 kW (bazując na wartości z testu T12). Wyniki zestawiono na rys. 7.3 i rys. 7.4 w postaci cieńszej linii przerywanej, w celu porównania z testami M11.1 i M11.5.

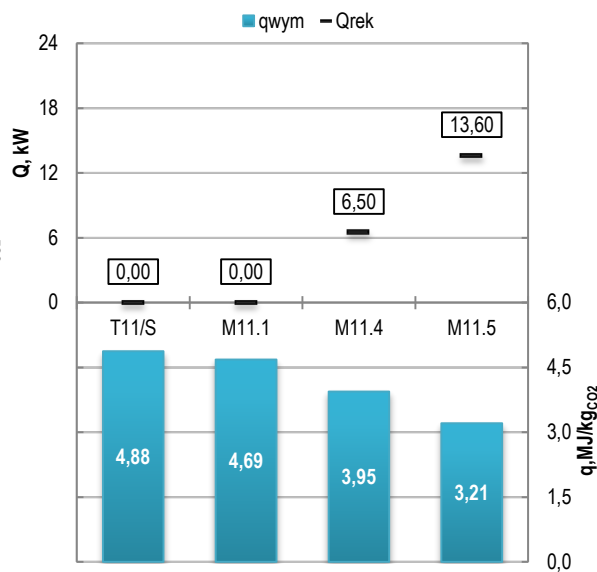
Analizując na rys. 7.3 przebieg profilu temperatury uzyskanego podczas testu M11.1 można zaobserwować, że w górnych sekcjach desorbera S08 – S11 ma on charakter zbliżony do profilu z testu bez integracji termicznej. Wartość temperatury utrzymuje się tam na stałym poziomie, jednak niższym średnio o 1,7°C niż w M11.1. W strefie oddziaływania rekuperatora dolnego, w sekcjach S04 i S06, profil przybiera charakter zbliżony do testu z HIS (M11.5), lecz temperatura jest niższa średnio o 1,4°C.

Analogiczna sytuacja miała miejsce w przypadku profili masowych. W górnych strefach desorbera profile G_{CO_2} i G_{H_2O} wykazywały podobieństwo do wyników z testu M11.1. Jednak w strefie dozowania roztworu aminowego, przyrost składników w fazie gazowej był mniejszy. W dolnych strefach desorbera, gdzie do desorbera przekazywano strumień ciepła z rekuperatora (sekcje S04 – S06), występowała podwyższona ilość pary wodnej w fazie gazowej, względem testu M11.1. Na rys. 7.4, można także zaobserwować, charakterystyczny dla testów z HIS, przyrost CO₂ w fazie gazowej. Co warto odnotować, to fakt, że ilość CO₂ w sekcjach S04 – S06 była w tym przypadku nieco wyższa niż podczas testu M11.5, mimo takiego samego strumienia ciepła przekazanego w rekuperatorze dolnym. Wynikało to z tego, iż spływający do sekcji S08 roztwór posiadał wyższy stopień karbonizacji (tab.D.1). Dzięki temu, mimo nieco niższej temperatury, ciśnienie równowagowe CO₂ nad roztworem było większe niż w teście M11.5. Prowadziło to do większej siły napędowej i większej desorpcji CO₂ z roztworu. Ostatecznie jednak ilość CO₂ w gazie wylotowym była mniejsza o 2,6 kg/h. Nadal jednak przy zastosowaniu jedynie dolnego rekuperatora uzyskano niższe zużycie ciepła do regeneracji roztworu niż w teście M11.1. Porównanie wyników testów symulacyjnych (M11.1

i M11.4) pozwoliło także potwierdzić redukcję strumienia ciepła wymienionego między roztworem nasyconym a zregenerowanym poza desorberem, q_{wym} (rys. 7.6).



Rys. 7.5 Zestawienie podstawowych wyników z testu T11 i serii M11



Rys. 7.6 Zestawienie współczynników ciepła wymienionego poza desorberem i strumieni ciepła przekazanych w rekuperatorach podczas testu T11 i serii M11

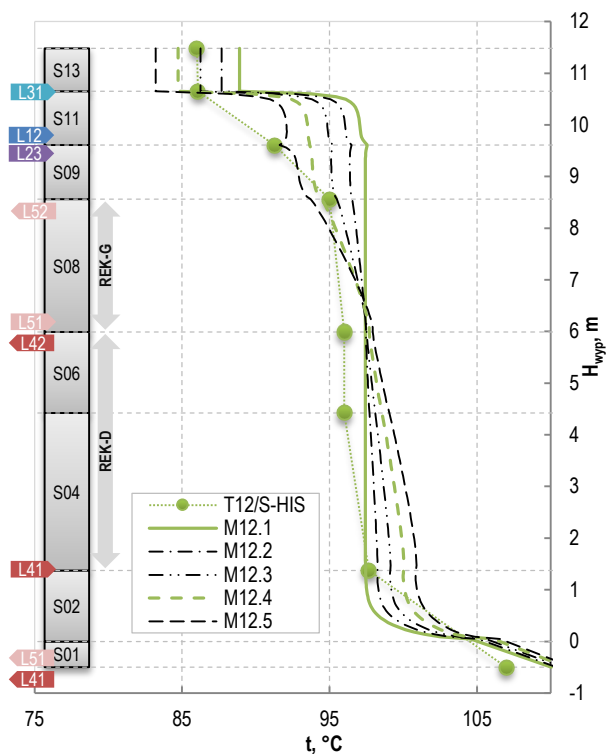
7.3.2. Testy serii M12

Dodatkową weryfikację wpływu integracji termicznej na proces w konfiguracji S, wykonano realizując serię testów symulacyjnych M12. Tym razem to wyniki z testu T12, przeprowadzonego z integracją termiczną, posłużyły jako punkt odniesienia do sprawdzenia modelu procesowego. Realizacja tej serii pozwoliła na potwierdzenie wpływu integracji termicznej niezależnie od występujących między testami pilotowymi różnic parametrów wejściowych.

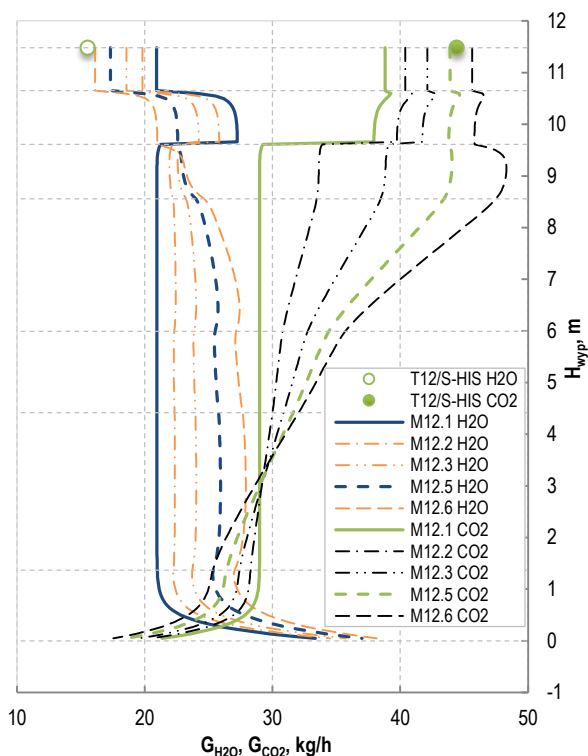
Profile temperatury i masy składników fazy gazowej

W pierwszej kolejności wykonano test oznaczony w tutejszym zestawieniu jako M12.5, który bazował na schemacie i danych z testu T12. Następnie przeprowadzono test M12.1 z wyłączonym układem integracji termicznej, przy pozostałych parametrach niezmiennych. Przebieg profili temperatury obu testów zaznaczono linią ciągłą i przerywaną w kolorze zielonym na rys. 7.7. Dla porównania modelu z danymi eksperymentalnymi na rysunku przedstawiono także punkty pomiaru temperatury z testu T12, połączone zieloną linią ciągłą.

Można zaobserwować, że także w tym przypadku, uzyskano w teście symulacyjnym (M12.5) dość zbliżony do testu pilotowego kształt profilu temperatury. Wyniki symulacji w teście M12.5 wskazywały na temperaturę wyższą w sekcjach S01 – S09 oraz niższą w sekcji S11 względem testu pilotowego. Różnica między t_{G31} a t_{L41} w teście M12.5 wynosiła 26,4°C, podczas gdy w teście T12 była równa 21,0°C. Mimo tej różnicy uzyskano zbliżoną ilość wychwyconego CO₂, jednak ponownie w teście symulacyjnym (M12.5) wartość ta okazała się niższa o 0,5 kg/h względem rezultatu z testu pilotowego. Wyższa temperatura w punkcie dozowania roztworu w M12.5 przyczyniła się do tego, że w tym teście symulacyjnym zawartość wody w gazie wylotowym była większa o 1,8 kg/h niż w odpowiednim teście pilotowym (T12).



Rys. 7.7 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T12 i serii M12 – Konfiguracja S z roztworem AMP/Pz



Rys. 7.8 Profile masowe składników fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T12 i serii M12 – Konfiguracja S z roztworem AMP/Pz

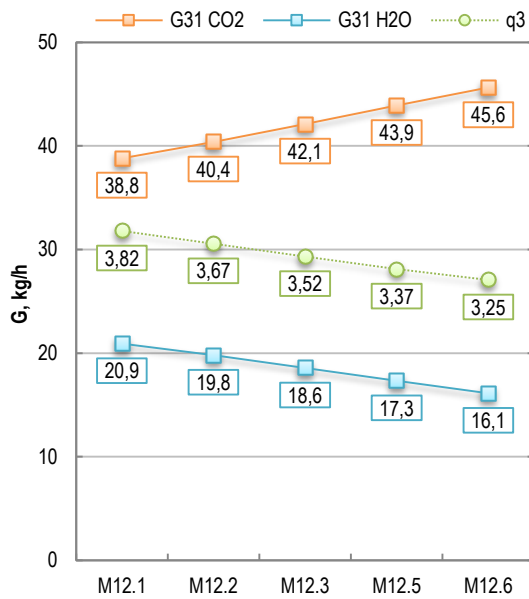
Integracja termiczna

Bardzo wysokie podobieństwo przebiegu profili temperatury i masy składników fazy gazowej wskazuje, że obserwacje dokonane podczas analizy pary testów M11.1 i M11.5, również mają uzasadnienie przy porównaniu testów M12.5 i M12.1. W obydwu seriach symulacyjnych z integracją termiczną uzyskano zbliżone wartości współczynnika q_3 (tab. 7.2).

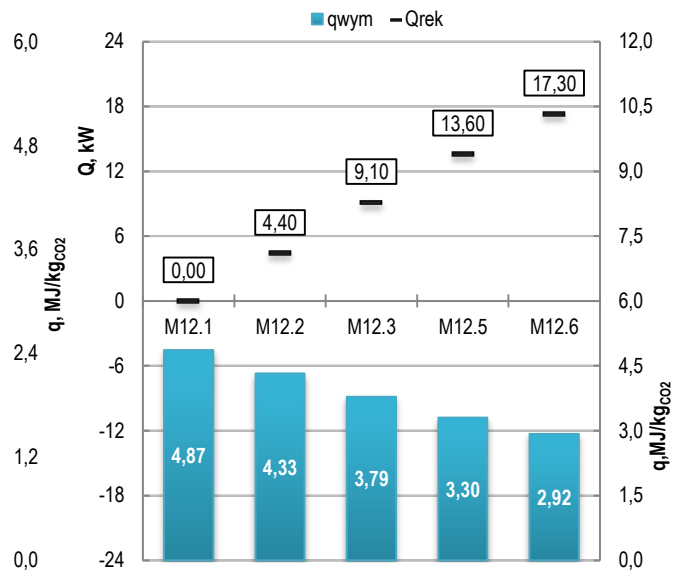
Należy zwrócić uwagę, że średnia temperatura w desorberze była wyższa podczas omawianej serii symulacyjnej M12 niż w M11. W związku z tym, że seria ta została oparta na danych z testu pilotowego T12, gdzie $q_{str.Ch\Delta}$ był wyraźnie mniejszy niż podczas testu T11 (rys. 6.30), to większy strumień ciepła został wymieniony między roztworem zregenerowanym a nasyconym w analizowanej osłonie bilansowej. Różnice te nie przyniosły jednak zmian w ocenie wpływu integracji termicznej na proces, ponieważ i tym razem odnotowano istotnie większą (o 5,1 kg/h) ilość uzyskanego CO₂, jeśli porównać M12.5 i M12.1.

Wzrost stopnia integracji termicznej

Bardziej szczegółowy obraz wpływu integracji termicznej na proces można było uzyskać w przypadku testów, w których stopniowo zwiększano Q_{rek} . W tym celu przygotowano i przeprowadzono testy M12.2 i M12.3, w których zadany strumień ciepła do integracji wynosił odpowiednio 32% i 67% wartości Q_{rek} z testu pilotowego T12. Przygotowano także test M12.6, w którym strumień Q_{rek} zwiększono o 27% w stosunku do testu bazowego. Na rys. 7.7 i rys. 7.8 wyniki tych symulacji przedstawiono w postaci cienkich przerywanych linii, w zestawieniu z testami głównymi M12.1 i M12.5. Z kolei wpływ wartości Q_{rek} na wskaźniki procesowe zobrazowano na rys. 7.9 i rys. 7.10.



Rys. 7.9 Zestawienie podstawowych wyników z serii M12



Rys. 7.10 Zestawienie współczynników ciepła wymienionego poza desorberem i strumieni ciepła przekazanych w rekuperatorach podczas serii M12

Jak widać na rys. 7.9 i rys. 7.10 zmiana kluczowych wskaźników była proporcjonalna do wzrostu wartości Q_{rek} . Wielkość ta w teście bazowym T12, stanowiła 33% wartości strumienia ciepła kierowanego do wyparki $Q_{reg,3}$. Wyniki testu M12.6 wskazują, że dalszy wzrost Q_{rek} , powyżej wartości z testu pilotowego, mógłby prowadzić do jeszcze korzystniejszych wartości q_3 oraz q_{wym} . Pozostałe wnioski i obserwacje wyciągnięte z tej serii przedstawiono w punkcie 7.6.2.

7.4. Symulacja procesu w konfiguracji SF z roztworem AMP/Pz

W celu zbadania wpływu integracji termicznej na proces w konfiguracji z rozdzielonymi strumieniami SF, według schematu z rys. 4.2, przeprowadzono dwie serie badawcze M15 i M16. W analizie tej oparto się na wynikach z testów pilotowych T15 i T16, szerzej omówionych w punkcie 6.3.3. Kluczowe wyniki ujęto w tab. 7.3, pozostałe rezultaty uzyskane podczas testów symulacyjnych przedstawiono w tab.D.2 w Załączniku D. Interpretacji wyników dokonano na podstawie profili temperatury oraz profili stężeń składników fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera.

Tab. 7.3 Zestawienie podstawowych parametrów testów pilotowych i symulacyjnych dla procesu w konfiguracji SF z roztworem AMP/Pz

Lp.	Pozycja	Ozn.	Wartość					
			4	5	6	7	8	9
1.	Nr testu		T15	M15.1	M15.5	T16	M16.5	M16.1
2.	Konfiguracja procesowa testu (S/DAF/SF ±HIS)		SF	SF	SF-HIS	SF-HIS	SF-HIS	SF
3.	Strumień ciepła do regeneracji r-ru w osłonie B3	$Q_{reg,3}$	34,29	34,29	34,29	32,68	32,68	32,68
4.	Przepływ CO ₂ w gazie wylotowym z desorbera, kg/h	$G_{31 CO2}$	38,0	43,4	45,2	44,6	47,7	45,0
5.	Przepływ H ₂ O w gazie wylotowym z desorbera, kg/h	$G_{31 H2O}$	1,8	3,8	2,4	2,0	3,3	5,4
6.	Temperatura gazu wylotowego z desorbera, °C	t_{G31}	51,0	57,7	52,3	50,9	56,0	62,8
7.	Temperatura roztworu z dołu desorbera, °C	t_{L41}	105,0	109,7	111,3	107,0	111,6	109,8
8.	Współczynnik zużycia ciepła do reg. r-ru w B3, MJ/kgCO ₂	q_3	3,25	2,85	2,73	2,64	2,46	2,62

7.4.1. Testy serii M15

Analizowana w tej części pracy seria testów symulacyjnych została oparta na danych z testu T15. Był on przeprowadzony bez udziału integracji termicznej i na podstawie wyników z tego testu przygotowano test symulacyjny M15.1. W kolejnym etapie przeprowadzono test M15.5, uwzględniający integrację termiczną i bazujący na wielkości strumienia ciepła przekazanego w obu rekuperatorach podczas testu T16. Wykonano także test M15.4, w którym badano wyłącznie wpływ integracji termicznej poprzez rekuperator dolny, analogicznie jak w przypadku testu pilotowego T17.

Profil temperatury

Jak można zaobserwować na rys. 7.11 profile temperatury testu symulacyjnego M15.1 oraz testu pilotowego T15 mają porównywalny kształt. W obu przypadkach strumienie L_{23} i L_{12} dozowane były osobno, odpowiednio nad sekcje S08 i S09. Przyniosło to swoisty uskok profilu temperatury w sekcji S09.

Odnotowano także charakterystyczne dla konfiguracji SF obniżenie temperatury w desorberze, zwłaszcza w górnej jego sekcji, inne niż w testach w konfiguracji S, przedstawionych na rys. 7.3. W przypadku serii M15 różnica temperatury między testem symulacyjnym i pilotowym w części desorpcyjnej (sekcje S02 – S09) była większa niż w serii M11, mieściła się w zakresie 3,5 – 5,4°C. W górnej części desorbera różnica ta się powiększała i przy wylocie gazu z desorbera wynosiła już 6,7°C. Wyższa była także o 4,7°C temperatura roztworu odbieranego z sekcji S01. Przyczyną wyższej temperatury w desorberze podczas testu M15.1 była wyższa temperatura strumieni L_{12} i L_{23} dozowanych do desorbera, odpowiednio o 5,9°C i 9,6°C względem testu pilotowego T15.

Profil masowy

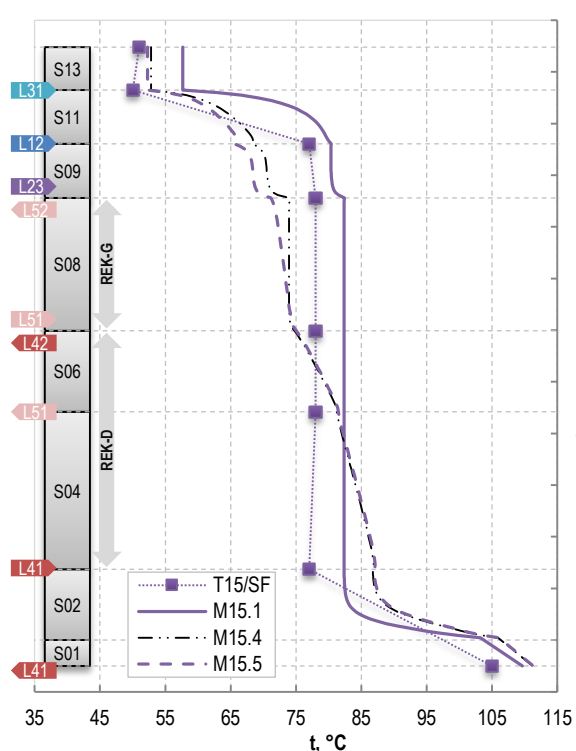
Na rys. 7.12 przedstawiono przepływy masowe składników fazy gazowej wzdłuż wypełnienia desorbera. W teście T15 wartości natężenia przepływu składników gazu pozyskano z bilansu masowego, na podstawie pomiarów gazu na wylocie z sekcji S13 oraz strumienia L_5 pobieranego, w konfiguracji SF, z sekcji S05.

W czasie testu M15.1, podobnie jak podczas testu M11.1 przeprowadzonego w konfiguracji S, strumień gazu przechodzący z wyparki do sekcji S02 zawierał w dużej mierze parę wodną. Także w tym przypadku, wraz z przemieszczaniem się strumienia gazu ku górze wartość G_{H_2O} malała, a stabilna wartość natężenia przepływu została osiągnięta dość szybko, przed wejściem do sekcji S03. W teście M15.1 temperatura była jednak o kilkanaście stopni niższa temperatura niż w teście M11.1. Zatem w myśl zależności z równania (5.12), przy stałym ciśnieniu, ze spadkiem temperatury spodziewany jest spadek udziału molowego pary wodnej w gazie. W analizowanym przykładzie objawiło się to znacznie niższą ilością wody w fazie gazowej, która w sekcjach S03 – S08, utrzymywała się na poziomie 7,2 kg/h. Jednocześnie przepływ CO₂ miał w tych sekcjach wartość równą 32,0 kg/h, podobną jak w teście M11.1. Warto zwrócić uwagę, że wyniki te są zbliżone do wartości uzyskanych podczas testu pilotowego T15, w którym ilość H₂O i CO₂ w fazie gazowej w sekcji S05 została wyliczona na poziomie, odpowiednio 6,9 kg/h i 33,4 kg/h.

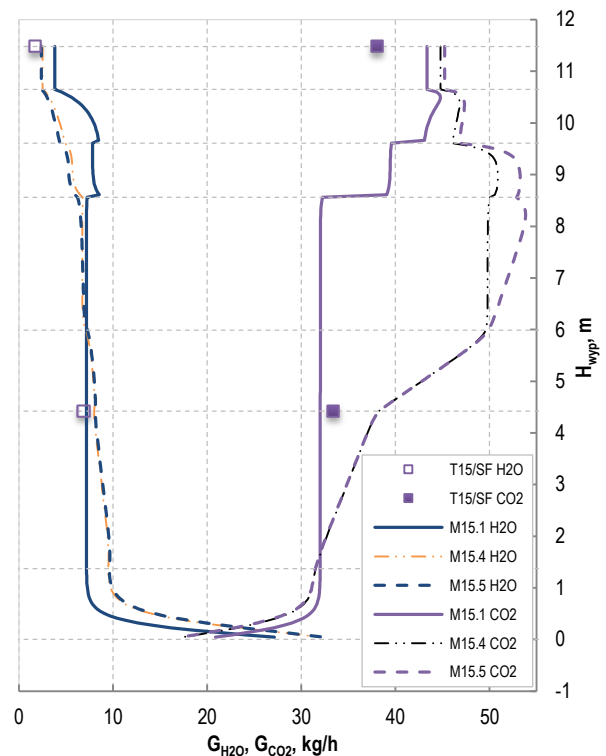
Dwupunktowe dozowanie strumieni roztworu nasyconego L_{12} i L_{23} , zdecydowanie wpłynęło na skład fazy gazowej w teście M15.1. Tym razem jednak, z racji niższej temperatury w sekcji S09 niż w konfiguracji S (rys. 7.4), przyrost pary wodnej w fazie gazowej był wyraźnie mniejszy. Dodatkowo, z racji rozdzielonego dozowania, przyrost ten wystąpił w dwóch

punktach, w dolnej i górnej granicy sekcji S09. Ostatecznie wartość G_{H_2O} w dolnej części sekcji S11 wyniosła 8,5 kg/h.

W miejscu dozowania strumienia L_{23} , nad sekcją S08, odnotowano wzrost G_{CO_2} do wartości 39,1 kg/h. Ponad sekcją S09, gdzie dozowano L_{12} , wielkość ta wzrosła do poziomu 43,1 kg/h. Warto wspomnieć, że mimo tego, że oba strumienie miały podobny ładunek CO_2 i znalazły się w strefie sprzyjającej desorpcji, to w punkcie dozowania strumienia L_{23} nastąpił większy przyrost CO_2 w fazie gazowej. Wynikało to z tego, że strumień ten miał temperaturę wyższą o $10,1^\circ C$, niż temperatura w strefie, do której był dozowany. W przypadku strumienia L_{12} różnica ta wynosiła $3,9^\circ C$. Zatem nad sekcją S08 panowały korzystniejsze warunki dla wymiany masy. Gdyż, zgodnie z zależnością opisaną równaniem (5.8), ze wzrostem temperatury rośnie równowagowe ciśnienie cząstkowe CO_2 nad roztworem, co poprawia siłę napędową ruchu masy ditlenku węgla z roztworu do fazy gazowej.



Rys. 7.11 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T15 i serii M15 – Konfiguracja SF z roztworem AMP/Pz



Rys. 7.12 Profile masowe składników fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T15 i serii M15 – Konfiguracja SF z roztworem AMP/Pz

Opisane zjawisko pozostaje w zgodzie z wynikami analizy testu pilotowego T15, przeprowadzonej w punkcie 6.3.3. Przedstawione na (rys. 6.35) położenie parametrów strumienia L_{23} wskazywało na korzystniejszą relację względem krzywej równowagi niż w przypadku strumienia L_{12} . Podczas testu pilotowego strumienie L_{12} i L_{23} także miały wyższą temperaturę niż w miejscach ich dozowania, jednak różnice te były mniejsze niż w analizowanym teście symulacyjnym i wynosiły odpowiednio $1,0^\circ C$ i $4,0^\circ C$.

Dozowanie strumienia L_{31} ($t_{L_{31}} = 42^\circ C$) ponad sekcję S11 wyraźnie obniżyło temperaturę w tej części desorbera, co miało dodatkowy wpływ na skład gazu wylotowego. Odnotowano wyraźny spadek G_{H_2O} , którego wartość w gazie wylotowym wyniosła ostatecznie 3,8 kg/h. Była ona jednak wyższa o 2,0 kg/h niż podczas testu T15. Natomiast wartość G_{CO_2} rosła w miarę przemieszczania się strumienia gazu w górę sekcji S11 i uzyskała na jej wylocie poziom 44,8 kg/h. Jednak w punkcie dozowania strumienia L_{31} panowały warunki sprzyjające

wtórnej absorpcji CO₂ i ilość tego składnika spadła do poziomu 43,4 kg/h. Końcowa wartość natężenia przepływu CO₂ była wyższa o 5,3 kg/h niż w porównywanym teście pilotowym.

Wyższą wartość $G_{31\text{ CO}_2}$ i $G_{31\text{ H}_2\text{O}}$ uzyskaną podczas testu symulacyjnego, można tłumaczyć głównie wyższą temperaturą strumieni L_{12} i L_{23} dozowanych do desorbera, co w znacznym stopniu wpłynęło na ilość tych składników wydzielonych w punktach dozowania roztworu. Dodatkowym potwierdzeniem tego wniosku może być fakt, że na poziomie sekcji S04 skład gazu w obu testach był bardziej zbliżony. Pomiar gęstości strumienia L_{51} i wyznaczenie α_{L5} pozwoliły na wyliczenie z bilansu wartości G_{CO_2} w sekcji poboru tego strumienia podczas testu pilotowego. Otrzymany rezultat wskazywał, że wynik z testu symulacyjnego jest niższy zaledwie o 1,4 kg/h.

Integracja termiczna w konfiguracji SF

Test M15.5, przeprowadzony z uwzględnieniem integracji termicznej, charakteryzował się tym, że wielkość strumieni ciepła przekazanych w obu rekuperatorach przyjęto jak dla testu T16, gdzie $Q_{r-g} = 4,51$ kW i $Q_{r-d} = 16,79$ kW. Przedstawiony na rys. 7.11, przebieg profilu temperatury tego testu miał zbliżony charakter do profilu testu T16 (rys. 6.36), mimo że przeprowadzony był w nieco innych warunkach. Co potwierdza, że także i w tym przypadku, zastosowanie HIS istotnie wpłynęło na przebieg procesu regeneracji roztworu.

Odnotowano przede wszystkim znaczne obniżenie temperatury w miejscach dozowania strumieni L_{12} i L_{23} (rys. 7.11). Spowodowane to było znacznie niższą temperaturą dozowanych strumieni, odpowiednio o 21,3°C i 19,2°C względem testu M15.1. W konsekwencji, w dolnej części strefy S11 i S09 uzyskano niższą temperaturę o 14,1°C i 11,7°C.

W niższych sekcjach desorbera dzięki uwzględnieniu integracji termicznej uzyskano wzrost temperatury. Poprzez oddziaływanie rekuperatora górnego uzyskano w dolnej części sekcji S08 wzrost temperatury do 74,6°C. Jednak dopiero w strefie oddziaływania rekuperatora dolnego przekroczone została wartość temperatury z testu M15.1 i na dole sekcji S04 uzyskano 87,1°C. Wyższa temperatura podczas testu M15.5 utrzymała się również w sekcji S02 oraz na wylocie roztworu z desorbera (o 1,6°C).

Zależność przedstawiona równaniem (5.12) wskazuje, że wzrost temperatury prowadzi do większego udziału pary wodnej w fazie gazowej. Zatem w strumieniu gazu opuszczającego wyparkę ilość H₂O była większa niż podczas testu M15.1. W górnej części sekcji S02 różnica ta wynosiła 5,3 kg/h. Wzdłuż wysokości wypełnienia wartość $G_{\text{H}_2\text{O}}$ zmniejszała się i osiągnęła poziom z testu M15.1 przy górnej granicy sekcji S06. W wyższych sekcjach desorbera wartość $G_{\text{H}_2\text{O}}$ była już niższa i w gazie wylotowym osiągnęła wartość 2,4 kg/h.

Porównując profil G_{CO_2} obu testów symulacyjnych zaobserwowano, że ilość gazowego CO₂ dla testu M15.5 jest niższa jedynie w sekcji S02 (rys. 7.12). Najwyższy wzrost obserwuje się za sprawą oddziaływania rekuperatora dolnego kiedy to w strefach S04 i S06 ilość CO₂ wzrasta o 18,5 kg/h do poziomu 50,1 kg/h. Strumień ciepła dostarczony w rekuperatorze górnym przynosi wzrost G_{CO_2} do wartości 53 kg/h na szczycie sekcji S08.

Odmienne do testu M15.1, dozowanie strumieni roztworu nasyconego L_{12} i L_{23} ponad sekcje S08 i S09 nie wpłynęło bezpośrednio na skład fazy gazowej, jednak oddziaływało na proces poprzez obniżenie temperatury w tej części desorbera. Co prawda, sytuacja taka sprzyjała kondensacji pary wodnej, jednak niekorzystnie wpłynęła też na ilość CO₂ w fazie gazowej. Obrazuje to profil G_{CO_2} w górnych sekcjach desorbera. Ilość CO₂ w fazie gazowej opuszczającej sekcję S09 spadła do poziomu 46,8 kg/h.

Obniżenie temperatury w sekcji S11, spowodowane dozowaniem strumienia roztworu nasyconego L_{31} , przyczyniło się do dalszego obniżenia G_{CO_2} w teście M15.5. Zawartość CO₂

w gazie wylotowym z desorbera spadła do poziomu 45,2 kg/h, nadal jednak była wyższa o 1,9 kg/h od rezultatu otrzymanego w teście M15.1. Przy jednakowym dla obu testów $Q_{reg,3}$, dało to niższy współczynnik q_3 , w przypadku zastosowania integracji termicznej. Porównanie wyników testów symulacyjnych M15.1 i M15.5 pozwoliło także potwierdzić, że różna jest ilość ciepła wymienionego między roztworem nasyconym a zregenerowanym poza desorberem (q_{wym}), jak to zobrazowano na rys. 7.13.

Częściowa integracja termiczna w konfiguracji SF

Test symulacyjny M15.4 przeprowadzono ustalając $Q_{r-d} = 16,79$ kW w rekuperatorze dolnym na podstawie T16. Otrzymane rezultaty przedstawiono na rys. 7.11 i rys. 7.12 w postaci cieńszej linii przerywanej, w celu porównania z testami M15.1 i M15.5.

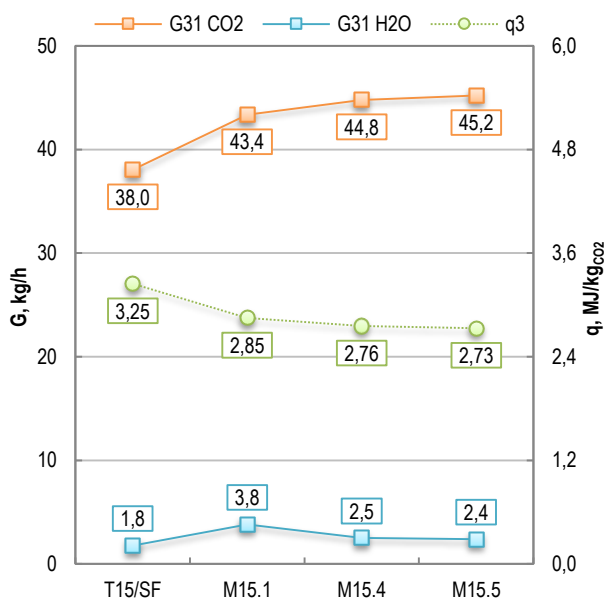
Przebieg profilu temperatury testu M15.4 wskazuje na bardzo zbliżony charakter do testu M15.5. Dotyczy to zwłaszcza strefy oddziaływania rekuperatora dolnego, w której temperatura była niższa zaledwie o średnio 0,2°C. Dozowanie strumieni L_{12} i L_{23} , mających podczas testu M15.4 nieco wyższą temperaturę, przyczyniło się do wzrostu temperatury w sekcjach S08 – S11. Jednak brak oddziaływania rekuperatora górnego w sekcji S08 spowodował utrzymanie stałej temperatury wzdłuż tej sekcji, analogicznie do testu M15.1. Przyczyniło się to do tego, że wartość temperatury w górnej części sekcji S06 zbliżyła się do wyniku z testu M15.5. Nieznaczna różnica utrzymała się także w niższych sekcjach desorbera. Temperatura strumienia L_{31} w obu testach była jednakowa, zatem jego dozowanie zbliżyło ponownie profile temperatury w górnej części sekcji S11. Ostatecznie gaz wylotowy z desorbera w teście M15.4 miał temperaturę wyższą jedynie o 0,5°C niż w M15.5. Wzajemny przebieg profili temperatury omawianych testów symulacyjnych wykazywał duże podobieństwo do wyników uzyskanych podczas testów T15 – T17 (rys. 6.37).

Zgodnie z przypuszczeniami, podobieństwo profili temperatury testów M15.4 i M15.5, miało swoje odzwierciedlenie w podobnym przebiegu profili masowych składników fazy gazowej. Ponownie w strefach S02 – S06 obserwowano bardzo wysoką zgodność profili G_{CO_2} jak i G_{H_2O} . Istotną rozbieżność odnotowano w obszarze oddziaływania rekuperatora górnego. Podczas testu M15.4, kiedy nie przekazywano tam strumienia ciepła, skład gazu wzdłuż sekcji S08 pozostawał niezmienny. Zatem u wylotu z sekcji S08 uzyskano mniejszą o 2,5 kg/h ilość CO_2 . Warto jednak zauważyć, że podczas testu M15.4 w sekcjach S09 – S11 panowała wyższa temperatura, przez co wtórna absorpcja wystąpiła w mniejszym stopniu. Dzięki temu G_{CO_2} w sekcji S11 osiągnęło niewiele niższą wartość niż podczas testu M15.5.

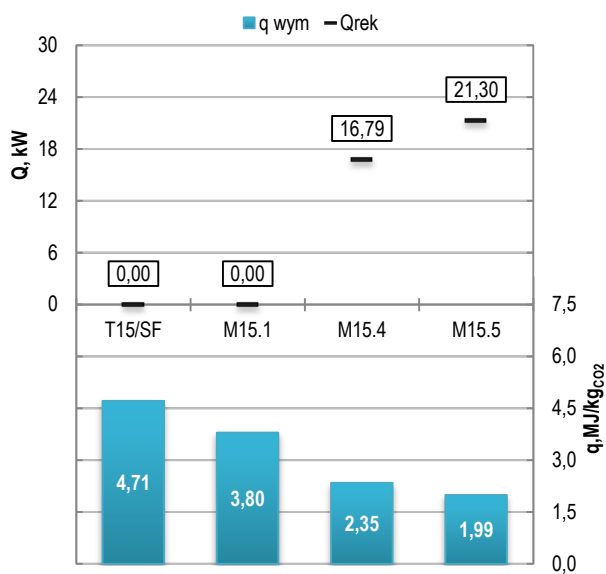
Analizując wyniki obu testów pod kątem fazy ciekłej, zaobserwowano, że stopień karbonizacji roztworu rośnie po wprowadzeniu strumieni do desorbera w górnych sekcjach (tab.D.2.). W czasie testu M15.5 panowała w tej części desorbera niższa temperatura, co prowadziło do podwyższenia stopnia karbonizacji w większym stopniu. Ze względu jednak na oddziaływanie rekuperatora górnego w tym teście, w dolnej części sekcji S08 stopień karbonizacji roztworu został obniżony do wartości zbliżonej do wyniku z testu M15.4. W niższych strefach desorbera spadek α miał już bardzo zbliżony przebieg w obydwu testach.

Ostatecznie, podczas testu wykorzystującego tylko dolny rekuperator, u wylotu z desorbera otrzymano o 0,4 kg/h mniej CO_2 i nieznacznie większą ilość pary wodnej niż podczas testu wykorzystującego oba rekuperatory. Przełożyło się to na to, że współczynnik q_3 wzrósł w M15.4 jedynie o 0,03 MJ/kg $_{CO_2}$. W porównaniu zaś do testu przeprowadzonego bez integracji termicznej q_3 był niższy o 0,09 MJ/kg $_{CO_2}$ (rys. 7.13). Zestawienie uzyskanych podczas testów symulacyjnych wartości q_{wym} , wskazywało na znaczne, porównując testy M15.1 i M15.5 niemal o połowę, obniżenie strumienia ciepła wymienionego między roztworem

nasyconym a zregenerowanym poza desorberem (rys. 7.14) wskutek wprowadzenia integracji termicznej.



Rys. 7.13 Zestawienie podstawowych wyników z testu T15 i serii M15



Rys. 7.14 Zestawienie współczynników ciepła wymienionego poza desorberem i strumieni ciepła przekazywanych w rekuperatorach podczas testu T15 i serii M15

7.4.2. Testy serii M16

Przedstawiona w tej części pracy grupa badań symulacyjnych oparta została na wynikach z testu pilotowego T16, który przeprowadzono z udziałem integracji termicznej w konfiguracji SF. Podstawowym celem badań w serii M16 było, w pierwszej kolejności, sprawdzenie wpływu analizowanego rozwiązania poprzez bezpośrednie porównanie testów M16.1 i M16.5. W kolejnym etapie sprawdzono wpływ integracji termicznej na proces poprzez stopniowe zwiększanie obciążenia cieplnego rekuperatorów w testach M16.2, M16.3 i M16.6.

Profile temperatury i masy składników fazy gazowej

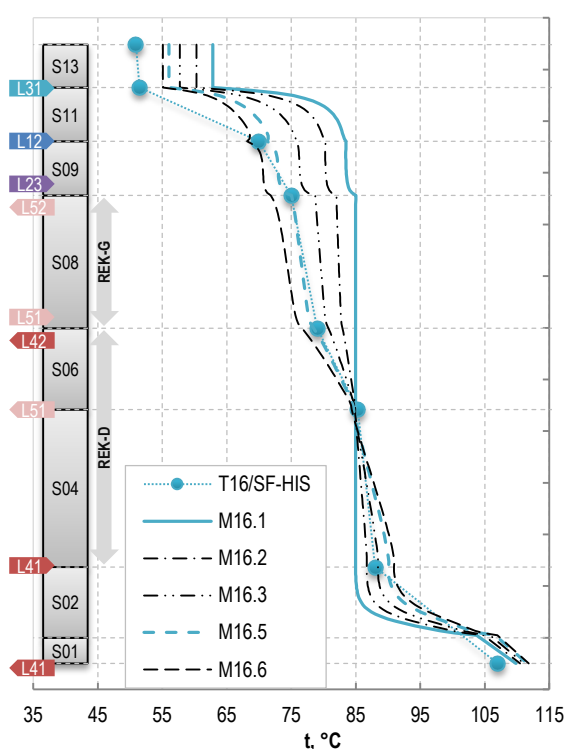
Przebieg profili temperatury testów M16.5 (z HIS) i M16.1 (bez HIS) zaznaczono na rys. 7.15 linią ciągłą i przerywaną w kolorze jasnoniebieskim. W celu odniesienia uzyskanych wyników symulacyjnych do danych eksperymentalnych na rysunku tym przedstawiono także wyniki pomiaru temperatury z testu T16 (z HIS). Jak można zaobserwować na rys. 7.15, w przypadku testu M16.5 uzyskano profil temperatury bardzo zbliżony do rezultatów z testu pilotowego. Temperatura uzyskana podczas testu M16.5 miała niewiele wyższą wartości w strefach dozowania roztworu nasyconego S09 i S11, a także w strefie S02. Zaś temperatura gazu na wylocie z desorbera była w M16.5 o 5,1°C wyższa względem testu pilotowego. Jak omówiono w punkcie 7.4.1, w przypadku konfiguracji SF wyższa temperatura w górnych strefach desorbera sprzyjała uzyskaniu wyższych wartości $G_{31 CO_2}$ i $G_{31 H_2O}$ w gazie wylotowym z desorbera. Podobnie było i w teście M16.5, w którym ilość CO₂ i H₂O była większa w porównaniu do testu T16, odpowiednio o 3,1 kg/h i 1,3 kg/h. Warto zaznaczyć, że różnice te były mniejsze niż przy porównaniu testów M15.1 i T15, gdzie różnica dla t_{G31} wyniosła 6,7°C (tab. 7.3).

Integracja termiczna

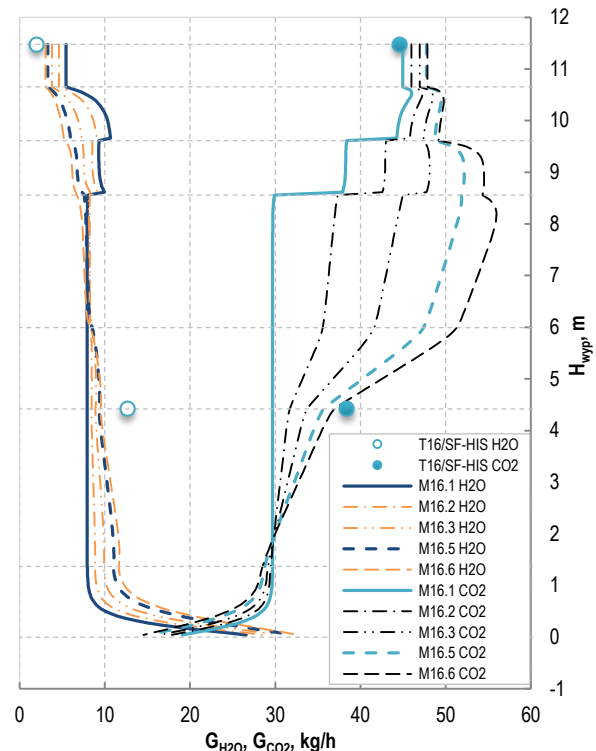
Zasadniczo przebieg profili temperatury i masy testów M16.5 i M16.1 miał bardzo zbliżony charakter do odpowiadających im testów z serii M15. Niewielką różnicę można zaobserwować w przebiegu profilu G_{CO_2} dla testu M16.5. Według modelu w konfiguracji SF, wtórna absorpcja w strefach S09 – S11 miała w tym teście mniejszą skalę i wynosiła 4,2 kg/h, podczas gdy dla testu M15.5 wartość ta była równa 7,8 kg/h. Było to spowodowane większą, średnio o 4°C, temperaturą w strefach dozowania roztworu nasyconego do desorbera podczas testu M16.5. Mimo niewielkich różnic danych wejściowych i otrzymanych rezultatów można uznać, że wnioski wyciągnięte na podstawie obserwacji dokonanych w punkcie 7.4.1 mają zastosowanie również dla serii M16.

Najważniejszym zaś wnioskiem z przeprowadzonej analizy jest potwierdzenie korzystnego wpływu integracji termicznej na proces desorpcji CO_2 w tej konfiguracji. Przejawiło się to uzyskaniem, po uwzględnieniu HIS, gazu wylotowego z desorbera zawierającego o 2,7 kg/h więcej CO_2 i o 2,1 kg/h mniej H_2O . Przy jednakowym $Q_{reg,3}$ przełożyło się to na niższy o 0,16 MJ/kg $_{CO_2}$ współczynnik q_3 w stosunku do testu M16.1.

Dodatkowym efektem zastosowania integracji termicznej, podobnie jak w pozostałych seriach pomiarowych, był wyraźny spadek strumienia ciepła wymienionego w wyspie wymienników krzyżowych. W serii M16 uzyskano redukcję q_{wym} rzędu 1,78 MJ/kg $_{CO_2}$ (rys. 7.18).



Rys. 7.15 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T16 i serii M16 – Konfiguracja SF z roztworem AMP/Pz



Rys. 7.16 Profile masowe składników fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T16 i serii M16 – Konfiguracja SF z roztworem AMP/Pz

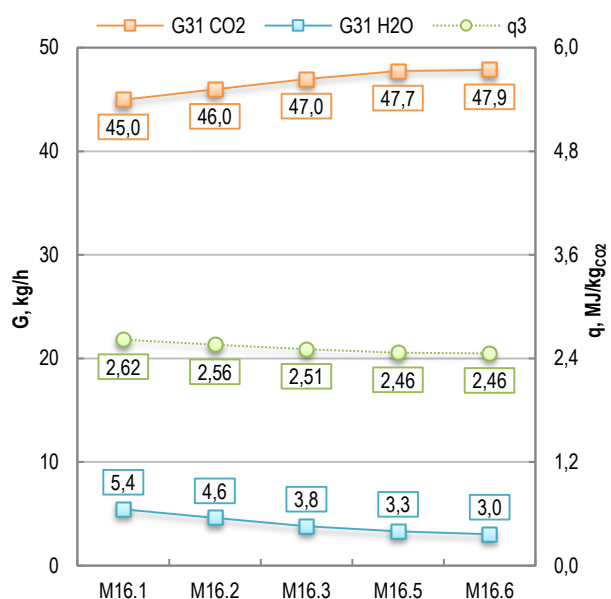
Wzrost stopnia integracji termicznej

Uzupełnieniem serii pomiarowej M16 było przeprowadzenie dodatkowych testów, w których stopniowo zwiększano udział integracji termicznej w procesie desorpcji. W testach M16.2 i M16.3 zadany strumień ciepła kierowany do integracji w rekuperatorach wynosił

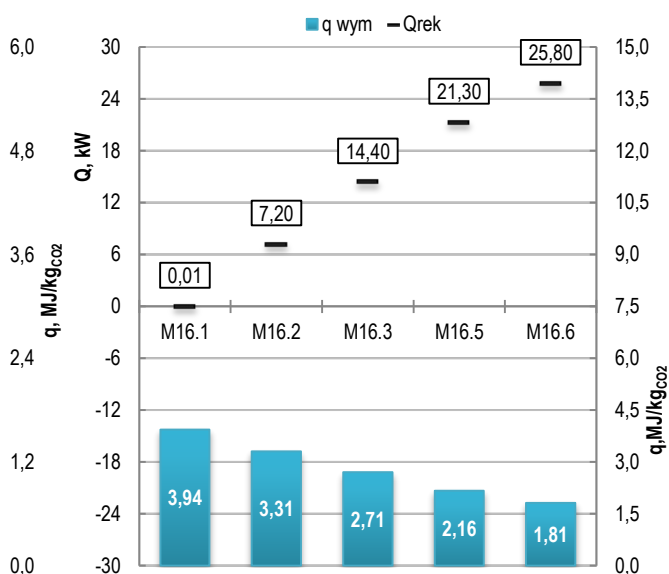
odpowiednio 34% i 68% wartości Q_{rek} wykorzystanego podczas testu T16. Przygotowano także test M16.6, w którym Q_{rek} zwiększono o 21% w stosunku do testu bazowego. Każdorazowo strumień ciepła był podzielony proporcjonalnie między oba rekuperatory.

Wyniki dodatkowych testów przedstawiono na rys. 7.15 i rys. 7.16 za pomocą cienkich przerywanych linii, w zestawieniu z testami M12.1 i M12.5. Informacje uzupełniające przedstawiono zaś na rys. 7.17 i rys. 7.18. Podstawowe wnioski i tendencje z tej serii były zbliżone do tych uzyskanych w serii M12. Omówiono je w dyskusji wyników w punkcie 7.6.2.

Istotną różnicę w stosunku do wyników badań w konfiguracji S wskazały rezultaty testu M16.6. Okazało się, że dalsze podnoszenie wartości Q_{rek} , poza wartości z testu T16, gdzie stanowił on 65% $Q_{reg.3}$, nie przyniosło obniżenia energochłonności procesu. Wynikało to z tego, że spadek temperatury w górnej części desorbera, obniżył co prawda $G_{31 H_2O}$, lecz w niewielkim stopniu. Natomiast w dużym stopniu zwiększył udział absorpcji wtórnej w górnych częściach desorbera i $G_{31 CO_2}$ praktycznie nie uległo zmianie. Jako że udział q_{par} w konfiguracji SF ma dużo mniejsze znaczenie niż q_{og} (rys. 6.50), to wartość q_3 w teście M16.6 już się nie zmieniła.



Rys. 7.17 Zestawienie podstawowych wyników z serii M16



Rys. 7.18 Zestawienie współczynników ciepła wymienionego poza desorberem i strumieni ciepła przekazanych w rekuperatorach podczas serii M16

7.5. Symulacja procesu w konfiguracji S z roztworem MEA

Badania symulacyjne procesu desorpcji przeprowadzono także dla konfiguracji S z roztworem MEA 30%, wykorzystując dane pochodzące z testów T01 – T06. Jednak wobec wątpliwości przedstawionych w punkcie 7.2, uzyskane wyniki przedstawiono jedynie poglądowo, bez szczegółowej analizy, w postaci jednej serii badawczej M01.

Badania wykonano implementując do opracowanego modelu procesowego dane eksperymentalne pochodzące z testu pilotowego T01, którego wyniki zostały szczegółowo opisane w punkcie 6.2.1. Wybrano ten test ze względu na to, iż został przeprowadzony w konfiguracji standardowej bez integracji termicznej, według schematu z rys. 4.4. Ułatwiło to bezpośrednie porównanie danych symulacyjnych i pilotowych.

Najważniejsze rezultaty badań przedstawiono w tab. 7.4, pozostałe wyniki zamieszczono w tab. D.3, znajdującej się w Załączniku D. Podobnie jak poprzednio,

podstawowej interpretacji wyników dokonano na podstawie analizy temperatury oraz składu fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera.

Tab. 7.4 Zestawienie podstawowych parametrów testów pilotowych i symulacyjnych dla procesu w konfiguracji S z roztworem MEA

Lp.	Pozycja	Ozn.	Wartość		
1	2	3	4	5	6
1.	Nr testu		T01	M01.1	M01.5
2.	Konfiguracja procesowa testu (S/DAF/SF ±HIS)		S	S	S-HIS
3.	Strumień ciepła do regeneracji r-ru w osłonie B3	$Q_{reg,3}$	39,33	39,33	39,33
4.	Przepływ CO ₂ w gazie z desorbera, kg/h	$G_{31 CO_2}$	40,3	46,1	50,6
5.	Przepływ H ₂ O w gazie z desorbera, kg/h	$G_{31 H_2O}$	8,4	8,7	5,6
6.	Temperatura na szczycie desorbera, °C	t_{G31}	78	70,5	62,4
7.	Temperatura na dole desorbera, °C	t_{L41}	107	105,8	107,2
8.	Współczynnik zużycia ciepła do reg. r-ru w B3, MJ/kgCO ₂	q_3	3,51	3,07	2,80

7.5.1. Testy serii M01

Podobnie jak poprzednio, serię badawczą rozpoczęto od przeprowadzenia symulacji procesu desorpcji bez udziału integracji termicznej, wykonując test M01.1. Następnie wykonano porównawczy test symulacyjny M01.5 z udziałem rekuperatorów. Podczas tego testu uwzględniono strumienie ciepła do przekazania w rekuperatorach, określone na podstawie testu T02. Wynosiły one $Q_{r-g} = 9,13$ kW oraz $Q_{r-d} = 8,14$ kW. Przeprowadzono także test M01.4, w którym uwzględniono działanie jedynie rekuperatora dolnego.

Profil temperatury

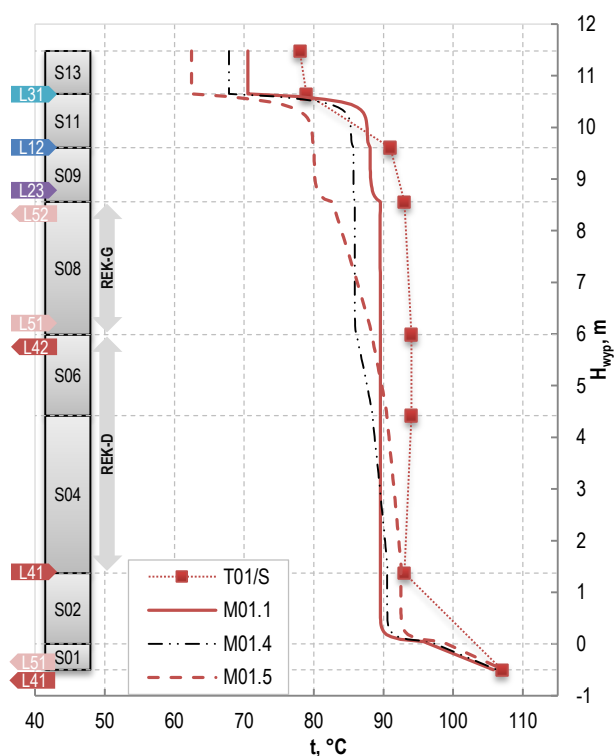
Przedstawiony na rys. 7.19 profil temperatury dla M01.1 ma zbliżony przebieg do testu pilotowego T01, choć wartość temperatury określonej w symulacjach była wyraźnie niższa w całym desorberze. W części desorpcyjnej z wypełnieniem (sekcje S02 – S09) temperatura ta była niższa średnio o 4°C. Natomiast strumień gazu wylotowego z desorbera miał w M01.1 temperaturę niższą o 7,5°C niż w T01. Można także zaobserwować, że temperatura t_{L41} roztworu odbieranego z sekcji S01 była w symulacjach niższa o 1,2°C.

Profil masowy

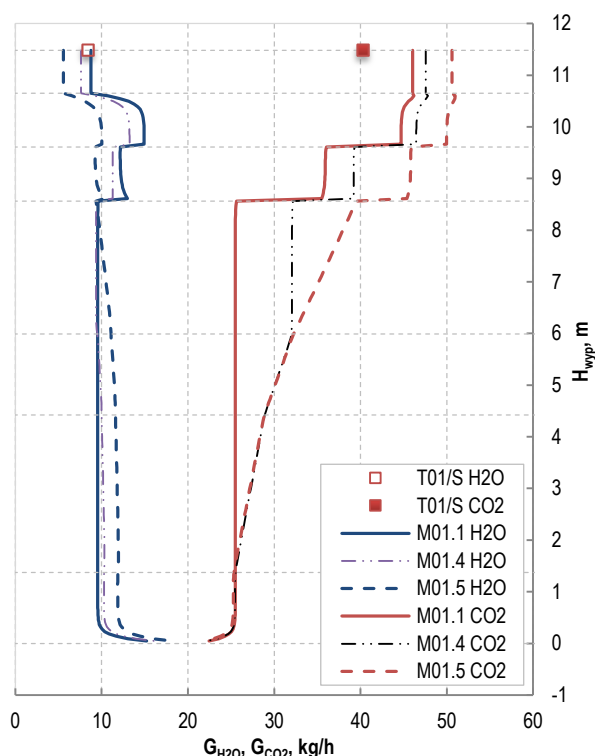
Zasadniczo przebieg profilu masowego w analizowanym teście nie odbiegał od wcześniej omówionych testów w konfiguracji S bez HIS. Po opuszczeniu wyparki i stabilizacji w sekcji S02 skład gazu w sekcjach desorbera S03 – S08 nie ulegał zmianie. Przepływ CO₂ utrzymywał się tam na poziomie 25,5 kg/h, a przepływ pary wodnej wynosił 9,6 kg/h. Jednak dwupunktowe dozowanie strumieni roztworu nasyconego L_{12} i L_{23} , ponad sekcje S09 i S08, o wiele bardziej niż w poprzednich testach, wpłynęło na skład fazy gazowej w teście M01.1. Ilość CO₂ w fazie gazowej na wlocie do sekcji S11 wynosiła 44,7 kg/h, a na wylocie z desorbera osiągnęła 46,1 kg/h. Należy zwrócić uwagę, że był to największy wzrost spośród wszystkich analizowanych testów. Największa też była różnica temperatury między punktami dozowania a strumieniami L_{12} i L_{23} . Wynosiła ona odpowiednio 9,9°C i 11,5°C. Zaowocowało to większą desorpcją CO₂ niż w przypadku testu pilotowego. W teście pilotowym T01 różnica temperatury strumieni L_{12} i L_{23} wynosiła odpowiednio 1,8°C i 7,5°C. W związku z tym, u wylotu z desorbera osiągnięto w tym teście niższą wartość $G_{31 CO_2}$ równą 40,3 kg/h.

Podobnie jak w poprzednich przypadkach bez integracji termicznej, w miejscu dozowania strumieni L_{12} i L_{23} odnotowano w teście M01.1 wyraźny wzrost ilości pary wodnej w fazie gazowej, który sięgnął poziomu 14,9 kg/h na wlocie gazu do sekcji S11. Jednak ze względu na dozowanie strumienia L_{31} i obniżenie temperatury w tej sekcji G_{H_2O} finalnie spadło do wartości 8,7 kg/h na wylocie z desorbera. Wartość ta była nieco wyższa od wyniku z testu pilotowego, w którym temperatura na szczycie była o 7,5°C wyższa. Analizując na rys. 7.20 relacje między strumieniami CO₂ i H₂O w M01.1 i T01, udział masowy pary wodnej na wylocie z desorbera jest w M01.1, zgodnie z oczekiwaniem, mniejszy. Jednak wobec większego masowego przepływu gazu z desorbera w teście M01.1 przepływ masowy pary wodnej także mógł okazać się większy niż w teście pilotowym.

Integracja termiczna



Rys. 7.19 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T01 i serii M01 – Konfiguracja S z roztworem MEA



Rys. 7.20 Profile masowe składników fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testu T01 i serii M01 – Konfiguracja S z roztworem MEA

Analizując wyniki testu M01.5 przedstawione na rys. 7.19 i rys. 7.20 można zaobserwować, że zastosowanie integracji termicznej w serii symulacyjnej M01 również wyraźnie wpłynęło na profile temperatury i stężenia w desorberze. Zgodnie z tendencją obserwowaną w seriach badawczych dotyczących roztworu AMP/Pz, w teście M01.5 (z uwzględnieniem rekuperatorów), wyższa była wartość temperatury w dolnej strefie desorbera (sekcje S01 – S04) niż w teście M01.1 bez HIS. Niższa zaś była temperatura w górnej strefie desorbera (sekcje S08 – S11). Doprowadziło to do wyraźniej mniejszej wartości G_{H_2O} dla testu M01.5 w górnych sekcjach S09 – S11. Jeśli chodzi o udział CO₂ w fazie gazowej, to w strefach oddziaływania rekuperatorów zauważono wyraźną tendencję wzrostową względem testu M01.1. Odmienne jednak od wcześniejszych testów z integracją termiczną, podczas testu M01.5 w strefie dozowania strumieni L_{12} i L_{23} , wystąpił wyraźny wzrost ilości H₂O i CO₂ w fazie gazowej. Wynika to z tego, że mimo oddania założonej ilości

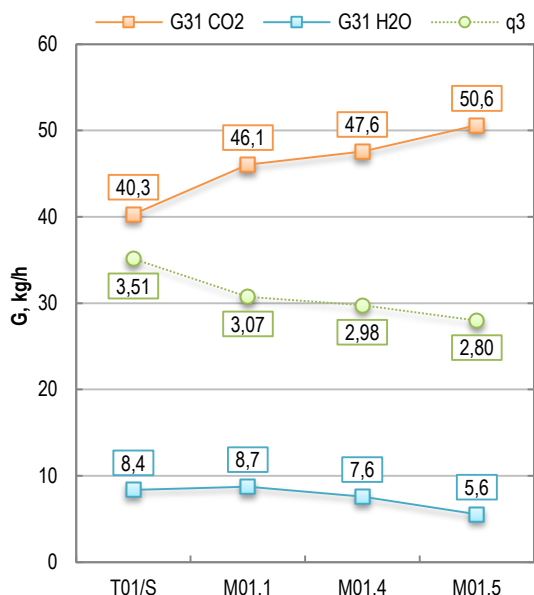
ciepła w rekuperatorach, oba te strumienie roztworu zregenerowanego miały na tyle wysoką temperaturę, że zdołały jeszcze podgrzać w wymiennikach krzyżowych roztwór nasycony do wyższej temperatury, niż ta panująca w punktach dozowania roztworu. Temperatura strumienia L_{12} była wyższa o $4,0^{\circ}\text{C}$, a strumienia L_{23} o $8,3^{\circ}\text{C}$ od temperatury w strefie dozowania. Nadmiar ciepła niesionego ze strumieniami L_{12} i L_{23} przyczynił się częściowo do desorpcji CO_2 i odparowania wody w obszarze dozowania roztworu. Taka sytuacja do tej pory miała miejsce jedynie w testach prowadzonych bez udziału rekuperatorów.

Dzięki uwzględnieniu HIS, w serii symulacyjnej M01 uzyskano o $4,5\text{ kg/h}$ większą wartość $G_{31\text{ CO}_2}$, przy obniżeniu $G_{31\text{ H}_2\text{O}}$ o $3,1\text{ kg/h}$. Wobec jednakowego w obu testach $Q_{\text{reg.3}}$ przyniosło to wyraźne obniżenie jednostkowego zapotrzebowania na ciepło do regeneracji roztworu (rys. 7.21). Jak można zaobserwować na rys. 7.22, dzięki wysokiej ilości CO_2 na wylocie z desorbera nastąpiło wyraźne obniżenie wartości q_{wym} w tej serii symulacyjnej w porównaniu do testu pilotowego. Nadal jednak q_{wym} było różne w porównywanych testach symulacyjnych. Ilość ciepła wymienianego poza desorberem w teście M01.1 była o $1/3$ mniejsza niż podczas testu M01.5 (rys. 7.22).

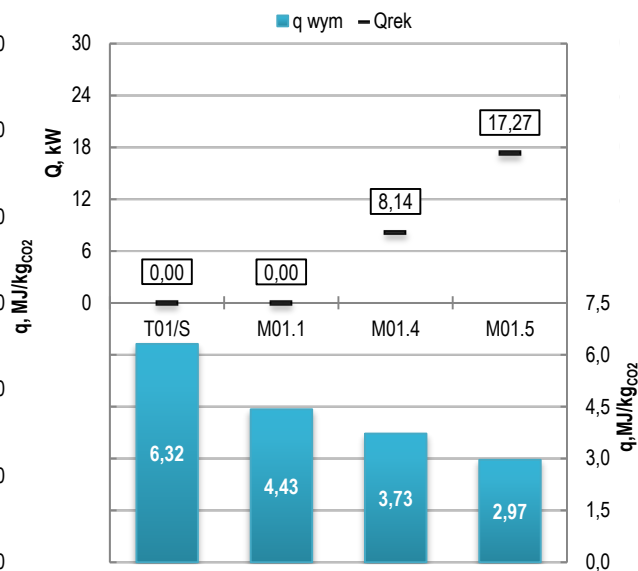
Częściowa integracja termiczna w konfiguracji S

Przeprowadzając test symulacyjny M01.4 uwzględniono jedynie rekuperator dolny, w którym ustalono strumień ciepła do przekazania, na poziomie $Q_{r-d} = 8,14\text{ kW}$, bazując na wartości z testu T02. Wyniki przedstawiono na rys. 7.19 i rys. 7.20 w postaci cieńszej linii przerywanej, w celu porównania z testami M01.1 i M01.5.

Wyniki tego testu były zgodne z obserwacjami dokonanymi podczas testów M11.4 i M15.4. Także w tym przypadku przebieg profilu temperatury i profili masy składników gazu miał w górnych sekcjach desorbera S08 – S11 charakter zbliżony do rezultatów z testu bez integracji termicznej. Natomiast w strefie oddziaływania rekuperatora dolnego, w sekcjach S04 i S06, profil przybrał charakter zbliżony do testu z HIS.



Rys. 7.21 Zestawienie podstawowych wyników z testu T01 i serii M01



Rys. 7.22 Zestawienie współczynników ciepła wymienianego poza desorberem i strumieni ciepła przekazanych w rekuperatorach podczas testu T01 i serii M01

Jak można jednak zaobserwować na rys. 7.21, bez uwzględnienia rekuperatora górnego wartości G_{CO_2} i $G_{\text{H}_2\text{O}}$ były bardziej zbliżone do tych z testu M01.1 (rys. 7.21). A zatem

w konfiguracji standardowej działanie rekuperatora górnego ma istotny wpływ na regenerację roztworu w procesie z integracją termiczną, podobnie tak jak miało to miejsce podczas serii M11, gdzie wykorzystywano roztwór AMP/Pz.

7.6. Podsumowanie badań symulacyjnych

Omówione w tym rozdziale wyniki symulacji potwierdziły rezultaty z badań pilotowych dotyczące korzystnego wpływu integracji termicznej na energochłonność procesu desorpcji CO₂. Wszystkie przeprowadzone serie symulacyjne z roztworem AMP/Pz wykazały redukcję współczynnika zużycia ciepła do regeneracji q_3 po uwzględnieniu HIS, i tak:

- w przypadku testów w konfiguracji S w ramach serii M11 redukcja ta wyniosła 11%, a w serii M12 12% (tab. 7.2),
- w przypadku testów w konfiguracji SF w ramach serii M15 redukcja ta wyniosła 4%, a w serii M16 6% (tab. 7.3).

W przypadku serii M12 i M16 zaobserwowano większy spadek zużycia ciepła w porównaniu do pozostałych serii przeprowadzonych w tych samych konfiguracjach. Wynikało to z mniejszego $Q_{str.Ch\Delta}$ w testach pilotowych, na których były oparte te serie. Większa ilość ciepła dostarczonego w wyparce desorbera była wówczas wykorzystana wewnątrz układu, dzięki czemu integracja termiczna przyniosła lepsze rezultaty. Przy okazji potwierdzono słuszność podjętych działań, opisanych w punkcie 5.6.6, gdy przy analizie badań pilotowych wprowadzono osłonę bilansową B4. Porównywanie wyników testów, w których różne były wartości $\Delta t_{L54-L11}$ oraz $\Delta t_{L43-L21}$, nie pozwoliłoby uzyskać w pełni miarodajnych wniosków.

Należy także zaznaczyć, że przeprowadzone badania pozwoliły potwierdzić obserwacje z badań pilotowych, dotyczące większego wpływu integracji termicznej w mniej zaawansowanych konfiguracjach procesowych. Zastosowanie HIS w konfiguracji S przyniosło istotnie lepsze rezultaty, co widać na przykładzie serii M11 i M12.

Wiele z dokonanych obserwacji znalazło potwierdzenie podczas analizy serii M01. Przeprowadzone badanie symulacyjne procesu wykorzystującego roztwór MEA w konfiguracji standardowej także wykazało korzystny wpływ integracji termicznej. Uzyskano wówczas redukcję współczynnika q_3 na poziomie 9% (tab. 7.4).

7.6.1. Wpływ ciepła właściwego na wyniki symulacji

Zaawansowana walidacja modelu w oparciu o dane eksperymentalne nie była możliwa, ze względu na rozbieżną wartość ciepła właściwego otrzymywaną w programie symulacyjnym, co szerzej przedstawiono w punkcie 7.2. Uznano jednak, że dokładne dopasowanie modelu nie było konieczne do potwierdzenia korzystnego wpływu integracji termicznej.

W przypadku roztworu AMP/Pz ważne było, że zależność $c_w = f(t)$ dla danego α miała charakter liniowy. A zatem fakt, że w pakiecie ProTreat wartość c_w była zawyżona równomiernie w rozważanym zakresie temperatury, można traktować jako symulację procesu wykorzystującego roztwór o nieco wyższym c_{wAN} , (o 3,5 – 4,5%). Dla roztworu MEA takie podejście było utrudnione ze względu na brak liniowej zależności $c_w = f(t)$ dla danego α , dlatego też analiza w tym przypadku była mniej obszerna.

Przedstawione rozbieżności dotyczące c_w ujawniły swój wpływ na przebieg profili temperatury w badaniach symulacyjnych. W przypadku serii M11 – M16, przeprowadzonych dla roztworu AMP/Pz, temperatura w części desorpcyjnej kolumny (sekcje S01 – S08) była

większa od temperatury zmierzonej w odpowiednich testach pilotowych (np. rys. 7.3 i rys. 7.11). Porównywalna sytuacja wystąpiła przy zestawieniu profili testów pilotowych prowadzonych z udziałem roztworów o różnej wartości c_{wAN} rys. 6.48. W przypadku roztworu o wyższym c_{wAN} wyższa była t_{sr} w części desorpcyjnej kolumny. Na podstawie tej obserwacji można wysnuć wniosek, że wyznaczone przez model *OGT Gas Treating* c_w było nieco zawyżone. Oznaczałoby to, że c_w o niższych wartościach (rys. 7.1), wyznaczone według procedury Steca z równania (5.4), było bardziej wiarygodne.

Podobnej obserwacji dokonano przy porównywaniu wyników testów z roztworem MEA. W tym jednak przypadku wyznaczone w symulacjach wartości t_{sr} desorbera były niższe, niż miało to miejsce w rzeczywistości (rys. 7.19). Jak można zaobserwować na rys. 7.2 wartości c_{wAN} wyznaczone w programie ProTreat w ogólnym przypadku znajdowały się poniżej wartości c_{wAN} wyznaczonych z modelu ciepła właściwego przyjętego w tej pracy. W związku z tym należałoby uznać, że w ProTreat problematyczna jest nie tylko nieliniowa zależność ciepła właściwego od temperatury, ale także zaniżone wartości c_{wAN} dla roztworu MEA. Wydaje się zatem, że zależność $c_w = f(t, a)$, opisana w punkcie 5.3.2 i oparta na danych Hilliarda, jest bardziej zbliżona do rzeczywistości.

W przypadku roztworu AMP/Pz rozbieżności w wartości c_{wAN} , a także inna relacja c_{wAN} do c_{wAGR} przyczyniły się do tego, że strumienie L_{12} i L_{23} miały w symulacjach ProTreat zazwyczaj wyższą temperaturę niż w badaniach pilotowych. Skutkiem tego większy był w symulacjach wzrost ilości CO_2 w fazie gazowej w górnych strefach desorbera. Należy wspomnieć, że zgodnie z równaniami (5.35) i (5.43), przy tej samej Q_{reg} wyższa wartość c_w , jaką model *OGT* podawał dla roztworu AMP/Pz, powodowała zwiększenie udziału Q_{og} względem Q_{des} . Powinno to wpłynąć na wyraźne zmniejszenie ilości zdesorbowanego CO_2 . Jednak w przypadku testu M11.1 obniżenie to najpewniej zostało w dużym stopniu skompensowane większym wzrostem CO_2 w fazie gazowej w punkcie dozowania, co sugeruje wyższą niż w teście T11 temperatura strumienia AN dozowanego do desorbera. Ostatecznie wartość $G_{31 CO_2}$ w teście M11.1 była tylko nieznacznie niższa od wyniku z testu T11 (rys. 7.4).

Pewnym potwierdzeniem powyższej obserwacji mogą być też wyniki porównania testów pilotowych i symulacyjnych przeprowadzonych dla konfiguracji SF. W teście M15.1 wartość G_{CO_2} w dolnej części S06, ze względu na wyższe c_{wAN} , była niższa niż podczas testu T15 (rys. 7.12). Co, jak wyżej wspomniano, było zgodne z zależnością opisaną równaniami (5.35) i (5.43). Tym razem jednak odnotowano znacznie większy wzrost G_{CO_2} w punkcie dozowania strumieni L_{12} i L_{23} niż podczas testu M11.1 Wynikało to z dużo wyższej temperatury dozowanego strumienia względem porównywanego testu T15. Rozbieżność ta była większa niż dla pary testów T11 i M11.1, co przyczyniło się do tego, że w omawianym tu teście symulacyjnym uzyskano istotnie większą ilość CO_2 w gazie wylotowym niż w rzeczywistości.

Warto zaznaczyć, że podczas badań symulacyjnych procesu z roztworem MEA także uzyskano znacznie zawyżoną wartość G_{CO_2} na wylocie z desorbera względem testu pilotowego, mimo że dotyczyły one konfiguracji standardowej. W tym przypadku efekt wzrostu G_{CO_2} na wylocie z desorbera, spowodowany dozowaniem strumienia AN o dużo wyższej niż podczas eksperymentu temperaturze, został wzmocniony z powodu zaniżonej wartości c_{wAN} . Odwrotnie niż dla roztworu AMP/Pz, niższa wartość ciepła właściwego zgodnie z zależnością opisaną równaniami (5.35) i (5.43), powodowała zmniejszenie udziału Q_{og} , wskutek czego ilość CO_2 w fazie gazowej była dodatkowo zawyżona w stosunku do testu T01.

Należy podkreślić, że w każdej serii symulacyjnej, niezależnie od rozbieżności w wyznaczonej w modelu *OGT* wartości c_w , zastosowanie integracji termicznej przyniosło obniżenie energochłonności procesu.

7.6.2. Wpływu integracji termicznej na pracę układu desorpcji

Stopniowe zwiększanie udziału integracji termicznej w seriach symulacyjnych M12 i M16 pozwoliło na określenie ogólnego charakteru zmian zachodzących w procesie w wyniku oddziaływania strumienia ciepła przekazywanego w rekuperatorach. Część z tych zjawisk obserwowano jeszcze na etapie badań pilotowych, jednak pozostałe były możliwe do identyfikacji dopiero po analizie profili masy składników fazy gazowej. Przedstawione poniżej wnioski zostały wyciągnięte z analizy wyników dotyczących badań z roztworem AMP/Pz. Warto jednak podkreślić, że są one także właściwe dla procesu z roztworem MEA, mimo że seria M01 została przedstawiona jedynie poglądowo.

Podsumowując zebrany materiał badań symulacyjnych, można stwierdzić, że wzrost Q_{rek} powodował:

- wzrost temperatury w dolnej strefie desorbera, w konfiguracji S w sekcjach S01 – S06, zaś w konfiguracji SF w sekcjach S01 – S04;
- spadek ilości CO₂ w fazie gazowej opuszczającej wyparkę desorbera ($G_{S02\ CO_2}$);
- wzrost ilości H₂O w fazie gazowej opuszczającej wyparkę desorbera ($G_{S02\ H_2O}$);
- wzrost temperatury roztworu zregenerowanego opuszczającego desorber (t_{L41});
- wzrost ilości CO₂ w fazie gazowej opuszczającej strefy rekuperacji desorbera ($G_{S09\ CO_2}$), co z kolei skutkowało wzrostem ilości CO₂ w gazie opuszczającym desorber ($G_{31\ CO_2}$), a zatem zgodnie z równaniem (5.41) spadkiem współczynnika q_{par} oraz według zależności z równania (5.43) spadkiem współczynnika q_{og} ;
- spadek stopnia karbonizacji roztworu opuszczającego strefę rekuperacji w desorberze α_{S02} , a co za tym idzie, spadek karbonizacji roztworu opuszczającego desorber α_{L41} ;
- spadek temperatury strumieni roztworu zregenerowanego, opuszczającego rekuperatory t_{L42} i t_{L52} , czego skutkiem z kolei był:
 - mniejszy strumień ciepła przekazany do roztworu nasyconego w wymiennikach krzyżowych Q_{wym} ;
 - spadek temperatury strumieni roztworu nasyconego t_{L12} i t_{L23} , dozowanych do sekcji S09 – S11 desorbera;
 - spadek temperatury w górnej części desorbera, powyżej sekcji S06 (w konfiguracji SF powyżej S04) i na wylocie z desorbera t_{G31} ;
 - pogorszenie lub brak warunków do gwałtownej desorpcji CO₂ i odparowania wody z roztworu w miejscu dozowania strumieni roztworu nasyconego do desorbera;
 - spadek ilości pary wodnej w fazie gazowej w górnej strefie desorbera (sekcja S11) i na wylocie z desorbera $G_{31\ H_2O}$, co prowadziło do obniżenia współczynnika q_{par} zgodnie z równaniem (5.41).

W przypadku procesu w konfiguracji SF, gdzie t_{L52} jest zazwyczaj dużo niższa, zjawiska wymienione w ostatnim punkcie miały istotnie mniejszy wymiar niż w konfiguracji S.

Ze względu na wspomniane rozbieżności w określaniu c_w w przypadku testów symulacyjnych nie podawano wartości współczynników q_{par} , q_{og} i q_{des} . Jednak analiza wyników obliczeń symulacyjnych potwierdziła, że zastosowanie integracji termicznej ma korzystny wpływ na parametry decydujące o wartości tych współczynników, prowadząc do obniżenia całkowitego współczynnika zużycia ciepła do regeneracji roztworu. Potwierdza to tezę pracy o korzystnym wpływie integracji termicznej na energochłonność procesu usuwania CO₂ ze spalin kotłowych.

Na podstawie wyników testów M11.4 i M15.4 wykazano, że nie zawsze jest konieczne stosowanie integracji termicznej na całej wysokości wypełnienia. W serii M15 dotyczącej

konfiguracji SF dla roztworu AMP/Pz intensywność wymiany ciepła w rekuperatorze dolnym była na tyle duża, że zastosowanie rekuperatora górnego nie przyniosło już istotnego obniżenia wartości q_3 (rys. 7.13). Natomiast podczas serii M11, dotyczącej konfiguracji S, zastosowanie rekuperatora górnego odpowiadało za uzyskanie około połowy całkowitego obniżenia wartości q_3 (rys. 7.5).

W badaniach symulacyjnych potwierdzono, że zastosowanie HIS wyraźnie wpływa na obniżenie strumienia ciepła wymienionego poza desorberem. Wartość q_{wym} dla testów symulacyjnych w konfiguracji S obniżyła się o 31 – 32% wskutek uwzględnienia HIS, co było bliskie wartości uzyskanej w badaniach pilotowych, wynoszącej około 33%. W przypadku badań symulacyjnych w konfiguracji SF uzyskano jeszcze większe obniżenie q_{wym} po uwzględnieniu HIS, sięgające 45 – 48%. Była to wartość większa niż w odpowiednich badaniach pilotowych, co wynikało jednak z wyższej wartości G_{31CO_2} uzyskanej podczas symulacji.

Dodatkową korzyścią z zastosowania HIS może być brak lub znaczne ograniczenie występowania zjawiska gwałtownej desorpcji CO_2 i odparowania wody w punkcie dozowania roztworu do desorbera. Jak podawali Kohl i Nielsen [42], dla procesu w konfiguracji klasycznej zjawisko to może się przyczynić do pienienia roztworu i porywania kropeł aminy. W związku z tym zastosowanie HIS w instalacji przemysłowej może przynieść korzyści w postaci niższej sekcji mycia kondensatem, występującej nad punktem dozowania roztworu. Zwłaszcza że samo ograniczenie zawartości pary wodnej (która może być nośnikiem związków aminowych) w mieszaninie parowo–gazowej opuszczającej desorber, zmniejsza ryzyko strat aminy [116]. Wpływu HIS na skład zanieczyszczeń w pozyskanym strumieniu gazu nie badano jednak w Instalacji Pilotowej ze względu na brak dostatecznie czułych urządzeń.

Wykazano także, że zastosowanie integracji termicznej obniża ilość G_{31H_2O} , co pośrednio przynosi korzyść w postaci mniejszego zapotrzebowania na wodę chłodzącą oraz mniejszych gabarytów separatora kondensatu. Przy czym, analiza profili masowych serii M12 i M16, wykazała, że udział pary wodnej w fazie gazowej w procesie jest znacznie mniejszy w konfiguracji SF niż w konfiguracji S. Zatem oddziaływanie integracji termicznej na ilość pary wodnej, a pośrednio na q_{par} , jest mniejsze dla bardziej zaawansowanej konfiguracji. Podobnej obserwacji dokonano podczas badań pilotowych.

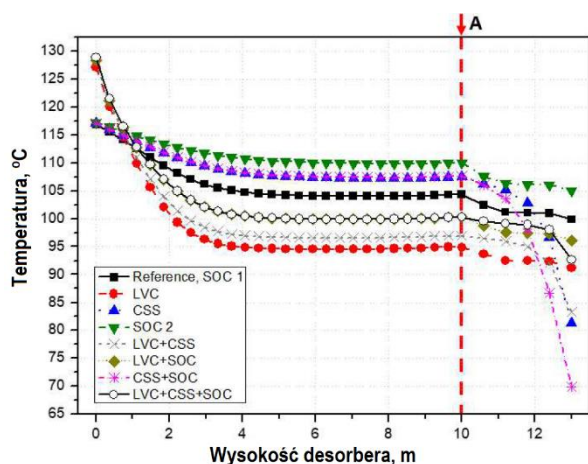
Na przykładzie serii M12 i M16 wykazano ponadto, że przy stosunkowo niskiej temperaturze na szczycie desorbera, zwiększanie udziału integracji termicznej przynosi coraz mniejszy efekt. Wynika to ze zwiększania się udziału wtórnej absorpcji w górnej sekcji desorbera, która niweluje efekt wzrostu G_{CO_2} w sekcjach oddziaływania rekuperatorów.

7.6.3. Porównanie wyników z danymi literaturowymi

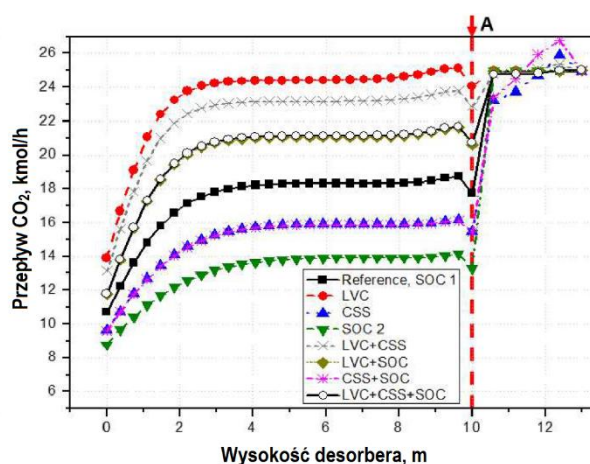
Rozpoczynając prace symulacyjne nie spodziewano się idealnego odwzorowania profili temperatury uzyskanych z badań pilotowych. Nie było to możliwe choćby z racji tego, że straty ciepła w badaniach pilotowych występowały stopniowo wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera oraz w innych elementach instalacji. W niniejszej analizie zastosowano uproszczenie w postaci obniżenia wartości ciepła kierowanego do wyparki desorbera o wielkość strat ciepła wyznaczoną w całej instalacji. Podobne podejście do symulacji pracy desorbera obserwowano w dostępnej literaturze, gdzie różnice między wynikami symulacji a badaniami eksperymentalnymi były na zbliżonym poziomie.

Interesującej analizy dokonano w pracy autorstwa Oh i in. [188], gdzie zestawiono wyniki symulacji dla kilku konfiguracji procesowych wykorzystujących roztwór MEA 30% jako absorbent. Przy czym niestety żadna z nich nie dotyczyła integracji termicznej desorbera. Symulacje prowadzono za pomocą programu Aspen Plus v8.8. Dokonano także walidacji

modelu na bazie wyników z badań pilotowych, w których prowadzono proces według konfiguracji klasycznej przy przepływie spalin wynoszącym około 5000 m³/h. Otrzymane w modelu wartości temperatury w desorberze były zaniżone względem danych eksperymentalnych, średnio o 1,5%.



Rys. 7.23 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla różnych konfiguracji procesowych w pracy Oh i in. [188]



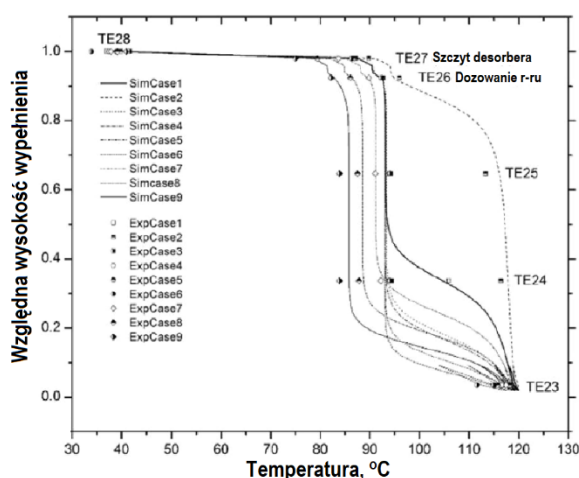
Rys. 7.24 Profil ilości CO₂ w fazie gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla różnych konfiguracji procesowych w pracy Oh i in. [188]

Przedstawione w przytoczonej pracy profile temperatury i masy wykazują sporo cech wspólnych z wynikami prezentowanymi w niniejszym opracowaniu, mimo nieco różnych warunków prowadzenia procesu ($p_{des} = 1,87 \text{ bar}_{(abs)}$). Na rys. 7.23 przedstawiono profile temperatury dla kilku wariantów procesowych z pracy Oh i in. Na uwagę zasługuje oznaczony kolorem niebieskim wariant CSS (ang. *Cold Solvent Split*), który dotyczy konfiguracji standardowej z układem podawania zimnego strumienia na szczyt desorbera. Przypadek ten był najbardziej zbliżony do konfiguracji zastosowanej podczas testu pilotowego T11 i opracowanego na jego bazie testu symulacyjnego M11.1 (rys. 7.3). Ze względu na m.in. wyższe ciśnienie (wzrost temperatury wrzenia roztworu), średnia temperatura desorbera w pracy Oha i in. była co prawda wyższa, natomiast można zauważyć spadek temperatury w dolnych strefach desorbera i stabilizację jej wartości w środkowej części. Powyżej, zaznaczonego czerwoną linią, punktu dozowania roztworu nasyconego obserwowany był wyraźny spadek temperatury. Profil temperatury u Oha i in. w podobny sposób jak w niniejszej pracy znalazł swoje odzwierciedlenie w profilu G'_{CO_2} (rys. 7.24). W dolnej części desorbera ilość desorbowanego CO₂ stopniowo rosła, by następnie ustabilizować się w środkowej części kolumny. Po osiągnięciu punktu dozowania roztworu nasyconego następował gwałtowny wzrost ilości CO₂ w fazie gazowej. Wspólne cechy obu porównywanych symulacji obejmują również odwzorowanie drobnego spadku G'_{CO_2} (ostatni punkt danych z pracy Oha i in.), w pobliżu wylotu gazu z desorbera, wynikającego z dozowania zimnego roztworu i wtórnej absorpcji CO₂, co przedstawiono również dla testu M11.1 na rys. 7.4.

Na uwagę zasługuje także przeglądowa praca przedstawiona przez Garcie i in. [189], w której dokonano porównania kilku prac dotyczących modelowania procesu wychwytu CO₂ w konfiguracji standardowej z roztworem MEA 30%. Zakres analizy obejmował rezultaty przedstawione przez Tobiesena i in. [185], Notza i in. [177], Enaasena i in. [190] oraz Pinto i in. [184]. Przywołane badania zostały zweryfikowane na podstawie danych z własnych stanowisk badawczych o skali podobnej do Instalacji Pilotowej. Należy podkreślić, że zaprezentowane w tych pozycjach literaturowych profile temperatury desorbera wykazywały podobny przebieg i charakter do wyników z testów symulacyjnych dla konfiguracji standardowej, przedstawionych w seriach M11, M12 i M01. Co ciekawe, wspólną obserwacją w tych pracach

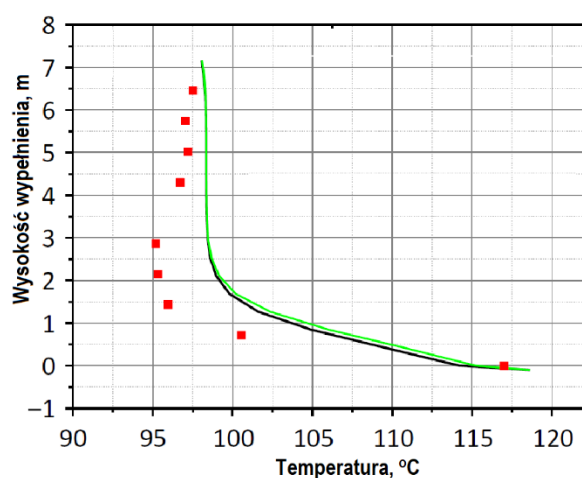
były wyższe wartości temperatury desorbera wyznaczone podczas symulacji, niż wynikało to z rezultatów badań eksperymentalnych.

W przypadku modelu opracowanego przez Garcie i in., który został zweryfikowany na podstawie wyników 78 testów pilotowych, średni błąd względny wyznaczania ilości wydzielonego CO₂ wynosił 9,2%. W przypadku temperatury roztworu zdesorbowanego, opuszczającego wyparkę desorbera, błąd ten był równy 3,3%. W podsumowaniu pracy uznano to za bardzo dobrą zgodność wyników modelowych i eksperymentalnych. W przypadku niniejszej pracy dla testów symulacyjnych z roztworem AMP/Pz błędy te określono na poziomie odpowiednio 1,3% i 4,1% dla serii M11, oraz 1,2% i 3,9% dla serii M12. W kontekście przywołanych danych literaturowych uznano to za bardzo dobry wynik, zważywszy na problemy omówione w punkcie 7.2. Zgodnie z przypuszczeniami, dla testów z serii M01 z roztworem MEA, błąd względny wyznaczenia $G_{31\text{CO}_2}$ był większy i wynosił 14,3%, natomiast dla t_{L41} uzyskano niższą wartość błędu wynoszącą 1,2%.



Rys. 7.25 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów pilotowych i symulacyjnych w pracy Junga i in. [191]

(linia – wynik symulacji, punkty – wynik pomiaru pilotowego)



Rys. 7.26 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla testów pilotowych i symulacyjnych w pracy Li i in. [106]

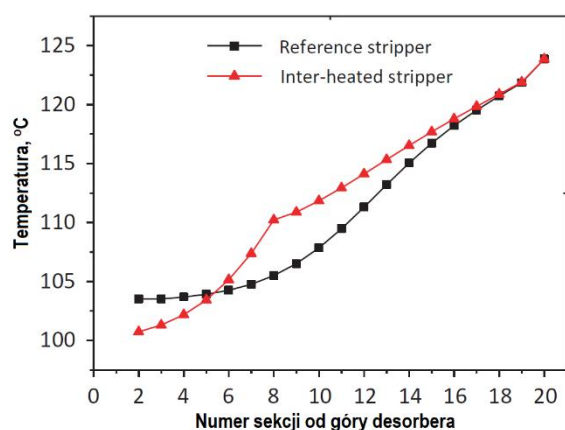
(linia czarna – model cieczy, linia zielona – model gazu, punkty – wynik pomiaru pilotowego)

Ciekawa praca zaprezentowana przez Junga i in. [191] obejmuje walidację modelu desorbera na podstawie danych eksperymentalnych z instalacji badawczej z roztworem MEA, gdzie oczyszczano około 350 m³/h spalin. Porównanie uzyskanych w tej pracy wyników symulacji, wykonanych za pomocą programu Aspen Plus v7.3, oraz danych eksperymentalnych przedstawiono na rys. 7.25. Zestawienie to zawiera kilka przypadków realizowanych w konfiguracji klasycznej, w których zmieniano obciążenie mocy wyparki, napływ roztworu do desorbera oraz inne parametry. W zdecydowanej większości przypadków przebieg profili temperatury z badań symulacyjnych i pilotowych miał charakter podobny do wyników prezentowanych w niniejszej pracy dla testów T01 i T11 wraz z odpowiednimi seriami symulacyjnymi. Największa różnica, w odniesieniu do wyników niniejszej pracy, dotyczy temperatury w górnej części desorbera. Wynika to z tego, że w przypadku punktu pomiarowego „TE28” na rys. 7.25 Jung i in. podali temperaturę gazu wylotowego za separatorem. Gaz wylotowy był wówczas chłodzony do 40°C w każdym rozpatrywanym przypadku. W pracy Junga i in. podano, że dla temperatury w desorberze średni błąd względny dopasowania modelu do danych doświadczalnych wynosił 1,0 – 3,0°C. Jednocześnie, jak można zaobserwować na rys. 7.25, wyniki symulacji były zazwyczaj zawyżone względem wyników eksperymentalnych.

Nie odnaleziono prac analizujących w sposób szczegółowy wpływ wbudowanych w desorber rekuperatorów ciepła na proces desorpcji. Natomiast wśród badań wpływu ogrzewania międzystopniowego desorbera SI (ang. *Stripper Interheating*), według schematu przedstawionego na rys. 3.13, na uwagę zasługuje przywołana wcześniej analiza Li i in. [106].

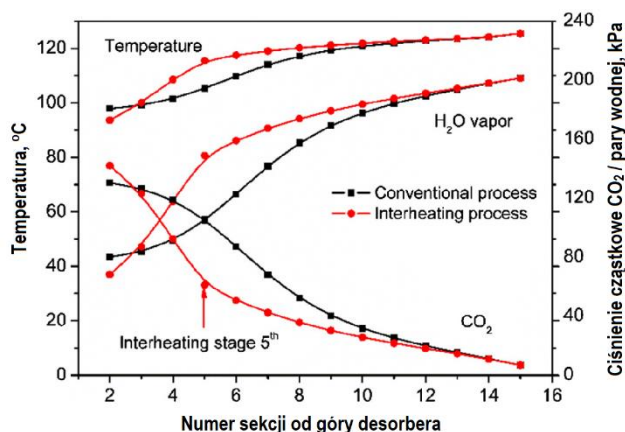
Model klasycznego procesu wychwytu został tam zweryfikowany na przykładzie danych pilotowych. Doświadczalny i obliczeniowy profil temperatury z pracy Li i in. przedstawiono na rys. 7.26. W wyniku symulacji wykonanej za pomocą programu Aspen Plus v7.3, Li i in. uzyskali wyższą temperaturę niż w przypadku eksperymentalnym. W środkowej części desorbera różnica sięgała nawet do 4,0°C. Autorzy pracy tłumaczyli spadek temperatury w środkowej części desorbera, występowaniem strat ciepła podczas badań pilotowych. Podobne zjawisko odnotowano w badaniach na Instalacji Pilotowej. Spadek temperatury, wywołany stratami ciepła, można było najlepiej zaobserwować na wykresach profili temperatury podczas testów bez integracji termicznej T01 i T11.

Li i in., po zoptymalizowaniu swojego procesu, sprawdzili efekt zastosowania wariantu SI. Wyniki ich symulacji w postaci profili temperatury, porównane do przypadku klasycznego, przedstawiono na rys. 7.27. Jak można zaobserwować na tym rysunku, ogrzewanie międzystopniowe desorbera działa na proces w sposób zbliżony do omawianej w niniejszej pracy integracji termicznej desorbera (HIS). Dozowanie roztworu podgrzanego w zewnętrznym wymienniku ciepła do ósmej sekcji od góry, powodowało wzrost temperatury w sekcjach od 6 do 16. Natomiast dozowany na szczyt aparatu (sekcja nr 2) świeży strumień roztworu nasyconego niósł ze sobą już mniejszy strumień ciepła i bardziej obniżał temperaturę gazu wylotowego niż w przypadku klasycznym.



Rys. 7.27 Profile temperatury wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla konfiguracji klasycznej oraz konfiguracji z ogrzewaniem międzystopniowym, w pracy Li i in. [106]

(czerwony - przypadek z ogrzewaniem międzystopniowym, czarny - przypadek klasyczny)



Rys. 7.28 Profile temperatury oraz prężności par składników fazy gazowej wzdłuż wysokości wypełnienia desorbera dla konfiguracji klasycznej oraz konfiguracji z ogrzewaniem międzystopniowym, w pracy Zhao i in. [105]

(czerwony - przypadek z ogrzewaniem międzystopniowym, czarny - przypadek klasyczny)

Podobnej analizy dokonano w omawianej wcześniej pracy Zhao i in. [105]. Badania symulacyjne prowadzono tam przy wykorzystaniu programu Aspen Plus dla procesu z roztworem MDEA/Pz. Tym razem ogrzewanie międzystopniowe realizowane było w piątej sekcji od góry i spowodowało wzrost temperatury w sekcjach od 3 do 9 oraz spadek na szczycie desorbera (rys. 7.28). Autorzy tej pracy zaprezentowali także profile ciśnienia cząstkowego składników fazy gazowej wzdłuż wypełnienia. Pozwoliło to na uzyskanie obrazu ilościowych zmian składu fazy gazowej i potwierdzenie najważniejszych wniosków dokonanych przy analizie wyników uzyskanych w niniejszej pracy. Dla przypadku z SI, w punkcie dozowania podgrzanego strumienia (w sekcji 5), ze wzrostem temperatury wzrósł

udział pary wodnej. Jednak u wylotu z desorbera sytuacja się odwróciła i wartość p_{H_2O} była mniejsza, a p_{CO_2} większa niż w przypadku klasycznym. Mimo innego podejścia do integracji termicznej, w niniejszej pracy dokonano analogicznych obserwacji.

Analizując profile temperatury z badań symulacyjnych prezentowanych w niniejszej pracy i dostępnej literaturze można zaobserwować, że dla testów w konfiguracji klasycznej temperatura desorbera w części z wypełnieniem osiąga dość szybko stałą wartość [185,188–191]. Wynika to ze zbyt idealistycznego podejścia procedur symulacyjnych w stosowanym oprogramowaniu. Część programów, w tym ProTreat, umożliwia zastosowanie szeregu współczynników korygujących działanie aparatów kolumnowych, dzięki którym możliwe jest dopasowanie lub przybliżenie wyników modelu do danych eksperymentalnych. Pozwala to na zmianę warunków osiągania równowagi wzdłuż wypełnienia. W takiej sytuacji profil, na przykład temperatury, jest bardziej nachylony lub moment przejścia obejmuje większy fragment wypełnienia [105,106]. W niniejszej analizie, w celu zachowania uniwersalności opracowanego modelu, nie dobierano współczynników korygujących. Uznano, że mogłoby to zakłócić także sposób określenia wpływu HIS na proces w różnych konfiguracjach.

Przedstawione wyżej modele literaturowe zostały opracowane na podstawie danych dotyczących procesu realizowanego w konfiguracji klasycznej, a następnie wykorzystane do testowania różnych rozwiązań konfiguracyjnych. Natomiast w niniejszej pracy badania symulacyjne oparto na danych pilotowych uzyskanych zarówno w procesie klasycznym, jak i w konfiguracji z integracją termiczną.

Podsumowując wyniki prac symulacyjnych, należy podkreślić, że mimo omówionych problemów w wyznaczaniu c_w , otrzymane w niniejszej pracy wyniki nie odstają w dużym stopniu od rezultatów przedstawionych w literaturze. Uzupełnienie modelu o sekcję absorpcji może posłużyć do uzyskania narzędzia do całościowego modelowania układów usuwania CO_2 z mieszanin gazowych, w zaawansowanych konfiguracjach.

8. Analiza kosztowa wprowadzenia integracji termicznej

W celu wykazania ewentualnych korzyści z praktycznego zastosowania integracji termicznej desorbera, omawianej w niniejszej pracy, przeanalizowano jej wpływ na koszty wychwytu CO₂ w instalacji zaplanowanej do współpracy z istniejącym blokiem węglowym. Uproszczona analiza polegała na porównaniu szacunkowych kosztów wybudowania i eksploatacji przemysłowego obiektu wykonanego w konfiguracji zawierającej klasyczny układ desorpcji – „Wariant A” oraz obiektu zawierającego zmodyfikowany układ desorpcji, uzupełniony o integrację termiczną w postaci wbudowanych w desorber wymienników ciepła – „Wariant B”. Porównanie zostało przeprowadzone z wykorzystaniem wyników badań pilotowych usuwania CO₂ w konfiguracji standardowej z roztworem MEA 30%, na podstawie testów T01 – T02 omówionych w punkcie 6.2.1.

8.1. Przykładowa instalacja wychwytu CO₂

Wyliczenia kosztowe przeprowadzono na przykładzie danych literaturowych. Jako obiekt odniesienia przyjęto przypadek nr 4 (Case 4) z raportu pt.: „Carbon Dioxide Capture from Existing Coal-Fired Power Plants”, opublikowanego przez Narodowe Laboratorium Technologii Energetycznych (NETL) w USA w roku 2007 [46]. Opracowanie to zawiera szczegółowe analizy kilku wariantów budowy instalacji wychwytu CO₂ (ang. CCP – *Carbon Capture Plant*) przy istniejącym bloku węglowym nr 5 w Elektrowni Conesville w USA (tab. 8.1). Dodatkową motywacją do przyjęcia tego przypadku referencyjnego był fakt, iż rozpatrywano tam proces wychwytu z wykorzystaniem roztworu MEA 30%. Co więcej, autorzy wzorowali się częściowo na doświadczeniach pracującej od 1990 roku instalacji aminowej, według technologii firmy ABB Lummus Global, wybudowanej dla AES Corporation, produkującej 7,5 Mg_{CO₂}/h o czystości spożywczej, co w dużym stopniu uwiarygadnia prezentowane w raporcie dane.

Przywołane opracowanie posiada wskaźniki kosztowe aktualne na rok 2006, mimo to zdecydowano się wykorzystać zawarte w niej bogate dane techniczne i finansowe. Tak szczegółowe informacje z nowo powstałych komercyjnych obiektów nie zostały ujawnione na etapie realizacji niniejszej pracy. Ponadto, podstawowym celem niniejszego opracowania nie jest szczegółowe oszacowanie kosztów budowy tego typu instalacji dla bieżących warunków, a jedynie wskazanie wzajemnych relacji między podstawowym i zaawansowanym układem desorpcji.

8.2. Założenia do analizy kosztowej

W celu zbliżenia analizy kosztowej do bieżących warunków, przy szacowaniu nakładów inwestycyjnych oraz dla określenia kosztów eksploatacyjnych przyjęto następujące założenia:

- sprawność usuwania CO₂ za pomocą układu CCP ustalono na poziomie 90%;
- regenerację roztworu prowadzono w desorberze, którego wyparka jest zasilana parą wodną ($t = 134^{\circ}\text{C}$; $p = 3,2 \text{ bar}_{(\text{abs})}$) pochodzącą z upustu turbiny;
- układ procesowy obejmuje węzeł sprężania wychwyconego ditlenku węgla do ciśnienia $13,9 \text{ MPa}_{(\text{abs})}$ i skraplania przy zastosowaniu układu chłodzenia propanem;
- układ procesowy nie obejmuje węzła odsiarczania spalin oraz transportu wychwyconego CO₂;
- roczny czas pracy instalacji ustalono na 8000 godzin, a okres amortyzacji na 20 lat;

- wyniki analizy podano w przeliczeniu na walutę krajową po kursie średnim NBP z dnia 01.06.2021 w wysokości 1USD = 3,6590 PLN [192];
- cenę energii elektrycznej dla urządzeń pomocniczych przyjęto jako cenę sprzedaży energii przez jednostkę wytwórczą na poziomie 252,69 PLN/MWh [193], ponieważ zwiększenie potrzeb własnych obiektu wpływa na obniżenie przychodów ze sprzedaży;
- cenę pary wodnej do regeneracji absorbentu, równą 13,95 PLN/GJ, wyliczono na podstawie cen sprzedaży energii elektrycznej oraz spadku mocy bloku wynikającego ze spożytkowania ciepła pary wodnej na cele układu desorpcji;
- ubytek wody chłodzącej w chłodni kominowej określono na poziomie 3% obiegu, a jej cenę przyjęto jako 0,60 PLN/m³ [194];
- przyjęto cenę uprawnień do emisji CO₂ wynosząca 52,91 EUR/Mg_{CO2} z dnia 1.06.2021 [5], po kursie średnim NBP w wysokości 1EUR = 4,4749 PLN [192];
- nakłady inwestycyjne na majątek trwałe prezentowane są dla roku bazowego 2006 z uwzględnieniem wzrostu cen w okresie do końca roku 2020 wg indeksu CEPCI;
- koszty kolumn sorpcyjnych obejmują wypełnienie;
- nie uwzględniono kosztów rozruchu instalacji;
- nakłady inwestycyjne finansowane są w całości z kapitału własnego.

Pozostałe dane dotyczące bloku węglowego oraz układu CCP zestawiono w tab. 8.1.

Tab. 8.1 Podstawowe dane rozpatrywanego bloku węglowego oraz referencyjnej instalacji wychwytu CO₂

Lp.	Pozycja	Wartość
1	2	3
<u>Blok węglowy nr 5</u>		
1.	Energia chemiczna wprowadzanego paliwa / Całkowita moc elektryczna	1 239,1 MWh / 433,8 MW
2.	Emitowane spaliny	1 993,5 Mg/h
3.	Zawartość CO ₂ w spalinach	392,8 Mg/h (12,80 %obj.)
<u>CCP - Instalacja wychwytu CO₂</u>		
4.	Całkowita moc elektryczna bloku z CCP	392,1 MW
5.	Spaliny kierowane do oczyszczenia	33% całości strumienia
6.	Para wodna z upustu turbiny do regeneracji CO ₂ w wyparce	182,9 Mg/h (425,1 GJ/h)
7.	Stopień karbonizacji r-ru nasyconego / r-ru zregenerowanego	0,49 / 0,19 mol _{CO2} /mol _A
8.	Strumień wychwyconego CO ₂	117,9 Mg/h
9.	Moc elektryczna urządzeń pomocniczych	18,3 MW
10.	Temperatura r-ru do desorbera / Temperatura r-ru z desorbera	96,1/119,5°C
11.	Obieg wody chłodzącej (27°C /43°C)	5 222 m ³ /h

8.3. Metodologia szacowania nakładów inwestycyjnych

Algorytm szacowania nakładów inwestycyjnych przyjęto zgodnie z metodologią stosowaną w IChPW [194], która została opracowana z uwzględnieniem metody wykładniczej, metody indeksów wzrostu cen oraz metody czynnikowej szacowania nakładów. Procedura ta została sprawdzona w wielu przeprowadzonych pracach komercyjnych i badawczych [36,98,195].

Metoda wykładnicza

Podstawą przy zastosowaniu metody wykładniczej jest znajomość nakładów inwestycyjnych dla określonej skali realizacyjnej wybranej technologii. W celu określenia nakładów dla instalacji o innej skali stosuje się następującą funkcję:

$$C_B = C_A \left(\frac{S_B}{S_A} \right)^f \quad (8.1)$$

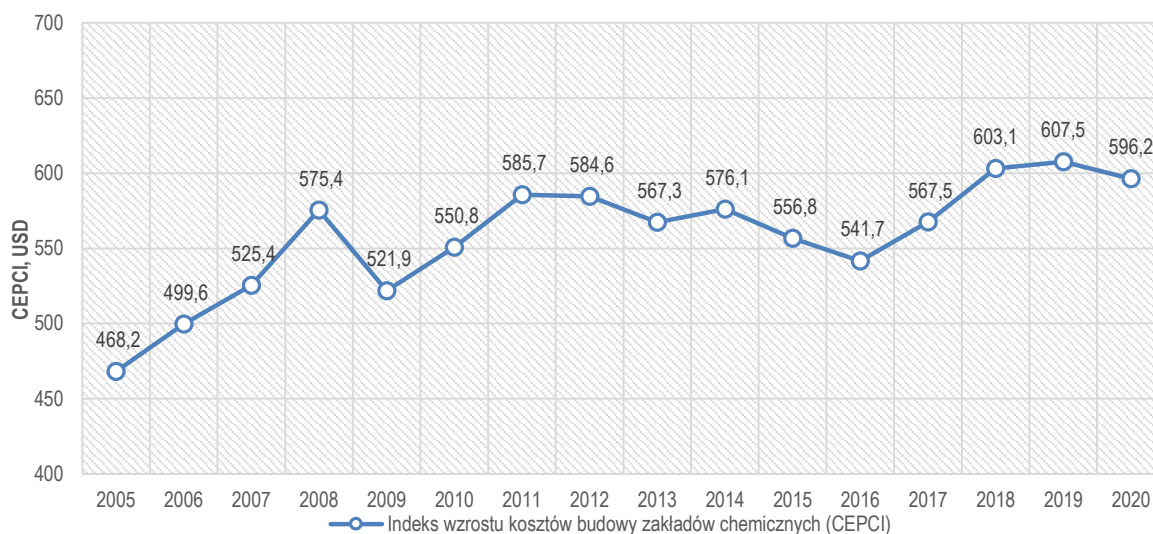
gdzie:

- C_A – bazowe nakłady inwestycyjne składnika instalacji,
- C_B – wyznaczane nakłady inwestycyjne składnika instalacji,
- S_A – parametr skali bazowego składnika instalacji,
- S_B – parametr skali wyznaczanego składnika instalacji,
- f – wykładnik skalujący.

Z praktycznych doświadczeń wynika, że wykładnik skalujący f przyjmuje wartości z zakresu 0,5 – 1,0 w zależności od typu aparatu lub operacji jednostkowej. W niniejszej pracy wskaźniki oraz nakłady bazowe dla poszczególnych składników procesu ustalono na podstawie przeanalizowanych obiektów CCP zawartych w raporcie referencyjnym [46].

Analizowane w wariantach A i B przypadki są tej samej skali, co do całkowitej wydajności przetwarzanych spalin i wychwyconego CO₂, jednak ze względu na wprowadzenie układu HIS do standardowego układu desorpcji, część procesów jednostkowych uległa zmianie. Wpłynęło to na zmianę skali niektórych aparatów, a zatem wymagało przeskalowania nakładów za pomocą metody wykładniczej. Dla nakładów na składniki, które nie uległy zmianie, przyjęto wartość jak dla przypadku bazowego. Zestawienie wyników analizy metodą wykładniczą zawiera tab. 8.3 w poz. od 1 do 16.

Metoda indeksów wzrostu cen



Rys. 8.1 Indeksy wzrostu kosztów budowy zakładów chemicznych – CEPCI

Kolejnym etapem wyznaczenia nakładów inwestycyjnych danego składnika instalacji, było przeliczenie ich wysokości z roku bazowego na ustalony rok realizacji inwestycji. Zastosowano metodę indeksów wzrostu cen charakteryzującą się równaniem:

$$C^{R2} = C^{R1} \left(\frac{I^{R2}}{I^{R1}} \right) \quad (8.2)$$

gdzie:

- C^{R1} – nakłady inwestycyjne w roku bazowym,
- C^{R2} – nakłady inwestycyjne w roku realizacji inwestycji,

- I^{R1} – wartość indeksu CEPCI w roku bazowym,
 I^{R2} – wartość indeksu CEPCI w roku realizacji inwestycji.

Dla procesów rozważanych w niniejszej pracy rekomendowane są powszechnie stosowane indeksy wzrostu cen takie jak: indeks wzrostu cen dostaw aparatów i urządzeń - M&S (Marshall & Swift Equipment Cost Index) oraz indeks wzrostu kosztów budowy zakładów chemicznych - CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index) publikowane w miesięczniku Chemical Engineering [196]. Ze względu na dostępność oraz ciągłość danych, w tym badaniu przyjęto CEPCI, a na rys. 8.1 przedstawiono średnioroczne wartości tego indeksu w okresie ostatnich kilkunastu lat.

Metoda czynnikowa

W dalszej części analizy wykorzystano metodę czynnikową, bazującą na ustalonych kosztach zakupów głównych składników wyposażenia instalacji (dostawy maszyn, aparatów i urządzeń) – TE (ang. *Total Equipment*). Następnie, w celu określenia szacunkowych, całkowitych nakładów inwestycyjnych na instalację – TIC (ang. *Total Investment Cost*), do TE dodano koszty związane ze składnikami pośrednimi, zależnymi od TE, stosując współczynniki kosztów pośrednich. Współczynniki te przyjmują zwykle wartości w przedziale od 5 do 50%.

W niniejszej pracy wykorzystano współczynniki pochodzące z raportu NETL [46]. Do obliczenia sumarycznych nakładów na środki trwałe zastosowano następujące równanie:

$$TIC = TE + \sum_{i=1}^m f_i TE \quad (8.3)$$

gdzie:

- TIC – całkowite nakłady inwestycyjne na instalację,
 TE – koszty zakupu wyposażenia,
 f_i – współczynniki dla kosztów pośrednich zależnych od TE.

Zestawienie wyników analizy metodą czynnikową zawiera tab. 8.3 w poz. od 17 do 25.

8.4. Analiza wpływu integracji termicznej desorbera na koszty i nakłady

Zastosowanie układu HIS wpływa w istotnym stopniu na niektóre składniki kosztów instalacji, przede wszystkim na te związane z układem desorpcji. W związku z tym dla celów analizy porównawczej założono, że układ absorpcji dla wariantu B nie uległ zmianie. Przyjęto także, że wielkość strumienia cieczy absorpcyjnej cyrkulującej w układzie jest jednakowa, co wraz z niezmiennym dopływem spalin do układu dało stały współczynnik L/G . Pominięto różnice w spadku ciśnienia roztworu płynącego w układzie rekuperatorów i wymienników krzyżowych, zatem zużycie energii elektrycznej układu pompowego pozostało jednakowe dla obydwu wariantów. Założono, że strumienie roztworu zregenerowanego po opuszczeniu wymienników krzyżowych mają jednakowe temperatury, oraz że ilość pozyskanego CO_2 jest taka sama, wobec tego zużycie wody procesowej w układzie pozostało bez zmian. Niezmienny strumień wychwyconego gazu wpłynął ponadto na brak zmian kosztów po stronie jego sprężania i skraplania.

Poniżej przedstawiono wraz z uzasadnieniem składniki procesu, których koszty różnią się dla obydwu wariantów po wprowadzeniu integracji termicznej desorbera dla procesu wykorzystującego roztwór MEA 30%.

Układ desorpcji CO₂

W przeprowadzonej analizie parametrem skalującym dla kolumn sorpcyjnych była ich objętość wraz z wypełnieniem. Zastosowanie układu HIS w desorberze wpływa istotnie na powiększenie gabarytów kolumny ze względu na zabudowanie w niej dodatkowej powierzchni wymiany ciepła. Szczegółowe określenie konstrukcji przemysłowej kolumny nie jest objęte zakresem niniejszej pracy, jednak na podstawie analogii powziętej z Instalacji Pilotowej oszacowano, że objętość desorbera bez wbudowanych rekuperatorów byłaby trzykrotnie mniejsza.

Desorber w Instalacji Pilotowej ma wysokość 15,29 m i łączną objętość 2,08 m³, a strefa objęta wypełnieniem zarówno w części rekuperacyjnej jak i standardowej posiada łączną wysokość 11,48 m i rozwinięcie powierzchni równe 340,22 m². Sprawdzono jaką objętość miałaby kolumna po wyeliminowaniu strefy rekuperacji i wstawieniu w miejsce sekcji 4, 6 i 8 nowych sekcji o średnicy i wypełnieniu jak dla sekcji 2 (tab. 4.1). Ustalając wysokość nowych sekcji, zastosowano kryterium jednakowego rozwinięcia powierzchni wypełnienia. Uzyskano kolumnę o wysokość 10,98 m i łącznej objętości 0,79 m³ przy jednakowym rozwinięciu powierzchni wypełnienia, którego wysokość obliczono na 6,84 m.

Należy wziąć pod uwagę także fakt, że desorber, jak i cała Instalacja Pilotowa, został zaprojektowany jako infrastruktura badawcza dla szerokiego zakresu parametrów. Niektóre elementy instalacji były przeszacowane lub zaprojektowane z wysokim naddatkiem bezpieczeństwa rzadko stosowanym w przemyśle, gdzie zazwyczaj punkt pracy jest ściśle określony. Można oczekiwać zatem, że w instalacji wielkoskalowej objętość wypełnienia w desorberze będzie miała większy udział w całkowitej objętości kolumny.

Biorąc pod uwagę powyższe, uznano za bezpieczne założenie, że wprowadzenie rekuperacji ciepła w instalacji przemysłowej nie wpłynie na zwiększenie objętości desorbera bardziej niż trzykrotnie w stosunku do klasycznego rozwiązania. W związku z tym parametr skalujący dla desorbera w wariancie A pozostał bez zmian i wyniósł $S_A = 423,1 \text{ m}^3$ natomiast dla wariantu B przyjął wartość $S_B = 1269,3 \text{ m}^3$ (tab. 8.3 poz. 3).

Zużycie pary do regeneracji

Jak ustalono podczas badań pilotowych, zastosowanie układu HIS wiązało się z mniejszym zużyciem ciepła potrzebnego do regeneracji roztworu absorpcyjnego. Przekłada się to na mniejsze zapotrzebowanie na parę wodną, która jest kluczowym składnikiem kosztów operacyjnych. Na podstawie testów T01 – T02 przyjęto, że ilość ciepła do regeneracji po zastosowaniu rekuperatorów zmniejszy się o 7%. Zatem roczny koszt zużycia pary wodnej, według założeń przyjętych w punkcie 8.2, wyniósł 47,43 mln PLN w wariancie A oraz 44,07 mln PLN w wariancie B (tab. 8.4 poz. 3).

Dodatkowo, skierowanie pary wodnej z upustu turbiny do układu desorpcji powoduje bezpośredni spadek mocy bloku węglowego. Dla obiektu referencyjnego odnotowano spadek rzędu 23,5 MW, a dla przypadku z implementacją układu HIS spadek był mniejszy i wyniósł 21,8 MW, dzięki czemu zachowano większą sprawność bloku.

Wyparka desorbera

Omówiona wcześniej redukcja zapotrzebowania na parę wodną do regeneracji wpłynęła na zmniejszenie mocy cieplnej aparatów wyparnych w Wariancie B. Toteż parametr skalujący S_B przyjął wartość 134 509 kW, podczas gdy S_A dla wariantu podstawowego wyniósł 144 778 kW (tab. 8.3 w poz. 4).

Wymienniki krzyżowe

Na podstawie testów T01 i T02 oszacowano, że zasadne jest założenie, że moc cieplna wymienników krzyżowych będzie mniejsza o 33% dla wariantu z HIS. Toteż parametr skalujący dla tej grupy aparatów w wariantcie B przyjął wartość $S_B = 109\,372$ kW, podczas gdy dla wariantu A wynosił $S_A = 163\,241$ kW (tab. 8.3 w poz. 5).

Układ chłodzenia separatora kondensatu

Zastosowanie integracji termicznej w dużym stopniu zmniejszało udział pary wodnej w strumieniu parowo-gazowym z desorbera. Przy omawianiu wyników testów T01 – T02 w punkcie 6.4.1, potwierdzono, że zastosowanie HIS w konfiguracji S obniża q_{par} o 27%. Uzyskuje się dzięki temu redukcję zapotrzebowania na wodę chłodzącą do chłodzenia wychwyconego gazu oraz zmniejsza się wymaganą powierzchnię chłodnicy separatora kondensatu. Dlatego też w wariantcie B parametr skalujący S_B dla pozycji 7 z tab. 8.3, przyjął wartość 17 115 kW, podczas gdy S_A dla wariantu podstawowego wyniósł 23 446 kW.

Koszty budowlano-montażowe

Analiza grupy kosztów niezwiązanych bezpośrednio z wyposażeniem instalacji, objęła materiały oraz prace budowlane, konstrukcyjne oraz montażowe. Uznano, że bez bardzo szczegółowej analizy opartej o studium konkretnego przypadku w zdefiniowanej lokalizacji, nie jest możliwe oszacowanie wpływu zastosowania układu HIS na nakłady inwestycyjne w tej części kosztów, dotyczącej takich instalacji pomocniczych jak część elektryczna, opomiarowanie, orurowanie, izolacja itp. Parametrem skalującym ten składnik kosztów jest zazwyczaj strumień otrzymanego produktu. W analizowanych przypadkach produktem jest strumień wychwyconego CO₂, a ten nie ulega zmianie. Uznano wobec tego, że koszty budowlano-montażowe dla obydwu wariantów pozostaną bez zmian.

Nieprzewidziane wydatki

Podczas opracowywania raportu NETL [46] jego autorzy oszacowali ryzyko projektowe i dla układu CCP przyjęli rezerwę na poziomie 25% sumarycznych kosztów bezpośrednich (BEC). W kosztorysowaniu pozycja ta jest dodatkowym czynnikiem, który uwzględnia koszty, które byłyby zidentyfikowane w bardziej szczegółowym projekcie dla konkretnej lokalizacji, z uwzględnieniem integracji obiektu z docelową infrastrukturą przemysłową. Jednocześnie dla technologii odsiarczania spalin powszechnie stosowanej w przemyśle, przyjęli ten koszt na poziomie 11% BEC.

Tab. 8.2 Zestawienie wariantów przyjętych do analizy kosztowej

Lp.	Pozycja	Wariant A	Wariant B	Wariant A'	Wariant B'
1	2	3	4	5	6
1.	Układ desorpcji	Standard	HIS	Standard	HIS
2.	Gabaryty desorbera	100%	300%	100%	300%
3.	Moc cieplna wymienników krzyżowych	100%	67%	100%	67%
4.	Moc cieplna wyparek desorbera	100%	93%	100%	93%
5.	Zużycie pary wodnej do regeneracji	100%	93%	100%	93%
6.	Moc cieplna chłodnicy separatora kondensatu	100%	73%	100%	73%
7.	Dojrzałość procesu	Niska	Niska	Wysoka	Wysoka
8.	Nieprzewidziane wydatki projektu	25% BEC	25% BEC	11% BEC	11% BEC
9.	Nieprzewidziane wydatki technologii	18% BEC	18% BEC	0% BEC	0% BEC

Przy obliczaniu całkowitych nakładów inwestycyjnych (TIC) uwzględniona została także rezerwa na ryzyko procesowe na poziomie 18% BEC. Ten składnik kosztów zwykle jest ściśle powiązany z poziomem dojrzałości technologicznej procesu. Dla układów wykorzystywanych komercyjnie współczynnik ten szacuje się zazwyczaj na poziomie 0 – 10% [197]. Jednak technologia aminowego usuwania CO₂ ze spalin kotłowych w roku opracowania raportu nie była wykorzystywana komercyjnie w dużej skali, nawet obecnie jest wykorzystywana w ograniczonej liczbie zastosowań komercyjnych, o czym pisano w punkcie 3.6. Nie mniej jednak można szacować, że z biegiem czasu proces ten dla dużej skali w energetyce będzie szeroko poznany i możliwe będzie założenie niepewności procesowej na poziomie zerowym, tak jak to zrobiono w raporcie referencyjnym dla technologii odsiarczania spalin kotłowych.

W celu przedstawienia wpływu zastosowania HIS w układzie CCP w konkretnym obiekcie komercyjnym przy wykorzystaniu procesu dojrzałego technologicznie przygotowano odpowiednio Wariant A' analizy kosztowej z układem standardowym desorbera i Wariant B' z układem HIS. Dla obydwu tych wariantów przyjęto niski poziom nieprzewidzianych wydatków procesowych i projektowych. Podsumowanie przyjętych założeń dla wszystkich wariantów przedstawiono w tab. 8.2.

8.5. Oszacowanie nakładów inwestycyjnych

Tab. 8.3 Zestawienie kosztów instalacji usuwania CO₂ dla wariantu A i B

Lp.	Składnik kosztów	Param. skalujący S _A	S _A - wartość	S _B - wartość	f	C _A ²⁰⁰⁶ tys. USD	C _B ²⁰⁰⁶ tys. USD	C _A ²⁰²⁰ mln PLN	C _B ²⁰²⁰ mln PLN	Różnica mln PLN
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Chłodnica spalin	Gabaryty, m ³	568,4	568,4	0,81	2 085	2 085	9,11	9,11	0,00
2	Absorber	Gabaryty, m ³	1 698,5	1 698,5	0,81	6 232	6 232	27,21	27,21	0,00
3	Desorber	Gabaryty, m ³	423,1	1 269,3	0,81	1 552	3 780	6,78	16,51	9,73
4	Wyparki desorbera	Moc cieplna, kW	144 778	134 509	0,93	2 790	2 605	12,18	11,38	-0,81
5	Wymienniki krzyżowe	Moc cieplna, kW	163 241	109 372	0,93	3 154	2 173	13,77	9,49	-4,28
6	Chłodnice roztworu	Moc cieplna, kW	61 252	61 252	0,93	882	882	3,85	3,85	0,00
7	Chłodnica separatora kondensatu	Moc cieplna, kW	23 446	17 115	0,93	338	252	1,47	1,10	-0,37
8	Zbiorniki i filtry	Przepływ CO ₂ , kg/h	117 880	117 880	0,92	1 869	1 869	8,16	8,16	0,00
9	Wentylator spalin	Moc elektryczna, kW	1 719	1 719	0,50	2 874	2 874	12,55	12,55	0,00
10	Pompy układu wychwytu	Moc elektryczna, kW	1 358	1 358	0,86	821	821	3,58	3,58	0,00
11	Wymienniki ciepła układu sprężania	Moc cieplna, kW	41 616	41 616	0,93	675	675	2,95	2,95	0,00
12	Spreżarki CO ₂	Moc elektryczna, kW	14 380	14 380	0,50	24 045	24 045	104,99	104,99	0,00
13	Pompy układu sprężania	Moc elektryczna, kW	856	856	0,86	517	517	2,26	2,26	0,00
14	Wyposażenie dodatkowe	Przepływ CO ₂ , kg/h	117 880	117 880	0,80	1 655	1 655	7,23	7,23	0,00
15	Sumaryczne koszty zakupu wyposażenia - TE					49 490	50 467	216,10	220,36	4,26
16	Sumaryczne koszty budowlano-montażowe - TC					38 696	38 696	168,97	168,97	0,00
Lp.	Składnik kosztów	Składniki odniesienia	f _i	C _A ²⁰⁰⁶ tys. USD	C _B ²⁰⁰⁶ tys. USD	C _A ²⁰²⁰ mln PLN	C _B ²⁰²⁰ mln PLN	Różnica [mln PLN]		
17	Koszty konstrukcyjne pośrednie - CI	TE	34,5%	17 073	17 410	74,55	76,02	1,47		
18	Razem koszty bezpośrednie - BEC	TC+TE+CI		105 259	106 572	459,61	465,35	5,74		
19	Koszty pośrednie stałe - IC1			8 750	8 750	38,21	38,21	0,00		
20	Koszty pośrednie zmienne - IC2	BEC	21,9%	23 000	23 287	100,43	101,68	1,25		
21	Nakłady na środki trwałe - TBC	BEC+IC1+IC2		137 009	138 610	598,25	605,24	6,99		
22	Oplata wykonawcy	TBC	5,3%	7 300	7 385	31,88	32,25	0,37		
23	Rezerwa na ryzyko projektu	BEC	25,0%	26 315	26 643	114,90	116,34	1,43		
24	Rezerwa na ryzyko procesu	BEC	18,0%	18 947	19 183	82,73	83,76	1,03		
25	Całkowite nakłady inwestycyjne na instalacje - TIC					189 570	191 821	827,76	837,58	9,83

(Wariant A – instalacja wychwytu CO₂ w standardowej konfiguracji; Wariant B – instalacja wychwytu CO₂ w konfiguracji z HIS)

Według opisanej metodologii oraz zgodnie z przyjętymi warunkami oszacowano nakłady inwestycyjne dla rozpatrywanych wariantów, wykorzystując dane z raportu NETL [46],

gdzie estymacja nakładów inwestycyjnych została przeprowadzona z dokładnością jak dla studium przed-realizacyjnego (ang. *pre-feasibility*), tj. $\pm 30\%$. W tab. 8.3 przedstawiono zestawienie oszacowanych nakładów na poszczególne grupy urządzeń dla instalacji usuwania CO₂ w wariancie A i B.

8.6. Oszacowanie kosztów eksploatacyjnych

W celu określenia rocznych kosztów eksploatacyjnych rozpatrywanych wariantów zastosowano aktualne dane cenowe mediów eksploatacyjnych dla warunków krajowych. W analizie ujęto koszty operacyjne oraz amortyzację określoną na podstawie całkowitych nakładów inwestycyjnych z tab. 8.3. Wyniki analizy dla wariantu A i B, zestawiono w tab. 8.4.

Tab. 8.4 Wyniki szacowania rocznych kosztów eksploatacji instalacji usuwania CO₂ dla wariantu A i B

Lp.	Składnik kosztów	Wariant A		Wariant B	Różnica, mln PLN
		Koszt roczny,	Udział	Koszt roczny,	
1	2	3	4	5	6
1.	Energia elektryczna dla urządzeń pomocniczych	36,89	22,3%	36,89	0,00
2.	Woda procesowa/technologiczna uzupełniająca	0,75	0,5%	0,75	0,00
3.	Para wodna do wyparki desorbera	47,43	28,7%	44,07	-3,36
4.	Chemikalia [18] [46]	13,42	8,1%	13,42	0,00
5.	Zagospodarowanie odpadów i usługi zewnętrzne [46]	1,19	0,7%	1,19	0,00
6.	Części zamienne, naprawy i remonty [46]	15,54	9,4%	15,54	0,00
7.	Obsługa instalacji [46]	8,66	5,2%	8,66	0,00
8.	Koszty operacyjne razem	123,88	75,0%	120,52	-3,36
9.	Amortyzacja	41,39	25,0%	41,88	0,49
10.	Razem	165,27	100,0%	162,40	-2,87

(Wariant A – instalacja wychwyty CO₂ w standardowej konfiguracji; Wariant B – instalacja wychwyty CO₂ w konfiguracji z HIS)

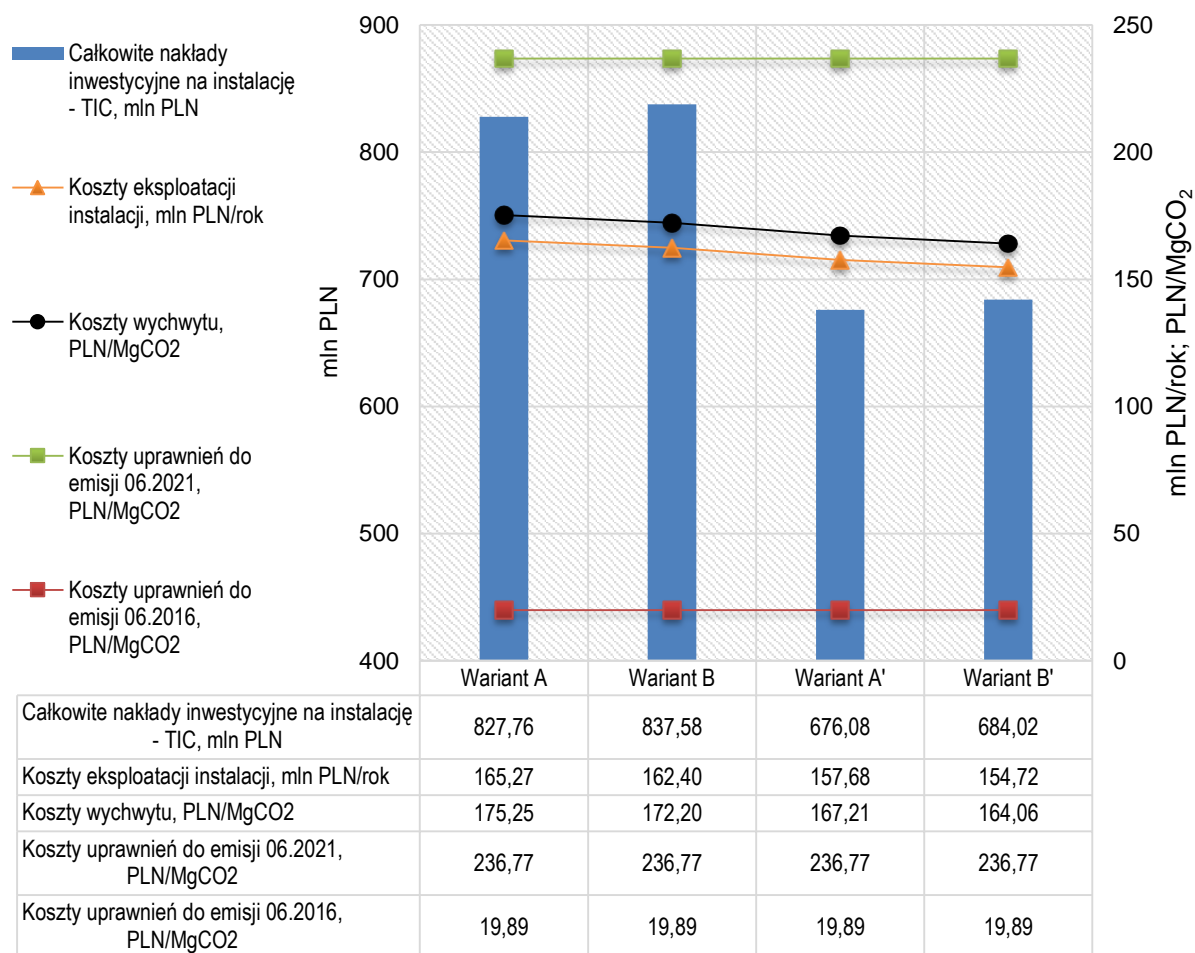
Znając roczne koszty eksploatacyjne CCP oraz strumień wychwyconego CO₂ (tab. 8.1 poz. 8), obliczono koszt wychwyty dla rozpatrywanego obiektu energetycznego. Uzyskane wartości podano w przeliczeniu na tonę usuniętego CO₂ i porównano do cen uprawnień do emisji CO₂ z czerwca 2016 roku oraz z 2021 roku. Na tej podstawie można ocenić jak zmieniła się opłacalność realizacji przedsięwzięcia zarówno w wariancie standardowym jak i z integracją termiczną w okresie ostatnich pięciu lat. Wyniki przedstawiono na rys. 8.2.

8.7. Podsumowanie analizy kosztów

Bieżący rozdział został przygotowany w celu przedstawienia szacunkowej oceny kosztów zastosowania integracji termicznej w procesie wychwyty. Standardowe rozwiązanie układu desorpcji uwzględnione w wariancie A zestawiono z zaawansowanym układem desorbera w wariancie B. Analizy dokonano stosując sprawdzoną metodę szacowania nakładów inwestycyjnych oraz wykorzystując rzetelne dane kosztowe z raportu NETL [46]. Podsumowanie przeprowadzonego badania zostało ujęte na rys. 8.2.

Przeprowadzona analiza kosztów inwestycyjnych wykazała wzrost sumarycznych kosztów zakupu wyposażenia (TE) w wariancie B, za sprawą zwiększonych kosztów desorbera, który jest jednym z najistotniejszych elementów układu CCP. Efekt ten został częściowo zniwelowany zmniejszeniem kosztów krzyżowych wymienników ciepła, chłodnicy separatora oraz wyparki desorbera. Mimo to różnica w kosztach wyposażenia wyniosła 4,26 mln PLN na niekorzyść wariantu B. Po zsumowaniu wszystkich kosztów rozbieżność ta

wzrosła do poziomu 9,83 mln PLN, ze względu na to, że w przyjętej metodzie szacowania, większość pozostałych składników jest pochodną kosztów wyposażenia. Wartość całkowitych nakładów inwestycyjnych na instalację w wariancie A i B wyniosła odpowiednio 827,76 mln PLN oraz 837,58 mln PLN.



Rys. 8.2 Porównanie nakładów inwestycyjnych i kosztów eksploatacyjnych dla czterech analizowanych wariantów w relacji do aktualnej i archiwalnej ceny uprawnień do emisji CO₂

(Wariant A – instalacja wychwyty CO₂ w standardowej konfiguracji; Wariant B – instalacja wychwyty CO₂ w konfiguracji z HIS; Wariant A' – instalacja wychwyty CO₂ w standardowej konfiguracji - proces dojrzały komercyjnie; Wariant B' – instalacja wychwyty CO₂ w konfiguracji HIS - proces dojrzały komercyjnie)

Przy ocenie kosztów operacyjnych stwierdzono, że udział kosztów pary wodnej kierowanej do regeneracji absorbentu wynosi około 30% wszystkich kosztów, zatem niewielkie nawet oszczędności tego medium, w istotny sposób wpływają na obniżenie kosztów operacyjnych instalacji. Wykonana analiza, bazująca na wynikach badań pilotowych, wykazała, że zmniejszenie zapotrzebowania na ciepło regeneracji o 7% w wariancie B, zaowocowało zredukowaniem rocznych kosztów operacyjnych o około 3,36 mln PLN. Ostatecznie, po uwzględnieniu w wariancie B nieco większej amortyzacji, koszty eksploatacyjne były niższe niż w rozwiązaniu standardowym o 2,87 mln PLN/rok i wyniosły 162,40 mln PLN/rok. Zatem przewidywany czas zwrotu inwestycji w układ HIS wynosi około 41 miesięcy. Ponadto według wariantu A koszt wychwyty wyniósł 175,25 PLN/MgCO₂, podczas gdy dla wariantu z rekuperacją był niższy i wyniósł 172,20 PLN/ MgCO₂ przy zachowaniu nieco większej sprawności ogólnej bloku.

Podczas analizy zwrócono uwagę na fakt dużych rezerw ze względu na ryzyko projektowe i procesowe w rozpatrywanych przypadkach. Przyjęte podejście jest charakterystyczne dla technologii na niskim stopniu dojrzałości technologicznej. Można

przyjąć, że w związku z pojawieniem się do tej pory dwóch dużych jednostek wychwytu CO₂ oraz wzrostu cen uprawnień do emisji CO₂, rozwój tej technologii będzie postępował i przyczyni się do osiągnięcia komercyjnego poziomu tej technologii o zredukowanym stopniu ryzyka.

Wobec tego dokonano obliczeń dla przypadków, gdzie współczynniki niepewności inwestycyjnej są niskie, wyniki przedstawiono na rys. 8.2 w postaci wariantów A' i B'. Przy takim podejściu nakłady inwestycyjne zmniejszyły się odpowiednio do poziomu 676,08 mln PLN oraz 684,02 mln PLN, wpływając poprzez mniejszą amortyzację na obniżenie kosztów eksploatacyjnych odpowiednio do 157,68 mln PLN/rok oraz do 154,72 mln PLN/rok. Wobec tego dla rozpatrywanego w wariantcie B' przypadku, zwrot nakładów inwestycyjnych na instalację z układem HIS powinien nastąpić po około 32 miesiącach.

Jednostkowe koszty wychwytu wyliczono na poziomie 167,21 PLN/Mg_{CO2} dla wariantu A' oraz 164,06 PLN/Mg_{CO2} dla wariantu B'. W zestawieniu ze wzrostem cen uprawnień do emisji CO₂, w ciągu ostatnich pięciu lat z poziomu 19,89 PLN/Mg_{CO2} (4,46 Euro/ Mg_{CO2}) do wysokości 236,77 PLN/Mg_{CO2} (52,91 Euro/Mg_{CO2}), uzyskane wyniki analizy wskazują, że po uwzględnieniu kosztów transportu i składowania, zastosowanie układów wychwytu CO₂ w krajowej energetyce może być opłacalne już w niedalekiej przyszłości.

Według przewidywań dla nowo planowanych obiektów CCS w USA, m in. Gerald Gentleman oraz San Juan (tab. 3.3), podawane są koszty wychwytu CO₂ mieszczące się w zakresie 157 – 238 PLN/Mg_{CO2} (43 – 65 USD/Mg_{CO2}) [198–201]. Można zatem uznać, że wyliczenia zamieszczone w niniejszej pracy, przeprowadzone w ramach uproszczonej analizy, dają wiarygodne oszacowanie kosztów układu CCP zarówno z integracją termiczną jak i bez niej.

Podsumowując przeprowadzoną analizę, stwierdzono, że zastosowanie układu HIS, prowadzi do obniżenia kosztów eksploatacyjnych układu CCP. Wpływa także pozytywnie na efektywność inwestycji w rozpatrywanym okresie trwałości instalacji, przynosząc zwrot z inwestycji poniżej trzech i pół roku, w najmniej korzystnym przypadku. Dodatkową korzyścią było zachowanie większej mocy całkowitej bloku węglowego. Korzyść z wprowadzenia tego rozwiązania będzie się powiększać wraz ze wzrostem cen uprawnień do emisji, które bezpośrednio wpływają na cenę energii elektrycznej, oraz w miarę dojrzewania technologii wychwytu CO₂ ze spalin do poziomu komercyjnego.

9. Podsumowanie i wnioski

Podjęte na świecie, a zwłaszcza w UE, działania związane z ograniczeniem emisji CO₂ wymagają zastosowania wielkoskalowych instalacji CCS nie tylko w energetyce, ale i w innych gałęziach przemysłu. Analizując wybudowane oraz planowane tego typu obiekty, wydaje się, że największe perspektywy wdrożenia w sektorze energetycznym mają technologie wychwyty CO₂ typu *post-combustion* (po spalaniu). Wśród nich dominującą rolę może odegrać metoda wykorzystująca absorpcję chemiczną w roztworach amin. Rozwiązanie to posiada wysoką dojrzałość technologiczną, która wynika z wcześniejszych aplikacji tej metody do oczyszczania strumieni gazowych w różnych gałęziach przemysłu.

Głównymi zaletami aminowego usuwania CO₂ są wysoka sprawność procesu oraz wysoka czystość uzyskanego gazu, co daje szerokie możliwości jego przemysłowego wykorzystania. Wadą nadal jest jednak znaczna energochłonność tego procesu. Jednym z dwóch kierunków prac badawczych zmierzających do jej ograniczenia są modyfikacje procesu wychwyty. Działania te dotyczą zarówno poprawienia efektywności układu absorpcji CO₂, jak i układu regeneracji roztworu, czyli desorpcji CO₂. Według danych literatury przedmiotu jednym z bardziej obiecujących rozwiązań, przebadanych do tej pory teoretycznie z wykorzystaniem badań symulacyjnych, jest integracja termiczna wykorzystująca wymienniki (rekuperatory) ciepła wbudowane w desorber (ang. HIS – *Heat Integrated Stripper*).

Celem badań przeprowadzonych w niniejszej pracy było sprawdzenie wpływu integracji termicznej desorbera na proces aminowego usuwania CO₂ ze spalin kotłowych. Dokonano w związku z tym porównania energochłonności procesu z wykorzystaniem zmodyfikowanego desorbera względem procesu z desorberem bez integracji termicznej. Analiza porównawcza obejmowała wyniki badań pilotowych i symulacyjnych oraz zagadnienia kosztowe wprowadzenia modyfikacji procesu.

Badania pilotowe zostały przeprowadzone na dwóch obiektach energetycznych przy wykorzystaniu Instalacji Pilotowej do aminowego usuwania CO₂ ze spalin o przepływie nominalnym 200 m³/h. Instalacja jako narzędzie badawcze została zaprojektowana w układzie wielowariantowym, co umożliwiło prowadzenie testów zgodnie ze standardową konfiguracją procesową (S), konfiguracją z dwupunktowym zasilaniem absorbera (DAF), a także konfiguracją z rozdzielonymi strumieniami (SF). Każda tych konfiguracji została sprawdzona w testach porównawczych prowadzonych z włączonym układem HIS, jak i bez tego układu.

W ramach programu badawczego zrealizowano badania pilotowe z wykorzystaniem wodnych roztworów MEA 30% oraz AMP/Pz 30/10%. Wyniki badań zostały poddane procedurze uwiarygodnienia danych pomiarowych, dzięki czemu można było sporządzić bilanse masowe, wyznaczyć straty ciepła i współczynniki zużycia ciepła w procesie. Do analizy porównawczej wybrano testy prowadzone w zbliżonych warunkach i pozbawione znacznych błędów pomiarowych, co w przypadku badań pilotowych daje podstawę do sformułowania następujących wniosków:

- Zastosowanie integracji termicznej desorbera prowadzi do istotnego zmniejszenia energochłonności procesu aminowego usuwania CO₂ ze spalin kotłowych.
- Zależnie od wykorzystywanego w procesie roztworu absorpcyjnego oraz od wybranej konfiguracji procesowej, wartość współczynnika zużycia ciepła do regeneracji absorbentu q , została obniżona o 4 – 7% po włączeniu integracji termicznej desorbera.
- Stwierdzono, że takie obniżenie uzyskuje się poprzez redukcję wartości składników współczynnika q w danym procesie. Dwie jego składowe: q_{par} – ciepło na odparowanie wody z roztworu oraz q_{og} – ciepło do ogrzania roztworu, ulegają obniżeniu dzięki

zastosowaniu HIS. Natomiast trzeci składnik, q_{des} – ciepło desorpcji CO_2 z roztworu, jest niezależny od analizowanej modyfikacji procesu.

- Najniższe wartości współczynnika zużycia ciepła, w zakresie 2,61 – 2,63 MJ/kg CO_2 , uzyskano podczas serii testów z wykorzystaniem roztworu AMP/Pz w konfiguracji SF z integracją termiczną desorbera, przy zachowaniu sprawności usuwania CO_2 ze spalin powyżej 90%. Warto podkreślić, że wynik taki jest zbliżony do parametrów obecnie oferowanych komercyjnie technologii wychwytu CO_2 ze spalin bloków węglowych.
- Zastosowanie HIS spowodowało obniżenie temperatury procesu w górnej części desorbera, co ograniczyło ilość pary wodnej opuszczającej desorber. Dzięki temu wartość q_{par} zmniejszyła się względem układu bez HIS, a razem z nią wartość całkowitego współczynnika q .
- Na podstawie badań porównawczych prowadzonych w trzech konfiguracjach procesu wychwytu stwierdzono, że przy wykorzystaniu HIS wartość q_{par} obniżała się najbardziej w standardowej konfiguracji S. Efekt ten był mniej korzystny, jeśli równolegle w procesie zastosowana była inna konfiguracja procesowa, która także prowadziła do obniżenia temperatury procesu na szczycie desorbera, jak to miało miejsce w przypadku konfiguracji SF. Można zatem uznać, że im wyższa jest wartość q_{par} w danym procesie tym efekt jej obniżenia poprzez wprowadzenie HIS jest większy.
- Działanie układu HIS powodowało podwyższenie temperatury procesu w środkowej i dolnej części desorbera, co sprzyjało poprawieniu siły napędowej procesu desorpcji. Prowadziło to do głębszej regeneracji roztworu, a co za tym idzie, uzyskania większej ilości zdesorbowanego CO_2 . W związku z tym, że odbywało się to bez dodatkowego nakładu ciepła w wyparce, obniżała się wartość q_{og} , a z nią wartość całkowitego współczynnika zużycia ciepła do regeneracji q .
- Porównanie wyników badań dla obu absorbentów wykazało, że największe wartości q_{og} osiągnęto w testach prowadzonych w konfiguracji SF. Stwierdzono, że w takich przypadkach zastosowanie HIS prowadziło do największej redukcji tej składowej ciepła do regeneracji q w porównaniu do wyników testów w innych konfiguracjach.
- Stwierdzono, że stopień obniżenia energochłonności poprzez zastosowanie HIS zależy także od właściwości zastosowanego absorbentu. W badaniach z roztworem MEA 30%, który miał wyższą wartość ciepła właściwego c_w , proces charakteryzował się wyższą wartością q_{og} . W przypadku testów pilotowych z tym absorbentem zastosowanie HIS przyniosło redukcję współczynnika q o 5 – 7%, podczas gdy dla testów z roztworem AMP/Pz 30/10%, było to 4 – 6%. Można zatem uznać, że im wyższa jest wartość q_{og} w danym procesie, tym większy będzie efekt jej zredukowania poprzez zastosowanie HIS.
- Stwierdzono także, że dla absorbentu o niższej wartości c_w roztworu nasyconego w konfiguracji SF, zastosowanie HIS prowadzi, co prawda, do mniejszej redukcji współczynnika q , jednak wystarcza wtedy zastosowanie tylko dolnego rekuperatora. Istotne jest w związku z tym odpowiednie umiejscowienie układu rekuperacji w desorberze i nie zawsze jest konieczne stosowanie rekuperacji na całej wysokości strefy desorpcji. W takich przypadkach modyfikacja desorbera będzie uproszczona i pociągnie za sobą mniejsze nakłady inwestycyjne.
- Z przeprowadzonych badań wpływu stężenia CO_2 w spalinach c_{CO_2} (w zakresie 8 – 14% $_{obj.}$) na proces wychwytu wynika, że współczynnik q rośnie ze spadkiem tego stężenia. Biorąc pod uwagę fakt, że wartość q_{des} jest zależna tylko od rodzaju absorbentu, to następuje w tym przypadku zwiększenie wartości q_{par} oraz q_{og} . Można wobec tego stwierdzić, że poprzez oddziaływanie na te dwie składowe, efekt obniżenia

energochłonności procesu poprzez zastosowanie HIS będzie tym większy, im mniejsza będzie zawartości CO₂ w doprowadzanych do procesu spalinach. Dobrze to rokuje w kontekście zastosowania tej modyfikacji procesu wychwytu dla bloków gazowo-parowych, w których spaliny charakteryzują się zawartością CO₂ w przedziale 4 – 6%_{obj.}

- Z analizy wpływu L/G na proces wychwytu wynika, że optymalna wartość q zależy od znalezienia minimum we wzajemnej zależności między q_{par} i q_{og} . Położenie tego minimum zależy między innymi od konfiguracji procesowej, zatem w modyfikacjach, których efektem jest obniżenie temperatury na szczycie desorbera, a w konsekwencji zmniejszenie q_{par} , jak to ma miejsce przy zastosowaniu HIS, zmniejsza się optymalna wartość L/G . Może to wpłynąć pozytywnie na efektywność ekonomiczną procesu poprzez obniżenie gabarytów urządzeń i kosztów związanych z przetłaczaniem i chłodzeniem roztworu.
- Stwierdzono ponadto, że wzrost L/G prowadzi do wzrostu q_{og} wskutek zwiększenia ilości roztworu, którą należy ogrzać, by utrzymać w układzie desorpcji odpowiednią temperaturę. Zatem można wnioskować, że efekt ograniczenia energochłonności procesu poprzez zastosowanie HIS będzie bardziej znaczący dla dużych wartości współczynnika L/G .
- Wprowadzenie integracji termicznej desorbera, poprzez zabudowanie w nim rekuperatorów, wymaga istotnych zmian konstrukcyjnych, co pociąga za sobą wzrost nakładów inwestycyjnych dla tego aparatu. Z drugiej jednak strony zależnie od zastosowanej konfiguracji procesu, obniża się wtedy wymagana powierzchnia wymiany ciepła w wymiennikach krzyżowych (o 30 – 44%), w wyparce desorbera (o 4 – 7%), a także chłodnicy separatora kondensatu (o nawet 28%). Czynniki te wpływają na obniżenie nakładów inwestycyjnych całej instalacji wychwytu. Po stronie kosztów eksploatacyjnych dzięki wprowadzeniu HIS można się spodziewać obniżenia zapotrzebowania na parę wodną do regeneracji absorbentu (o 4 – 7%) oraz mniejszego zapotrzebowania na wodę chłodzącą do separatora kondensatu (o nawet 28%).

Opracowane wyniki badań pilotowych w formie szczegółowego bilansu masowego stanowiły bazę wejściową do przygotowania modelu procesu wychwytu w programie ProTreat. Badania symulacyjne wpływu zastosowania integracji termicznej desorbera wykazały, że może dzięki niej nastąpić obniżenie współczynnika q o 4 – 12%. Jest to, zwłaszcza dla procesu w konfiguracji S, nieco większa wartość niż w badaniach pilotowych. Wynika to jednak w dużej mierze z tego, że w zastosowanym programie symulacyjnym wartości c_w roztworu nasyconego były nieco wyższe niż w przyjętej do badań pilotowych zależności $c_w = f(t, \alpha)$. Jak wykazano, na przykładzie porównania wyników badań roztworów MEA 30% oraz AMP/P_z 30/10%, korzystny wpływ HIS jest większy dla absorbentów o wyższej wartości c_w .

W badaniach symulacyjnych potwierdzono także pozostałe najważniejsze wnioski i obserwacje dotyczące korzystnego wpływu zastosowania integracji termicznej w procesie wychwytu, które zostały sformułowane na podstawie wyników badań pilotowych. Obliczenia symulacyjne umożliwiły także przeprowadzenie analizy składu fazy gazowej i ciekłej wzdłuż wysokości desorbera oraz śledzenie procesu desorpcji w sytuacji, gdy strumienie ciepła przekazywane w rekuperatorach były zwiększane stopniowo. Pozwoliło to na sformułowanie dodatkowych wniosków:

- Profile temperatury desorbera oraz profile masy składników fazy gazowej uzyskane podczas badań pilotowych i symulacyjnych wykazują znaczne podobieństwo,

a w przypadku konfiguracji standardowej także dużą zgodność przebiegu z danymi literaturowymi.

- Stwierdzono, że zastosowanie HIS obniża temperaturę strumienia roztworu nasyconego dozowanego do górnych stref desorbera. Z jednej strony zmniejsza się ryzyko występowania gwałtownej desorpcji CO₂ i odparowania wody z roztworu, dzięki czemu redukuje się straty wody z układu i obniża q_{par} . Mniejsze jest także prawdopodobieństwo pienienia się roztworu i porywania kropeł aminy, co może przynieść korzyści w postaci krótszej sekcji mycia kondensatem występującej nad punktem dozowania roztworu. Z drugiej jednak strony, zbyt niska temperatura w górnej strefie desorbera powoduje zjawisko wtórnej absorpcji CO₂ w roztworze nasyconym dozowanym do tej części desorbera. Ogranicza to korzystny efekt obniżenia energochłonności poprzez zastosowanie HIS. Szczególnie wyraźny wpływ tego zjawiska był widoczny dla testów w konfiguracji SF, w których temperatura na szczycie desorbera wynosiła poniżej 60°C.
- Stwierdzono ponadto, że w konfiguracji SF z integracją termiczną intensywność wymiany ciepła w rekuperatorach, zwłaszcza dolnym, była bardzo duża (około 65% strumienia wyparki). Jednak wzrost strumienia ciepła przekazanego w rekuperatorach, ponad wartość uzyskaną w badaniach pilotowych, nie przynosił już znaczącego obniżenia współczynnika q .
- Stwierdzono, że w konfiguracji S z integracją termiczną strumień przekazanego w rekuperatorach ciepła był rozłożony równomiernie wzdłuż wypełnienia desorbera. Był on jednak mniejszy niż w konfiguracji SF i sięgał około 33% strumienia wyparki. Zaobserwowano, że w przypadku zwiększenia tego strumienia ciepła ponad wartości uzyskane w badaniach pilotowych można w konfiguracji S oczekiwać dalszego obniżenia wartości współczynnika q .
- Wprowadzenie do opracowanego modelu układu absorpcji może posłużyć do uzyskania kompleksowego narzędzia do modelowania układów usuwania CO₂ z mieszanin gazowych w zaawansowanych konfiguracjach.

Analiza kosztowa implementacji rekuperatorów wewnątrz desorbera, przygotowana dla konfiguracji S z roztworem MEA 30%, wykazała wzrost nakładów inwestycyjnych dla przemysłowej instalacji wychwytu. Jednak ograniczenie zużycia ciepła, wynikające z zastosowania HIS, prowadzi finalnie do tego, że roczne koszty eksploatacyjne były niższe niż w rozwiązaniu standardowym o około 1,8%. Inwestycja taka powinna się zwrócić po 41 miesiącach dla instalacji o dużym stopniu niepewności technologicznej. Natomiast przyjmując ryzyko jak dla dojrzałej technologii oczekiwany zwrot z inwestycji wynosi 32 miesiące.

Dodatkową motywacją do podjęcia działań związanych z implementacją tego typu rozwiązania do praktyki przemysłowej będzie polityka energetyczno-klimatyczna. Natomiast efektywność ekonomiczna zależna będzie od cen uprawnień do emisji CO₂. Biorąc pod uwagę dzisiejszy ich poziom, budowa zarówno instalacji wychwytu w konfiguracji klasycznej jak i instalacji z HIS jest opłacalna.

Podczas realizacji niniejszej pracy zidentyfikowano kilka obszarów, dla których warto rozważyć wykorzystanie integracji termicznej desorbera oraz wybrać kierunki kolejnych prac badawczych i rozwojowych:

- Jak wskazują planowane działania koncernów energetycznych i paliwowych w USA, gdzie perspektywy rozwoju technologii CCS są największe, aminowe usuwanie CO₂ stanowi jak na razie jedyną alternatywę do oczyszczania spalin z bloków gazowo-parowych. Ze względu jednak na mniejsze stężenie CO₂ w spalinach z tego typu

obiektów spodziewana jest większa energochłonność układów wychwytu CO₂. Jednym z rozwiązań może być w takim przypadku zastosowanie procesu wychwytu z integracją termiczną desorbera, która jak wykazano w niniejszej pracy, może przynieść tym większe obniżenie zużycia ciepła, im mniejsza jest zawartość CO₂ w doprowadzanych do procesu spalinach.

- Zastosowanie HIS stwarza możliwość wykorzystania zewnętrznych źródeł ciepła niskotemperaturowego do wspomagania regeneracji absorbentu w procesie wychwytu CO₂, co pozwoli ograniczyć zużycie pary i podnieść efektywność energetyczną tego procesu. Źródłem takiego ciepła mogą być egzotermiczne procesy chemicznej konwersji CO₂ stosowane w technologiach CCU, które osiągają coraz wyższy poziom gotowości technologicznej. Kierunki takiej integracji międzyprocesowej zaczynają być rozważane do wprowadzenia do praktyki przemysłowej, o czym świadczy choćby realizacja projektu CO₂-SNG dotyczącego magazynowania energii poprzez metanizację CO₂.
- Wprowadzenie instalacji wychwytu CO₂ staje się w obecnych czasach coraz bardziej realne w obiektach przemysłowych z sektorów objętych ograniczeniami emisyjnymi. W takich przypadkach zastosowanie układów HIS może być interesującym rozwiązaniem prowadzącym do ograniczenia zużycia ciepła. W tego typu obiektach często występuje deficyt lub brak pary wodnej, a dostępne strumienie ciepła mają rozmaite parametry oraz formy. Możliwy jest wówczas do rozważenia układ kilku zabudowanych rekuperatorów, zasilanych różnymi strumieniami ciepła, dostosowanymi do profilu temperatury w desorberze.
- Kolejnym perspektywnym kierunkiem wykorzystania rozpatrywanej modyfikacji procesowej mogą być instalacje w przemyśle chemicznym i petrochemicznym, w których wykorzystuje się absorpcję chemiczną do oczyszczania gazów, a wymagane jest ograniczenie zużycia energii.

Z technicznego punktu widzenia wdrożenie integracji termicznej desorbera zależy będzie od opracowania rozwiązań konstrukcyjnych pozwalających na implementację tej modyfikacji dla desorberów w średniej i dużej skali. Biorąc jednak pod uwagę funkcjonowanie podobnych rozwiązań w przemyśle chemicznym, nie wydaje się to skomplikowanym wyzwaniem. Ocenia się, że przedstawione w niniejszej pracy analizy mogą stanowić podstawy do działań projektowych zmodyfikowanego procesu wychwytu CO₂ w większej skali.

LITERATURA

- [1] Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, United Kingdom and New York, 2014.
- [2] Global warming of 1.5°C. IPCC, 2018.
- [3] Dreszer K., Więclaw-Solny L.: Obniżenie emisji CO₂ z sektora energetycznego - możliwe ścieżki wyboru technologii. *Polityka Energ.*, Vol. T. 11, z. 1, 2008, 117–129.
- [4] Tamme E.: The European Green Deal: New opportunities to scale up carbon capture and storage. *Glob. CCS Inst.*, 2020, 11.
- [5] Carbon Emissions - Investing.com.(<https://www.investing.com/commodities/carbon-emissions-streaming-chart>)
- [6] Polityka energetyczna Polski do 2040 roku. Ministerstwo Klimatu i Środowiska, 2021.
- [7] Czardybon A., Więclaw-Solny L., Chmielniak T., Ściążko M.: Technologiczne wykorzystanie ditlenku węgla. Monografia. IChPW, Zabrze, 2015.
- [8] Accelerating the uptake of CCS: industrial use of captured carbon dioxide. Global CCS Institute, 2011.
- [9] Więclaw-Solny L., Ściążko M., Tatarczuk A., Krótki A., Wilk A.: Czy CCS może być tańszy?—W poszukiwaniu nowych sorbentów CO₂. *Polityka Energ.*, Vol. 14, 2011, 441–453.
- [10] Kotowicz J., Janusz-Szymańska K., Wiciak G.: Technologie membranowe wychwytu dwutlenku węgla ze spalin dla nadkrytycznego bloku węglowego. Monografia. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2015.
- [11] Janusz-Cygan A.: Zastosowanie litych membran polimerowych do wydzielania ditlenku węgla ze spalin energetycznych. Rozprawa doktorska. Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice, 2016.
- [12] Warmuziński K., Tańczyk M., Jaschik M., Janusz-Cygan A.: Koncepcja wydzielania ditlenku węgla ze spalin w procesie hybrydowym. *Polityka Energ.*, Vol. 14, No.2, 2011, 427–439.
- [13] Majchrzak-Kucęba I., Wawrzyńczak D., Zdeb J., Smółka W., Zajchowski A.: Treatment of Flue Gas in a CO₂ Capture Pilot Plant for a Commercial CFB Boiler. *Energies*, Vol. 14, No.9, 2021, 2458.
- [14] Majchrzak-Kucęba I., Sołtysik M.: The potential of biocarbon as CO₂ adsorbent in VPSA unit. *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 142, No.1, 2020, 267–273.
- [15] Ściążko M., Więclaw-Solny L., Krótki A., Tatarczuk A., Wilk A., Śpiewak D., Spietz T., Asendrych D., Niegodajew P., Drobnik S., Stec M., Marek M., Elsner W., Szczypiński T., Chmielniak T., Łukowicz H., Mroncz M., Tokarski S.: Absorpcyjne usuwanie ditlenku węgla ze spalin kotłowych. Monografia. IChPW, Zabrze, 2015.
- [16] Tańczyk M., Warmuziński K., Jaschik M., Janusz-Cygan A.: Hybrydowy proces wydzielania CO₂ ze spalin. *Przem. Chem.*, Vol. T. 91, nr 7, 2012, 1439–1441.

- [17] Tańczyk M., Jaschik M., Warmuziński K.: Impact of the heat capacity of adsorbed phase on process performance in the capture of CO₂ from flue gas using pressure swing adsorption. Pr. Nauk. Inst. Inż. Chem. Pol. Akad. Nauk, Vol. nr 20, 2016,.
- [18] Feron P.: Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide. Woodhead Publishing, 2016.
- [19] Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A., Wilk A.: Przegląd technologii ograniczenia emisji CO₂ z sektora energetycznego. Karbo, Vol. 57, 2012, 62–67.
- [20] Wilk A.: Nowe wieloskładnikowe absorbenty aminowe wychwytu CO₂ – dobór i charakterystyka. Rozprawa doktorska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2021.
- [21] Leites I.L., Sama D.A., Lior N.: The theory and practice of energy saving in the chemical industry: some methods for reducing thermodynamic irreversibility in chemical technology processes. Energy, Vol. 28, No.1, 2003, 55–97.
- [22] Oyenekan B.A.: Modeling of Strippers for CO₂ Capture by Aqueous Amines. Rozprawa doktorska. The University of Texas, Austin, 2007.
- [23] Kotowicz J., Skorek-Osikowska A., Bartela Ł., Balicki A., Michalski S.: Technologie oxy-spalania dla bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem dwutlenku węgla. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2015.
- [24] Izabela Majchrzak-Kucęba: Wychwył CO₂ w procesie spalania tlenowego. In: Spalanie tlenowe dla kotłóv pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2012. p. 213–224.
- [25] Michalski S.: Analiza efektywności zero-emisyjnego bloku energetycznego na parametry nadkrytyczne i ultranadkrytyczne z tlenowym kotłem pyłowym opalanyv węglem kamiennym. Rozprawa doktorska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2015.
- [26] Chmielniak T., Ściażko M., Sobolewski A., Tomaszewicz G., Popowicz J.: Zgazowanie węgla przy zastosowaniu CO₂ sposobem na poprawę wskaźników emisji i efektywności procesu. Polityka Energ., Vol. 15, 2012, 125–138.
- [27] Mroncz M.: Metodyka doboru turbin parowych dla bloków energetycznych mających spełniać wymagania separacji CO₂. Rozprawa doktorska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2014.
- [28] Kotowicz J., Bartela Ł., Skorek-Osikowska A.: Analiza bloku kogeneracyjnego na parametry nadkrytyczne zintegrowanego z instalacją separacji CO₂. Monografia. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2014.
- [29] Chmielniak T., Łukowicz H.: Modelowanie i optymalizacja węglowych bloków energetycznych z wychwytem CO₂. Monografia. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2015.
- [30] Łukowicz H., Wróblewski W., Dykas S., Stępczyńska-Drygas K.: Parametry bloku „wyjściowego” 900MW zintegrowanego z demonstracyjną jednostką usuwania CO₂ ze spalin (DCCP) o wydajności równoważnej mocy elektrycznej 250MW. Politechnika Śląska, Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Gliwice, 2014.
- [31] Stępczyńska-Drygas K., Łukowicz H., Dykas S.: Calculation of an advanced ultra-supercritical power unit with CO₂ capture installation. Energy Convers. Manag., Vol. 74, 2013, 201–208.

- [32] Stępczyńska-Drygas K., Dykas S., Smółka K.: Sensitivity Analysis of a 50+ Coal-Fired Power Unit Efficiency. *J. Power Energy Eng.*, Vol. 03, No.12, 2015, 19–31.
- [33] Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A., Wilk A., Śpiewak D.: Dotrzymać kroku polityce energetyczno-klimatycznej UE - postęp badań procesów usuwania CO₂ z gazów spalinowych. *Polityka Energ.*, Vol. 15, 2012, 111.
- [34] Wilk A., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Spietz T., Śpiewak D., Krótki A.: Obniżanie energochłonności instalacji separacji CO₂ ze spalin. *Polityka Energ.*, Vol. T. 18, z. 4, 2015,.
- [35] Więclaw-Solny L., Krótki A., Tatarczuk A., Stec M.: Doświadczenia operacyjne instalacji aminowego usuwania CO₂ ze spalin – od skali laboratoryjnej do pilotowej. *Polityka Energ.*, Vol. 17, No.3, 2014, 393–404.
- [36] Tatarczuk A., Stec M., Ściążko M., Więclaw-Solny L., Krótki A.: Concept of a demo carbon-capture plant for coal-fired power unit. *Przem. Chem.*, Vol. 95, No.11, 2016, 2322–2325.
- [37] Stec M.: Fizykochemiczne i procesowe podstawy aminowej metody usuwania CO₂ z gazów spalinowych. Rozprawa doktorska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2021.
- [38] Bottoms R.: Process for separating acidic gases. 1930, US1783901.
- [39] Leites I.L., Brandt B.B., Sichkova O.P.: The optimal regeneration conditions of monoethanolamine solution at gas purification from carbon dioxide [in Russian]. *Chim. Promishlennost*, Vol. 9, 1968, 682–686.
- [40] Bailey D.W., Feron P.H.M.: Post-Combustion Decarbonisation Processes. *Oil Gas Sci. Technol.*, Vol. 60, No.3, 2005, 461–474.
- [41] Chapel D.G., Mariz C.L., Ernest J.: Recovery of CO₂ from flue gases: commercial trends. In: Canadian Society of Chemical Engineers Annual Meeting. 1999. p. 4–6.
- [42] Kohl A.L., Nielsen R.: Gas Purification. 5th edition. Gulf Professional Publishing, Houston, Tex, 1997.
- [43] Weiland R.H., Hatcher N.A.: Advanced Gas Treating: The Engineering Science. 2012.
- [44] Kishimoto S., Hirata T., Iijima M., Ohishi T., Higaki K., Mitchell R.: Current status of MHI's CO₂ recovery technology and optimization of CO₂ recovery plant with a PC fired power plant. *Energy Procedia*, Vol. 1, No.1, 2009, 1091–1098.
- [45] Barchas R., Davis R.: The Kerr-McGee/ABB Lummus Crest technology for the recovery of CO₂ from stack gases. *Energy Convers. Manag.*, Vol. 33, No.5–8, 1992, 333–340.
- [46] Ramezan M., Skone T.J., Ciferno J.P.: Carbon Dioxide Capture from Existing Coal-Fired Power Plants. National Energy Technology Laboratory, 2007.
- [47] Singh A., Stéphenne K.: Shell Cansolv CO₂ capture technology: Achievement from First Commercial Plant. *Energy Procedia*, Vol. 63, 2014, 1678–1685.
- [48] Carbon Dioxide Capture Handbook. National Energy Technology Laboratory, 2015.

- [49] Andersson J.: Investigation of carbon capture technologies for Sävenäs waste-to-energy plant. Luleå University of Technology, Szwecja, 2020.
- [50] Iijima M., Nagayasu T., Kamijyo T., Nakatani S.: MHI's energy efficiency flue gas CO₂ capture technology and large scale CCS demonstration test at coal-fired power plants in USA. Mitsubishi Heavy Ind Tech Rev, Vol. 48, No.1, 2011, 26–32.
- [51] Global Status Report 2020. Global CCS Institute, Australia, 2020.
- [52] Cousins A., Wardhaugh L.T., Feron P.H.M.: A survey of process flow sheet modifications for energy efficient CO₂ capture from flue gases using chemical absorption. Int. J. Greenh. Gas Control, Vol. 5, No.4, 2011, 605–619.
- [53] Moss G.P., Smith P. a. S., Tavernier D.: Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995). Pure Appl. Chem., Vol. 67, No.8–9, 1995, 1307–1375.
- [54] Crovetto R.: Evaluation of Solubility Data of the System CO₂–H₂O from 273 K to the Critical Point of Water. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 20, No.3, 1991, 575–589.
- [55] Wilke C.R., Chang P.: Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. AIChE J., Vol. 1, No.2, 1955, 264–270.
- [56] Littel R.J., Versteeg G.F., Van Swaaij W.P.M.: Kinetics of CO₂ with primary and secondary amines in aqueous solutions—II. Influence of temperature on zwitterion formation and deprotonation rates. Chem. Eng. Sci., Vol. 47, No.8, 1992, 2037–2045.
- [57] Zarzycki R., Chacuk A., Starzak M.: Absorpcja i absorberzy. WNT, Warszawa, 1987.
- [58] Weiland R.H., Rawal M., Rice R.G.: Stripping of carbon dioxide from monoethanolamine solutions in a packed column. AIChE J., Vol. 28, No.6, 1982, 963–973.
- [59] Spietz T., Stec M., Tatarczuk A., Więclaw-Solny L.: Reduction of amines emission and their volatile degradation products. CHEMIK, Vol. 69, No.10, 2015, 625–634.
- [60] Cuzuel V., Gouedard C., Cuccia L., Brunet J., Rey A., Dugay J., Vial J., Perbost-Prigent F., Ponthus J., Pichon V., Carrette P.-L.: Amine degradation in CO₂ capture. 4. Development of complementary analytical strategies for a comprehensive identification of degradation compounds of MEA. Int. J. Greenh. Gas Control, Vol. 42, No.Supplement C, 2015, 439–453.
- [61] Davis J., Rochelle G.: Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions. Energy Procedia, Vol. 1, No.1, 2009, 327–333.
- [62] Gagliardi C.R., Smith D.D., Wang S.I.: Strategies to improve MEA CO₂-removal detailed at Louisiana ammonia plant. Oil Gas J U. S., Vol. 87:10, 1989,.
- [63] Zhavoronkov N.M.: Spravochnik azotchika (Nitrogen Industry Engineer's Handbook). Khimiya, Moscow, 1986.
- [64] Brúder P., Grimstvedt A., Mejdell T., Svendsen H.F.: CO₂ capture into aqueous solutions of piperazine activated 2-amino-2-methyl-1-propanol. Chem. Eng. Sci., Vol. 66, No.23, 2011, 6193–6198.
- [65] Sardar H., Weiland R.H.: A nonequilibrium stage approach for the design and simulation of gas treating units. Conf. AIChE Annu. Meet., 1985,.

- [66] Karimi M., Hillestad M., Svendsen H.F.: Positive and Negative Effects on Energy Consumption by Inter-heating of Stripper in CO₂ Capture Plant. *Energy Procedia*, Vol. 23, 2012, 15–22.
- [67] Rezazadeh F.: Optimal Integration of Post-Combustion CO₂ Capture Process with Natural Gas Fired Combined Cycle Power Plants. 284.
- [68] Leites I.L.: Thermodynamics of CO₂ solubility in mixtures monoethanolamine with organic solvents and water and commercial experience of energy saving gas purification technology. *Energy Convers. Manag.*, Vol. 39, No.16, 1998, 1665–1674.
- [69] Wilk A., Więclaw-Solny L., Kierzkowska-Pawlak H., Stec M., Śpiewak D., Spietz T.: Effect of the solvent composition on the heat of absorption in the CO₂ capture from flue gases. *Przem. Chem.*, Vol. 93, No.12, 2014, 2237–2240.
- [70] Feron P.H.M., Cousins A., Jiang K., Zhai R., Garcia M.: An update of the benchmark post-combustion CO₂-capture technology. *Fuel*, Vol. 273, 2020, 117776.
- [71] Dubois L., Thomas D.: CO₂ Absorption into Aqueous Solutions of Monoethanolamine, Methyldiethanolamine, Piperazine and their Blends. *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 32, 2009, 710–718.
- [72] Piperazine – Why It's Used and How It Works. *The Contactor*, Vol. 2, No.4, 2008,.
- [73] Kermeli K., Worrell E., Graus W., Corsten M.: Energy Efficiency and Cost Saving Opportunities for Ammonia and Nitrogenous Fertilizer Production. 2017, 162.
- [74] Appl M., Wagner U., Henrici H.J., Kuessner K., Volkamer K., Fuerst E.: Removal of CO₂ and/or H₂S and/or COS from gases containing these constituents. 1982, US4336233.
- [75] Freeman S.A., Dugas R., Van Wagener D., Nguyen T., Rochelle G.T.: Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine. *Energy Procedia*, Vol. 1, No.1, 2009, 1489–1496.
- [76] Freeman S.A.: Degradation of Concentrated Piperazine and a Summary of the 8 m Piperazine Pilot Plant Campaign. The University of Texas, Austin, 2009.
- [77] Dugas R., Rochelle G.: Absorption and desorption rates of carbon dioxide with monoethanolamine and piperazine. *Energy Procedia*, Vol. 1, No.1, 2009, 1163–1169.
- [78] Chen E., Fulk S., Sache D., Lin Y., Rochelle G.T.: Pilot Plant Activities with Concentrated Piperazine. *Energy Procedia*, Vol. 63, 2014, 1376–1391.
- [79] Brau J.-F., Neveux T., Louis-Louisy M.: Assessment of Amine Solvent Flexibility in the OCTAVIUS Project. *Energy Procedia*, Vol. 114, 2017, 1366–1379.
- [80] Khan A.A., Halder G.N., Saha A.K.: Carbon dioxide capture characteristics from flue gas using aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and monoethanolamine (MEA) solutions in packed bed absorption and regeneration columns. *Int. J. Greenh. Gas Control*, Vol. 32, 2015, 15–23.
- [81] Yoshida K., Mimura T., Shimojo S., Karasaki M., Iijima M., Seto T., Mitsuoka S.: Method for removing carbon dioxide from combustion exhaust gas. 2000, US6036931.
- [82] Final Report Summary - CESAR (CO₂ Enhanced Separation and Recovery). European Commission, 2012.

- [83] Butwell K., Kubek D.: Process for CO₂ removal. 1980, US4184855.
- [84] Le Moullec Y., Neveux T., Al Azki A., Chikukwa A., Hoff K.A.: Process modifications for solvent-based post-combustion CO₂ capture. *Int. J. Greenh. Gas Control*, Vol. 31, 2014, 96–112.
- [85] Shoeld M.: Purification and separation of gaseous mixtures. 1934, US1971798.
- [86] Oyenekan B.A., Rochelle G.T.: Energy Performance of Stripper Configurations for CO₂ Capture by Aqueous Amines. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, No.8, 2006, 2457–2464.
- [87] Stec M., Tatarczuk A., Więclaw-Solny L., Krótki A., Ściążko M., Tokarski S.: Pilot plant results for advanced CO₂ capture process using amine scrubbing at the Jaworzno II Power Plant in Poland. *Fuel*, Vol. 151, 2015, 50–56.
- [88] Śpiewak D., Krótki A., Spietz T., Stec M., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Wilk A.: PDU-scale experimental results of CO₂ removal with AMP/PZ solvent. *Chem. Process Eng.*, Vol. 36, No.1, 2015, 39–48.
- [89] Lyddon L., Nguyen H.: Analysis of Various Flow Schemes for Sweetening with Amines. *Proc. Seventy-Eighth GPA Annu. Conv.*, 1999, 177–184.
- [90] Hecke F.V.: Regeneration of regenerable aqueous scrubbing solutions used for removing acidic gases from gas mixtures. 1977, US4035166.
- [91] Oyenekan B.A., Rochelle G.T.: Alternative stripper configurations for CO₂ capture by aqueous amines. *AIChE J.*, Vol. 53, No.12, 2007, 3144–3154.
- [92] Le Moullec Y., Kanniche M.: Screening of flowsheet modifications for an efficient monoethanolamine (MEA) based post-combustion CO₂ capture. *Int. J. Greenh. Gas Control*, Vol. 5, No.4, 2011, 727–740.
- [93] Cousins A., Wardhaugh L.T., Feron P.H.M.: Preliminary analysis of process flow sheet modifications for energy efficient CO₂ capture from flue gases using chemical absorption. *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol. 89, No.8, 2011, 1237–1251.
- [94] Alcántara-Avila J.R., Gómez-Castro F.I., Segovia-Hernández J.G., Sotowa K.-I., Horikawa T.: Optimal design of cryogenic distillation columns with side heat pumps for the propylene/propane separation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, Vol. 82, 2014, 112–122.
- [95] PLATECOIL® Prime Surface Heat Exchanger. (<https://www.tranter.com/>)
- [96] Rivero R.: Exergy simulation and optimization of adiabatic and diabatic binary distillation. *Energy*, Vol. 26, No.6, 2001, 561–593.
- [97] Røsjorde A., Kjelstrup S.: The second law optimal state of a diabatic binary tray distillation column. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 60, No.5, 2005, 1199–1210.
- [98] Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A., Wilk A., Stec M., Spietz T., Chwoła T., Ściążko M.: Sprawozdanie z realizacji zadania badawczego dla NCBiR pt.: Modelowanie, badania laboratoryjne oraz technologiczne wychwytu CO₂ w skali pilotowej. Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze, 2015.
- [99] Budner Z., Krótki A., Ładak T., Popowicz J., Sobolewski A., Ściążko M., Tatarczuk A., Tchorz J., Tokarski S., Więclaw-Solny L., Wójcik J.: Sposób regeneracji roztworów

- absorpcyjnych alkanoloamin w procesie usuwania ditlenku węgla z gazów spalinowych. 2018, PL 230638B1.
- [100] Budner Z., Dula A., Wójcik J., Sobolewski A., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A.: Urządzenie do regeneracji roztworów absorpcyjnych. 2018, PL 230640B1.
- [101] Budner Z., Dula A., Wójcik J., Sobolewski A., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A.: Sposób regeneracji roztworów absorpcyjnych. 2018, PL 230641B1.
- [102] Wagener H.D.: Stripper modeling for CO₂ removal using monoethanolamine and piperazine solvents. Rozprawa doktorska. The University of Texas, Austin, 2011.
- [103] Stoffregen T., Rigby S., Jovanovic S., Krishnamurthy K.R.: Pilot-scale Demonstration of an Advanced Aqueous Amine-based Post-combustion Capture Technology for CO₂ Capture from Power Plant Flue Gases. *Energy Procedia*, Vol. 63, 2014, 1456–1469.
- [104] Iijima M., Kamijo T., Yonekawa T., Mimura T., Yagi Y.: Apparatus and method for recovering CO₂. 2005, EP1736231.
- [105] Zhao B., Liu F., Cui Z., Liu C., Yue H., Tang S., Liu Y., Lu H., Liang B.: Enhancing the energetic efficiency of MDEA/PZ-based CO₂ capture technology for a 650MW power plant: Process improvement. *Appl. Energy*, Vol. 185, 2017, 362–375.
- [106] Li K., Cousins A., Yu H., Feron P., Tade M., Luo W., Chen J.: Systematic study of aqueous monoethanolamine-based CO₂ capture process: model development and process improvement. *Energy Sci. Eng.*, Vol. 4, No.1, 2016, 23–39.
- [107] Lin Y.-J., Rochelle G.T.: Optimization of Advanced Flash Stripper for CO₂ Capture using Piperazine. *Energy Procedia*, Vol. 63, 2014, 1504–1513.
- [108] Mumford K.A., Wu Y., Smith K.H., Stevens G.W.: Review of solvent based carbon-dioxide capture technologies. *Front. Chem. Sci. Eng.*, Vol. 9, No.2, 2015, 125–141.
- [109] Vega F., Baena-Moreno F.M., Gallego Fernández L.M., Portillo E., Navarrete B., Zhang Z.: Current status of CO₂ chemical absorption research applied to CCS: Towards full deployment at industrial scale. *Appl. Energy*, Vol. 260, No.C, 2020,.
- [110] Tatarczuk A., Ściążko M., Stec M., Tokarski S.: Capture of CO₂ from exhaust gases on pilot scale using amine absorption. *Chem. Int.*, Vol. 67, No.5, 2013, 407–414.
- [111] Krótki A., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Stec M., Śpiewak D., Wilk A., Spietz T., Chwoła T.: Amine-based pilot plant tests-the Jaworzno power plant campaigns. *Zesz. Nauk. Inst. Gosodarki Surowcami Miner. Energia Pol. Akad. Nauk*, No.90, 2015, 93–103.
- [112] Więclaw-Solny L.: The development of flue gases CO₂ capture process. *Rozwój technologii usuwania CO₂ ze spalin bloków węglowych*. *Przem. Chem.*, Vol. 1, No.1, 2017, 228–233.
- [113] Wilk A., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A., Spietz T., Chwoła T.: Solvent selection for CO₂ capture from gases with high carbon dioxide concentration. *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 34, No.8, 2017, 1–9.
- [114] Krótki A., Tatarczuk A., Więclaw-Solny L., Stec M., Sobolewski A., Tokarski S.: CO₂ amine absorption as an opportunity to reduce emissions from domestic coal-fired power plants. *Przem. Chem.*, Vol. 93, No.12, 2014, 2241–2245.

- [115]Stec M., Tatarczuk A., Więclaw-Solny L., Krótki A., Spietz T., Wilk A., Śpiewak D.: Demonstration of a post-combustion carbon capture pilot plant using amine-based solvents at the Łaziska Power Plant in Poland. *Clean Technol. Environ. Policy*, Vol. 18, No.1, 2016, 151–160.
- [116]Spietz T., Chwoła T., Krótki A., Tatarczuk A., Więclaw-Solny L., Wilk A.: Ammonia emission from CO₂ capture pilot plant using aminoethylethanolamine. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2017, 1–8.
- [117]Eiken O., Ringrose P., Hermanrud C., Nazarian B., Torp T.A., Høier L.: Lessons learned from 14 years of CCS operations: Sleipner, In Salah and Snøhvit. *Energy Procedia*, Vol. 4, 2011, 5541–5548.
- [118] The Carbon Capture and Sequestration Technologies - MIT. (<https://sequestration.mit.edu/index.html>)
- [119]Brzęczek M.: Analiza możliwości zwiększenia efektywności elektrowni gazowo-parowej bez i z instalacją wychwytu i sprężenia CO₂. Rozprawa doktorska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2016.
- [120]Mikosz D.: Analiza efektywności termodynamicznej i ekonomicznej bloku wielopaliwowego zintegrowanego z instalacją separacji CO₂. Rozprawa Doktorska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2017.
- [121]Wilk A., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Spietz T., Chwoła T., Krótki A., Stec M.: Energy storage in methane as a form of CO₂ utilization in the energy sector. *Przem. Chem.*, Vol. 96, No.5, 2017, 1146–1151.
- [122] Benzyna bezołowiowa 95. (<http://www.orklen.pl>)
- [123]Dobras S., Więclaw-Solny L., Chwoła T., Krótki A., Wilk A., Tatarczuk A.: Odnawialny metanol jako paliwo oraz substrat w przemyśle chemicznym. *Zesz. Nauk. Inst. Gospod. Surowcami Miner. Energią PAN*, Vol. nr 98, 2017,.
- [124]Bertau M., Offermanns H., Plass L., Schmidt F., Wernicke H.-J.: *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future: Asinger's Vision Today*. Springer Science & Business Media, 2014.
- [125]Więclaw-Solny L., Wilk A., Chwoła T., Krótki A., Tatarczuk A., Zdeb J.: Catalytic carbon dioxide hydrogenation as a prospective method for energy storage and utilization of captured CO₂. *J. Power Technol.*, Vol. 96, No.4, 2016, 213–218.
- [126]Dobras Sz.: Methane from the Power to Gas processes - ecological fuel for car engines. *Bull. Miner. Energy Econ. Res. Inst. Pol. Acad. Sci.*, Vol. 104, 2018, 97–106.
- [127]Chwoła T., Spietz T., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A., Dobras S., Wilk A., Tchórz J., Stec M., Zdeb J.: Pilot plant initial results for the methanation process using CO₂ from amine scrubbing at the Łaziska power plant in Poland. *Fuel*, 2019, 116804.
- [128]Solny L.W., Krótki A., Tatarczuk A., Liszka M., Malik T., Zdeb J., Smółka W., Rożnowski W., Kobyłańska-Pawlisz M., Kurowski Ł.: A system for thermal integration of natural gas synthesis with a CO₂ removal module. 2020, PL428926A1.
- [129]Solny L.W., Krótki A., Tatarczuk A., Sobolewski A., Wilk A., Spietz T., Chwoła T., Stec M., Jastrzab K., Dobras S., Liszka M., Malik T., Zdeb J., Smółka W.: A method of

- integrating the thermal synthesis of natural gas with the CO₂ removal module. 2020, PL428477A1.
- [130] Baj S., Chrobok A., Siewniak A., Krawczyk T., Tatarczuk A.: Absorption of carbon dioxide in ionic liquid solutions of alkanoloamines. *Przem. Chem.*, Vol. T. 90, nr 12, 2011, 2202–2206.
- [131] Wilk A., Więclaw-Solny L., Dreszer K., Tatarczuk A., Krótki A.: Influence of activating additives on the sorption capacity of aqueous solutions based on N-methyldientanoloamine - MDEA. *Karbo*, Vol. 57, No.2, 2012, 123–130.
- [132] Wilk A., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Śpiewak D., Krótki A.: Effect of composition of absorption solution on carbon dioxide removal efficiency. *Przem. Chem.*, Vol. 92, No.1, 2013, 120–125.
- [133] Wilk A., Więclaw-Solny L., Krótki A., Śpiewak D.: Impact of the composition of absorption blend on the efficiency of CO₂ removal. *Chem. Int.*, Vol. 67, No.5, 2013, 399–406.
- [134] Stec M., Wilk A., Więclaw-Solny L.: Absorpcja CO₂ w wodnych roztworach N-metylodietanoloaminy: Dane eksperymentalne i model Deshmukha-Mathera. *Karbo*, Vol. Nr 3, 2013,.
- [135] Krótki A., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Wilk A., Śpiewak D.: Laboratory research studies of CO₂ absorption with the use of 30% aqueous monoethanolamine solution. *Arch. Spalania*, Vol. 12, 2012, 195–203.
- [136] Krótki A., Śpiewak D., Więclaw-Solny L., Wilk A., Tatarczuk A.: Wpływ natężenia przepływu gazu i cieczy na sprawność absorpcji CO₂ w 30% roztworze monoetanoloaminy. *Inż. Apar. Chem.*, Vol. 53, No.1, 2014, 23–26.
- [137] Śpiewak D., Krótki A., Spietz T., Więclaw-Solny L., Wilk A.: Porównanie wyników badań procesu usuwania CO₂ z mieszanin gazów dla sorbentów aminowych. *Inż. Apar. Chem.*, Vol. 53, No.4, 2014, 308–310.
- [138] Krótki A., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Stec M., Wilk A., Śpiewak D., Spietz T.: Laboratory Studies of Post-combustion CO₂ Capture by Absorption with MEA and AMP Solvents. *Arab. J. Sci. Eng.*, Vol. 41, No.2, 2016, 371–379.
- [139] Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A., Stec M.: The technological research progress of amine-based CO₂ capture. *Polityka Energ.*, Vol. 16, No.4, 2013, 229–240.
- [140] Krótki A., Śpiewak D., Więclaw-Solny L., Spietz T., Tatarczuk A.: Badanie procesu usuwania CO₂ metodą absorpcji aminowej w skali półtechnicznej. *Inż. Apar. Chem.*, Vol. 53, No.4, 2014, 265–266.
- [141] Stec M., Tatarczuk A., Więclaw-Solny L., Krótki A., Spietz T., Wilk A.: Process development unit experimental studies of a split-flow modification for the post-combustion CO₂ capture process. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, Vol. 12, No.2, 2017, 283–291.
- [142] Lajnert R., Latkowska B.: Clean Coal Technologies Center in Zabrze – possibilities of technological research. *Przem. Chem.*, Vol. 92, No.2, 2013, 215–221.
- [143] Krótki A., Tatarczuk A., Więclaw-Solny L., Stec M., Sobolewski A., Tokarski S.: Absorpcja CO₂ w roztworach amin szansą obniżenia emisji krajowych elektrowni węglowych. *Przem. Chem.*, Vol. T. 93, nr 12, 2014, 2241–2245.

- [144]Stec M., Tatarczuk A., Więclaw-Solny L., Krótki A., Spietz T., Wilk A., Śpiewak D.: Experimental Results of Split-Flow Modification for Post-combustion CO₂ Capture Process. In: Aloui F, Dincer I, editors. Exergy for A Better Environment and Improved Sustainability 2: Applications. Springer International Publishing, Cham, 2018. p. 441–453.
- [145]Tatarczuk A., Krótki A., Stec M., Kolon P., Popowicz J., Grudnik K.: Projekt bazowy: Przewoźna instalacja pilotowa do usuwania CO₂ ze spalin. 2011,.
- [146]Stec M., Tatarczuk A., Śpiewak D., Wilk A.: Densities, Excess Molar Volumes, and Thermal Expansion Coefficients of Aqueous Aminoethylethanolamine Solutions at Temperatures from 283.15 to 343.15 K. *J. Solut. Chem.*, Vol. 43, No.5, 2014, 959–971.
- [147]Stec M., Spietz T., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Wilk A., Sobolewski A.: Density of unloaded and CO₂-loaded aqueous solutions of piperazine and 2-amino-2-methyl-1-propanol and their mixtures from 293.15 to 333.15 K. *Phys. Chem. Liq.*, Vol. 0, No.0, 2015, 1–12.
- [148]Spietz T., Stec M., Wilk A., Krótki A., Tatarczuk A., Więclaw-Solny L.: Density correlation of carbonated amine solvents for CO₂ loading determination. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, 2018,.
- [149]Hilliard M.D.: A predictive thermodynamic model for an aqueous blend of potassium carbonate, piperazine, and monoethanolamine for carbon dioxide capture from flue gas. Rozprawa doktorska. The University of Texas, Austin, 2008.
- [150]Weiland R.H., Dingman J.C., Cronin D.B.: Heat capacity of aqueous monoethanolamine, diethanolamine, N-methyldiethanolamine, and N-methyldiethanolamine-based blends with carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 42, No.5, 1997,.
- [151]Chen Y.-R., Caparanga A.R., Soriano A.N., Li M.-H.: Liquid heat capacity of the solvent system (piperazine + 2-amino-2-methyl-1-propanol + water). *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. 42, No.4, 2010, 518–523.
- [152]Chen Y.-J., Li M.-H.: Heat Capacity of Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with 2-Amino-2-methyl-1-propanol. *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 46, No.1, 2001, 102–106.
- [153]Chen Y.-R., Caparanga A.R., Soriano A.N., Li M.-H.: Liquid heat capacity of the solvent system (piperazine + n-methyldiethanolamine + water). *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. 42, No.1, 2010, 54–59.
- [154]Maham Y., Hepler L.G., Mather A.E., Hakin A.W., Marriott R.A.: Molar heat capacities of alkanolamines from 299.1 to 397.8 K Group additivity and molecular connectivity analyses. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 93, No.9, 1997, 1747–1750.
- [155]Chiu L.-F., Li M.-H.: Heat Capacity of Alkanolamine Aqueous Solutions. *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 44, No.6, 1999, 1396–1401.
- [156]Bandrowski J.: Materiały pomocnicze do ćwiczeń i projektów z inżynierii chemicznej - Praca zbiorowa. VII. Skrypty Uczelniane - Politechnika Śląska, Gliwice, 2000.
- [157]Wagner W., Pruss A.: The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J Phys Chem Ref Data*, Vol. 31, 2002, 387–535.
- [158]Stull D.: Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds. *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 39, No.4, 1947, 517–540.

- [159] Akachuku A., Osei P.A., Decardi-Nelson B., Srisang W., Pouryousefi F., Ibrahim H., Idem R.: Experimental and kinetic study of the catalytic desorption of CO₂ from CO₂-loaded monoethanolamine (MEA) and blended monoethanolamine – Methyl-diethanolamine (MEA-MDEA) solutions. *Energy*, Vol. 179, 2019, 475–489.
- [160] Szega M.: Zastosowanie rachunku wyrównawczego do uwiarygodnienia wyników pomiarów w układzie cieplnym bloku energetycznego siłowni parowej. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2009.
- [161] Szega M.: Zaawansowana walidacja i uwiarygodnienie danych pomiarowych w procesach cieplnych. PAN. PAN, Katowice, 2016.
- [162] VDI-Richtlinien: Messunsicherheiten bei Abnahmemessungen an energie- und kraftwerkstechnischen Anlagen - Grundlagen. VDI 2048, 2000.
- [163] Kubiacyk A.: Poradnik: Określanie niepewności pomiarów. 2019,.
- [164] Artanto Y., Jansen J., Pearson P., Do T., Cottrell A., Meuleman E., Feron P.: Performance of MEA and amine-blends in the CSIRO PCC pilot plant at Loy Yang Power in Australia. *Fuel*, Vol. 101, 2012, 264–275.
- [165] Oexmann J.: Post -Combustion CO₂ Capture: Energetic Evaluation of Chemical Absorption Processes in Coal - Fired Steam Power Plants. Rozprawa doktorska. Technischen Universität Harburg, Hamburg, 2011.
- [166] Nwaoha C., Idem R., Supap T., Saiwan C., Tontiwachwuthikul P., Rongwong W., Al-Marri M.J., Benamor A.: Heat duty, heat of absorption, sensible heat and heat of vaporization of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP), Piperazine (PZ) and Monoethanolamine (MEA) tri-solvent blend for carbon dioxide (CO₂) capture. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 170, 2017, 26–35.
- [167] Kim I., Svendsen H.F.: Heat of Absorption of Carbon Dioxide (CO₂) in Monoethanolamine (MEA) and 2-(Aminoethyl)ethanolamine (AEEA) Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 46, No.17, 2007, 5803–5809.
- [168] Goto K., Okabe H., Chowdhury F.A., Shimizu S., Fujioka Y., Onoda M.: Development of novel absorbents for CO₂ capture from blast furnace gas. *Int. J. Greenh. Gas Control*, Vol. 5, No.5, 2011, 1214–1219.
- [169] Kim I., Hoff K.A., Mejdell T.: Heat of Absorption of CO₂ with Aqueous Solutions of MEA: New Experimental Data. *Energy Procedia*, Vol. 63, 2014, 1446–1455.
- [170] El Hadri N., Quang D.V., Goetheer E.L.V., Abu Zahra M.R.M.: Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO₂ capture process. *Appl. Energy*, Vol. 185, 2017, 1433–1449.
- [171] Chowdhury F.A., Okabe H., Yamada H., Onoda M., Fujioka Y.: Synthesis and selection of hindered new amine absorbents for CO₂ capture. *Energy Procedia*, Vol. 4, 2011, 201–208.
- [172] Dash S.K., Samanta A.N., Bandyopadhyay S.S.: Simulation and parametric study of post combustion CO₂ capture process using (AMP+PZ) blended solvent. *Int. J. Greenh. Gas Control*, Vol. 21, 2014, 130–139.

- [173] Oexmann J., Kather A.: Minimising the regeneration heat duty of post-combustion CO₂ capture by wet chemical absorption: The misguided focus on low heat of absorption solvents. *Int. J. Greenh. Gas Control*, Vol. 4, No.1, 2010, 36–43.
- [174] Quang D.V., Dindi A., Rayer A.V., Hadri N.E., Abdulkadir A., Abu-Zahra M.R.M.: Effect of moisture on the heat capacity and the regeneration heat required for CO₂ capture process using PEI impregnated mesoporous precipitated silica. *Greenh. Gases Sci. Technol.*, Vol. 5, No.1, 2015, 91–101.
- [175] Rayer A.V., Henni A.: Heats of Absorption of CO₂ in Aqueous Solutions of Tertiary Amines: N-Methyldiethanolamine, 3-Dimethylamino-1-propanol, and 1-Dimethylamino-2-propanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 53, No.12, 2014, 4953–4965.
- [176] Xie Q., Aroonwilas A., Veawab A.: Measurement of Heat of CO₂ Absorption into 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP)/Piperazine (PZ) Blends Using Differential Reaction Calorimeter. *Energy Procedia*, Vol. 37, 2013, 826–833.
- [177] Notz R., Mangalapally H.P., Hasse H.: Post combustion CO₂ capture by reactive absorption: Pilot plant description and results of systematic studies with MEA. *Int. J. Greenh. Gas Control*, Vol. 6, 2012, 84–112.
- [178] Dugas R.: MSc Thesis: Pilot Plant Study of Carbon Dioxide Capture by Aqueous Monoethanolamine. 2006,.
- [179] Mangalapally H.P., Notz R., Asprion N., Sieder G., Garcia H., Hasse H.: Pilot plant study of four new solvents for post combustion carbon dioxide capture by reactive absorption and comparison to MEA. *Int. J. Greenh. Gas Control*, Vol. 8, 2012, 205–216.
- [180] ProTreat v 6.5.1. Optimized Gas Treating, Inc., Manual, 2020.
- [181] Optimized Gas Treating, Inc. - Post-Combustion Carbon Capture. (https://www.ogtrt.com/carbon_capture)
- [182] Amrollahi Z., Ertesvåg I.S., Bolland O.: Optimized process configurations of post-combustion CO₂ capture for natural-gas-fired power plant—Exergy analysis. *Int. J. Greenh. Gas Control*, Vol. 5, No.6, 2011, 1393–1405.
- [183] Knudsen J.N., Andersen J., Jensen J.N., Biede O.: Evaluation of process upgrades and novel solvents for the post combustion CO₂ capture process in pilot-scale. *Energy Procedia*, Vol. 4, 2011, 1558–1565.
- [184] Pinto D.D.D., Knuutila H., Fytianos G., Haugen G., Mejdell T., Svendsen H.F.: CO₂ post combustion capture with a phase change solvent. Pilot plant campaign. *Int. J. Greenh. Gas Control*, Vol. 31, 2014, 153–164.
- [185] Tobiesen F.A., Svendsen H.F., Juliussen O.: Experimental validation of a rigorous absorber model for CO₂ postcombustion capture. *AIChE J.*, Vol. 53, No.4, 2007, 846–865.
- [186] Luis P.: Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario: Consequences and alternatives. *Desalination*, Vol. 380, 2016, 93–99.
- [187] Moser P., Wiechers G., Schmidt S., Garcia Moretz-Sohn Monteiro J., Charalambous C., Garcia S., Sanchez Fernandez E.: Results of the 18-month test with MEA at the post-combustion capture pilot plant at Niederaussem – new impetus to solvent management, emissions and dynamic behaviour. *Int. J. Greenh. Gas Control*, Vol. 95, 2020, 102945.

- [188] Oh H.-T., Ju Y., Chung K., Lee C.-H.: Techno-economic analysis of advanced stripper configurations for post-combustion CO₂ capture amine processes. *Energy*, Vol. 206, 2020, 118164.
- [189] Garcia M., Knuutila H.K., Gu S.: ASPEN PLUS simulation model for CO₂ removal with MEA: Validation of desorption model with experimental data. *J. Environ. Chem. Eng.*, Vol. 5, No.5, 2017, 4693–4701.
- [190] Enaasen Flø N., Knuutila H., Kvamsdal H.M., Hillestad M.: Dynamic model validation of the post-combustion CO₂ absorption process. *Int. J. Greenh. Gas Control*, Vol. 41, 2015, 127–141.
- [191] Jung J., Jeong Y.S., Lee U., Lim Y., Han C.: New Configuration of the CO₂ Capture Process Using Aqueous Monoethanolamine for Coal-Fired Power Plants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 54, No.15, 2015, 3865–3878.
- [192] Narodowy Bank Polski - Internetowy Serwis Informacyjny. (<https://www.nbp.pl/>)
- [193] Informacja Prezesa URE (nr 16/2021) w sprawie średniej ceny sprzedaży energii elektrycznej na rynku konkurencyjnym za rok 2020.
- [194] Zapart L., Ściążko M., Dreszer K.: Szacowanie kosztów inwestycji przyszłościowych technologii konwersji węgla. *Polityka Energ.*, Vol. T. 10, spec. 2, 2007, 683–696.
- [195] Tatarczuk A., Zapart L., Dreszer K., Ściążko M.: Modelowanie procesowe i ekonomiczne wytwarzania metanolu poprzez zgazowanie węgla kamiennego. *Przem. Chem.*, Vol. T. 89, nr 6, 2010, 831–836.
- [196] Jenkins S.: 2020 annual CEPCI average value. 2021.
- [197] Contingency Cost | Global CCS Institute. (<https://hub.globalccsinstitute.com>)
- [198] DOE Sponsored Report On Impact of San Juan Generating Station | Enchant Energy. The U.S. Department of Energy, 2020.
- [199] Wildgust N., Leroux K.M., Botnen B.W., Daly D.J., Jensen M.D., Kalenze N.S., Burton-Kelly M.E., Dalkhaa C., Doll T.E., Gorecki C.D.: Pre-feasibility study of CCS in western Nebraska. *Int. J. Greenh. Gas Control*, Vol. 84, 2019, 1–12.
- [200] James R.E., Kearins D., Turner M., Woods M., Kuehn N., Zoelle A.: Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants Volume 1: Bituminous Coal and Natural Gas to Electricity. National Energy Technology Laboratory (NETL), Pittsburgh, PA, Morgantown, WV (United States), 2019.
- [201] Kearns D., Liu H., Consoli C.: Technology Readiness and Costs of CCS. Global CCS Institute, 2021.

ZAŁĄCZNIKI

- A. Schemat ogólny procesu wychwytu CO₂ w Instalacji Pilotowej
- B. Szczegółowe równania bilansu masowego
- C. Karty danych testów pilotowych
- D. Tabele danych testów modelowych