

Zastosowanie absorpcji aminowej do usuwania CO₂ ze spalin w skali pilotowej

Adam TATARCZUK, Marek ŚCIAŻKO, Marcin STEC – Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze; Stanisław TOKARSKI – TAURON Wytwarzanie S.A.

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2013, 67, 5, 407–414

Wstęp

Zgodnie z art. 10 ust. 1 znowelizowanej dyrektywy EU ETS 2009/29/WE, w trzecim okresie rozliczeniowym (2013–2020) systemu handlu przydziałami emisji gazów cieplarnianych, aukcje stanowią podstawową metodę rozdziału uprawnień do emisji [1]. Wyjątek od tej reguły stanowią energochłonne sektory przemysłu (narażone na zjawisko tzw. ucieczki emisji), pozostałe sektory przemysłu (wg zasady stopniowego odchodzenia od przydziału darmowych uprawnień), a także sektor elektroenergetyki w niektórych państwach członkowskich objętych derogacją, tj. Bułgaria, Cypr, Czechy, Estonia, Węgry, Litwa, Rumunia i Polska. W zamian, sektory te zobowiązane są do inwestycji w modernizację sektora równoważną wartości przydzielonych bezpłatnych uprawnień. Oznacza to, że od 1 stycznia 2013 r. krajowy sektor energetyczny, zmuszony do ponoszenia kosztów środowiskowych związanych z emisją CO₂, staje przed wyborem: kupna pozwoleń na emisję CO₂ (100% akcji w systemie aukcyjnym po okresie derogacji) bez inwestycji w technologie CCS (Carbon Capture and Storage) lub wykorzystania okresu derogacji na sprawdzenie i wprowadzenie do praktyki przemysłowej technologii CCS. Z uwagi na charakter rodzimego sektora energetycznego, opartego na klasycznych metodach spalania węgla, który stanowi główny nośnik energii, w najbliższych latach najbardziej prawdopodobne do zastosowania w blokach energetycznych będą technologie usuwania CO₂ ze spalin *post-combustion* (możliwe do implementacji w istniejących obiektach energetycznych bez konieczności drastycznych zmian technologicznych bloku) [2].

Z uwagi na specyfikę spalin z bloków węglowych (cienienie atmosferyczne, stężenie CO₂ do 15%), do wychwytu CO₂ wytypowano absorpcję chemiczną ditlenku węgla w roztworach amin. Proces ten został opracowany w celu oczyszczania gazu ziemnego ze składników kwaśnych (H₂S i CO₂), a następnie przystosowano go do pozyskiwania ditlenku węgla w celu uwęglania solanek, produkcji suchego lodu, do zastosowań spożywczych oraz intensyfikacji wydobycia ropy naftowej. Istniejące na świecie instalacje wychwytu CO₂ metodą aminową są z reguły znacznie mniejsze niż wymagałaby tego skala energetyki. Obecnie minimalna wielkość budowanych bloków węglowych wynosi 500 MWe, (ok. 9200 t CO₂/d), podczas gdy dotychczasowe doświadczenia eksploatacyjne w przemyśle chemicznym nie przekraczają skali pojedynczego ciągu 500 t CO₂/d [3]. Dow Chemical Co. (proces przejęty później przez Fluor Daniel Inc.), Kerr-McGee Chemical Corp. i ABB Lummus Crest Inc. odegrały kluczową rolę w rozwoju technologii usuwania CO₂ z gazów przy zastosowaniu sorbentów aminowych. Technologia ta pozwala na usunięcie ok. 75–96% CO₂ i uzyskanie prawie czystego strumienia CO₂ (>99%). Do komercyjnie dostępnych technologii separacji CO₂, stosowanych głównie w instalacjach chemicznych i petrochemicznych należą: Econamine FG/Econamine FG plus oferowane przez Fluor, ABB Lummus Crest MEA, Mitsubishi Heavy Industries i Kansai Electric Power [4]. Analizując dostępne informacje na temat prowadzonych i planowanych projektów badawczych procesów usuwania CO₂ ze strumieni gazowych, w tym również ze spalin, wnioskować można, że gro- no potencjalnych przyszłych dostawców technologii separacji CO₂ znacznie się poszerzy [5 ÷ 7].

Strategiczny program badawczy „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii”

Z punktu widzenia krajowych potrzeb rozwoju technologii CCS, w najbliższej perspektywie czasowej największe znaczenie aplikacyjne dla krajowego sektora energetycznego będą miały wyniki prac Zadania badawczego I: „Opracowanie technologii dla wysokosprawnych „zero-emisyjnych” bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem CO₂ ze spalin”, strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych pn. „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii” realizowanego w latach 2010–2015 [3]. Celem tego zadania jest przygotowanie wprowadzenia do polskiego systemu wytwarzania elektryczności prawie zero-emisyjnego bloku węglowego o wysokiej sprawności.

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla jest w ramach zadania badawczego realizatorem zakresu związanego z procesem wychwytu CO₂ ze spalin. Prowadzone do tej pory prace obejmują charakterystykę ciekłych sorbentów oraz badania procesu absorpcji i desorpcji CO₂ w roztworach amin w skali: 5 i 100 m³/h. Kolejnym etapem będą badania przemysłowe przy zastosowaniu Instalacji Pilotowej o nominalnej wydajności 200 m³/h. Instalacja ta została wybudowana w 2012 r. ze środków partnerów przemysłowych projektu: TAURON Polska Energia SA i TAURON Wytwarzanie SA i jest pierwszą tego typu instalacją w Polsce, przewidzianą do badań procesu usuwania CO₂ z rzeczywistych spalin bloku węglowego przy wykorzystaniu absorpcji chemicznej. W Tabelicy I przedstawiono zestawienie podobnych instalacji pilotowych na świecie.

Tabelica I

Przegląd wybranych instalacji pilotowych do usuwania CO₂ [7]

Start	Kraj	Lokalizacja	Ilość usuwanego CO ₂	Absorbent	Partnerzy
2008	Niemcy	Hamburg Reitbrook	125 kg/d	THF, DME	E.ON Hanse
2008	Australia	Elektrownia Munmorah	1 t/d	Amoniak	Fundacja Asian Pacific Partnership
2009	Niemcy	Elektrownia Nideraussem	7 t/d	b/d	RWE, Linde, BASF
2009	USA	South Charleston, West Virginia	5 t/d	b/d	Alstom, Dow Chemical
2010	Niemcy	Wilehlmshaven	8 t/d	MEA	Fluor Daniels, E.ON
2010/2011	Niemcy	Duisburg	6 t/d	MEA	LUAT,IUTAEF- RuhrE.on, Hitachi
2013	Polska	Elektrownia Łaziska	1,3 t/d	MEA r-ry amin	TAURON, ICHPW

W ramach przygotowania do testów przemysłowych, zespół IChPW prowadzi badania ukierunkowane na obniżenie energochłon-

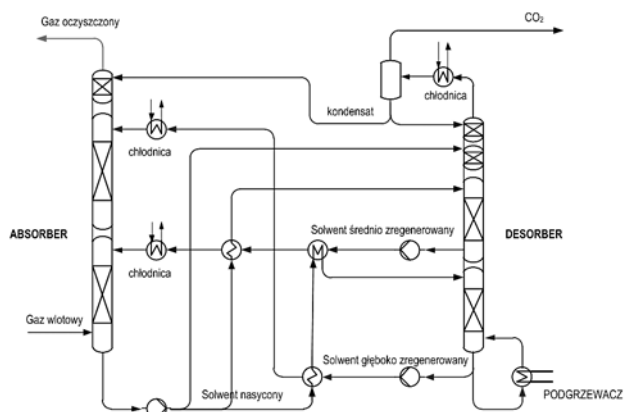
ności procesu, m.in. poprzez dobór mieszanki rozpuszczalników oraz poprzez zmianę konfiguracji dotychczasowych układów technologicznych. Do tej pory przebadano, pod kątem kinetyki i równowag absorpcyjnych, układy mieszanin aminowych o następujących składach:

- 30% MEA – jako roztwór referencyjny
 - MEA/MDEA/ciecz organiczna/aktywator/H₂O
 - amina pierwszorzędowa/amina z zawadą steryczną/ciecz organiczna/aktywator/H₂O
 - amina z zawadą steryczną/amina trzeciorzędowa/ciecz organiczna/aktywator/H₂O
 - MEA, ciecz jonowa
- zgodnie z obowiązującymi trendami badawczymi na świecie [8].

Koncepcja technologiczna Instalacji Pilotowej

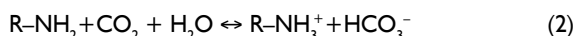
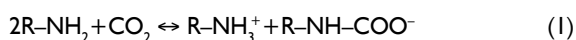
Według obowiązujących norm, stężenie tlenków siarki w spalinach dla dużych bloków energetycznych, nie powinno przekraczać 200 mg/m³. Taki stopień odsiarczenia nie jest wystarczający, by zapewnić poprawność działania dostępnych technologii usuwania CO₂ opartych na sorbentach aminowych. Przyjęto zatem, że w celu uniknięcia znacznych kosztów operacyjnych związanych z degradacją amin pod wpływem związków siarki, konieczne jest obniżenie stężenia SO₂ w spalinach kierowanych do instalacji CCS do wartości 20 mg/m³ [9].

W związku z takim wymaganiem, Instalację Pilotową wyposażono w moduł głębokiego odsiarczenia spalin, w którym prowadzi się absorpcję SO₂ w wodnym roztworze węglanu i wodorowęglanu sodu z wytworzeniem kwaśnego siarczanu(IV) sodu. Rozwiązanie takie pozwoli na przebadanie wpływu zawartości SO_x w spalinach kierowanych do absorbera na proces degradacji amin.



Rys. 1. Schemat procesowy modułu usuwania CO₂

Podstawowym układem technologicznym Instalacji Pilotowej jest moduł usuwania CO₂ ze spalin z zastosowaniem roztworu aminowego, który składa się z kilku węzłów procesowych (Rys. 1). Najważniejszym z nich jest absorber, do którego doprowadzane są spaliny z sekcji głębokiego odsiarczenia o natężeniu ok. 208 m³/h. Gaz wprowadzony w dolnej części kolumny wznosi się, kontaktując ze spływającym po wypełnieniu roztworem wodnym aminy. Wychwyt CO₂ ze strumienia gazu następuje w wyniku absorpcji z towarzyszącymi reakcjami chemicznymi (1) i (2) [10].



Kolejnym węzłem procesowym jest zespół odzysku ciepła układowego, zlokalizowany pomiędzy absorberem i desorberem. Część ciepła zawartego w gorącym roztworze zregenerowanym opuszczającym desorber oddawana jest strumieniowi roztworu nasyconego kierowanego do regeneracji. Węzeł odzysku ciepła ma kluczowy

wpływ na wskaźniki energetyczne charakteryzujące cały proces, zmniejszając zapotrzebowanie na energię w wyparce desorbera, ponieważ zasilający go roztwór nasycony jest wstępnie podgrzany w krzyżowym wymienniku ciepła.

Wychwycony w węźle absorpcji CO₂ jest wydzielany w węźle regeneracji roztworu roboczego. Głównym elementem węzła jest kolumna desorpcyjna, w której dzięki dostarczonemu ciepłu następuje uwolnienie CO₂ z roztworu. Ciepło dostarczane jest w podgrzewaczu, przez który cyrkulowany jest roztwór absorbentu. Unoszące się w kolumnie desorpcyjnej gorące opary dostarczają ciepło bezpośrednio do spływającego w przeciwnym kierunku roztworu i częściowo kondensują. Odbierana ze szczytu mieszanina pary wodnej i CO₂ jest chłodzona, a wydzielony kondensat zwracany jest do układu.

W odróżnieniu do klasycznej konfiguracji, w Instalacji Pilotowej zastosowano układ z rozdzielonych strumieni roztworu roboczego, cyrkulującego pomiędzy węzłami absorpcji i regeneracji. Zabieg ten pozwolił na wyprowadzenie części cieczy ze środkowej części regeneratora (roztwór częściowo zregenerowany) i wykorzystanie go do zgrubnego usunięcia CO₂ ze strumienia gazu w dolnej części absorbera. W układzie tym absorber podzielono na sekcję dolną, do wychwytu wstępnego, i sekcję górną, do wychwytu głębokiego. Desorber również podzielono na sekcję górną, do regeneracji częściowej, i sekcję dolną, do regeneracji głębokiej. Rozwiązanie takie, według badań symulacyjnych, pozwala na zmniejszenie o kilka procent zapotrzebowania na energię niezbędną do regeneracji roztworu aminy [11].

Instalacja Pilotowa do usuwania CO₂ ze spalin

Instalacja Pilotowa składa się z trzech części: technologicznej, magazynowej i nadzoru. Każdą z tych części przystosowano do transportu samochodowego poprzez umieszczenie w typowych kontenerach transportowych.

Ciąg technologiczny służący do realizacji procesu usuwania CO₂ ze spalin, składający się z 40 aparatów, zlokalizowany jest w Kontenerze Technologicznym (Fot. 1). Dostęp do wszystkich urządzeń i układów regulacji zapewniają podnoszone rolety zainstalowane na całej długości ścian bocznych kontenera.



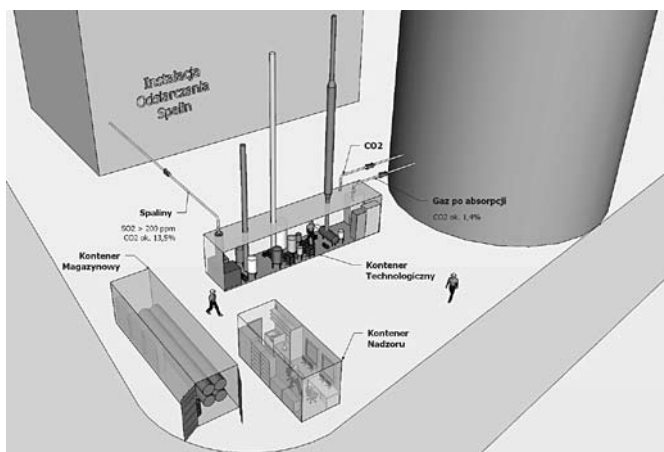
Fot. 1. Kontener Technologiczny podczas fazy rozruchowej

Podstawowym elementem części technologicznej są trzy kolumny sorpcyjne o wysokości do 15 m. Urządzenia te, wraz z konstrukcjami wsporczymi na czas transportu instalacji, są demontowane i składowane w Kontenerze Magazynowym. Dla zapewnienia prawidłowej pracy instalacji oraz w celu monitorowania kluczowych parametrów procesu i pozyskania odpowiedniej ilości danych do analizy, zainstalowano w układzie ok. 180 punktów pomiarowych. Otrzymywane dane są przesyłane do układu sterowania zlokalizowanego w Kontenerze Nadzoru, gdzie ponadto mieści się podręczne laboratorium i pomieszczenie obsługi. Wizualizację instalacji przedstawiono na Rysunku 2.

Tablica 2

Parametry strumieni gazowych

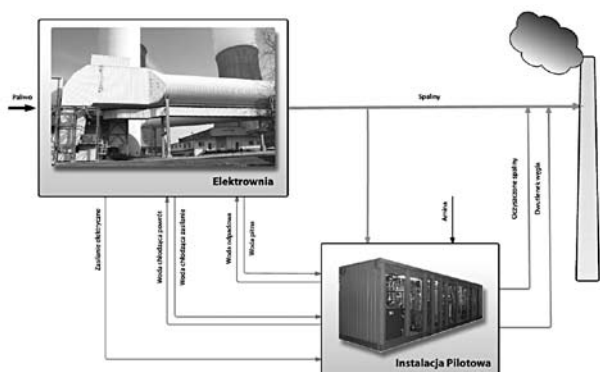
Parametr	Jedn.	Spaliny doprowadzone	Spaliny oczyszczone	Strumień ditlenku węgla		
Strumień spalin	kg/h	298,5	250,1	55,6		
	m ³ /h	227,9	207,8	29,2		
Temp.	°C	99	60	40		
Ciśnienie	MPaabs	0,100	0,105	0,105		
Skład gazu						
	%obj.	mg/m ³ _n	%obj.	mg/m ³ _n	%obj.	mg/m ³ _n
N ₂	65,913		72,280		0,037	
O ₂	7,501		8,225		0,007	
CO ₂	13,492		1,466		94,672	
H ₂ O	12,243		17,111		5,273	
Ar	0,800		0,877		0,001	
SO ₂	0,009	257	0,000	0	0,000	0
NO	0,021	281	0,023	308	0,000	0
NO ₂	0,001	21	0,000	0	0,010	205
CO	0,016	200	0,018	225	0,000	0
Popiół	0,004	103	0,000	0	0,000	0



Rys. 2. Wizualizacja Przewoźnej Instalacji Pilotowej

Głównym celem planowanych badań będzie potwierdzenie możliwości zastosowania roztworów amin w procesie usuwania CO₂ z rzeczywistych spalin pochodzących z kotłów węglowych oraz określenie wpływu podstawowych parametrów pracy na sprawność procesu, a także sprawdzenie skuteczności opracowanych w trakcie badań sorbentów [10]. Uzyskana wiedza oraz dane z instalacji mogą posłużyć w przyszłości do optymalizacji układów usuwania CO₂ ze spalin.

W pierwszej kolejności badania będą prowadzone na spalinach pochodzących z kotła pyłowego w elektrowni TAURON Wytwarzanie S.A. Oddział Elektrownia Łaziska, gdzie instalacja będzie zlokalizowana i podłączona do układu technologicznego w okolicach Instalacji Odsiarczania Spalin w marcu 2013 (Rys. 3) [12].



Rys. 3. Schemat podłączenia Instalacji Pilotowej do elektrowni

W Tablicy 2 zestawiono projektowe parametry bilansowe spalin doprowadzanych i oczyszczonych oraz wydzielonego strumienia CO₂. W 2014 r. instalacja zostanie przewieziona do TAURON Wytwarzanie S.A. Oddział Jaworzno, gdzie prowadzone będą badania na spalinach z kotła fluidalnego. Z uwagi na specyfikę pracy tego typu kotła i zastosowaną metodę odsiarczania spalin, gaz kierowany do Instalacji Pilotowej charakteryzować się będzie zwiększoną zawartością związków siarki.

W ramach przygotowań do planowanych badań pilotowych, IChPW od kilku lat prowadzi intensywne badania nad rozwojem prezentowanej technologii, w efekcie czego powstała między innymi stacjonarna instalacja do usuwania CO₂ z wydajnością 20–100 m³/h. 13 grudnia 2012 r. zespół przeprowadził pierwszy w Polsce w tej skali kilkugodzinny test usuwania CO₂ ze spalin wykorzystując metodę absorpcji aminowej, dane szczegółowe na temat przeprowadzonego testu przedstawiono w Tablicy 3. Zapoczątkowane testy pozwalają uzyskać unikatowe w skali kraju doświadczenie w dziedzinie badań przemysłowych technologii CCS, co pozwoli zidentyfikować najważniejsze problemy ruchowe i technologiczne i, w miarę możliwości, określić metody zapobiegania im oraz redukcji ich negatywnych skutków.

Tablica 3

Parametry przeprowadzonego testu usuwania CO₂ ze spalin z zastosowaniem absorpcji aminowej

Przepływ gazu	75 m ³ /h
Przepływ roztworu	500 kg/h
Badany gaz	Spaliny
Zawartość CO ₂	ok. 10 %obj.
Absorbent	wodny roztwór MEA
Sprawność usuwania CO ₂	>90%
Czas trwania testu	8h
Data	2012.12.13

Podsumowanie

Realizacja zadania badawczego oraz konieczność potwierdzenia technicznych możliwości redukcji emisji ditlenku węgla z bloków energetycznych wymaga przejścia ze skali laboratoryjnej do skali pilotowej prowadzonych badań. W tym celu Partnerzy przemysłowi Projektu Tauron Polska Energia S.A. i Tauron Wytwarzanie S.A. wraz z IChPW, koordynatorem merytorycznym prac w zakresie metod usuwania CO₂ ze spalin, podjęli trud zaprojektowania, wybudowania i uruchomienia Instalacji Pilotowej. Zaprojektowana skala instalacji pozwala na prowadzenie badań po ekonomicznie uzasadnionych kosztach dając realny obraz przebiegu procesu usuwania CO₂ metodą absorpcji chemicznej w roztworach ciekłych sorbentów aminowych. Określenie wpływu podstawowych parametrów pracy na sprawność procesu, możliwość uzyskania wiedzy technicznej i „ruchowej” (dane w czasie rzeczywistym prowadzenia procesu) pozwoli na optymalizację układów usuwania CO₂ ze spalin oraz opracowanie założeń procesowych do budowy tego typu instalacji w większej skali.

Podziękowania

Przedstawione w artykule wyniki zostały uzyskane w badaniach współfinansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach umowy SP/E/1/67484/10 – Strategiczny Program Badawczy – Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii dla wysokosprawnych „zero-emisyjnych” bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem CO₂ ze spalin.

Literatura

- Lizak S., Błachowicz A., Jeszke R.: *Aukcje uprawnień do emisji w EU ETS w okresie 2013–2020 zgodnie z dyrektywą 2009/29/WE*. KASHUE-KOBIZE, Warszawa, 2010, 4–5.

- Więclaw-Solny L., Ściążko M., Tatarczuk A., Krótki A., Wilk A.: Czy CCS może być tańszy? – W poszukiwaniu nowych sorbentów CO₂. *Polityka Energetyczna* 2011, **14**, 2, 443–449.
- 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 Energetyczna* 2012, **15**, 4, 112–118.
- Bailey D., Feron P.: Post-combustion decarbonisation processes. *Oil & Gas Science Technology* 2005, **60**, 3, 461–474.
- CO₂ Capture Technologies Post Combustion Capture Report. Global CCS Institute 2012.
- Iijima M., Nagayasu T., Kamiyo T., Nakatani S.: MHI's Energy Efficient Flue Gas CO₂ Capture Technology and Large Scale CCS Demonstration Test at Coal-fired Power Plants in USA. *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review* 2011, **48**, 1, 26–32.
- Stolten D., Scherer V.: Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants. WILEY-VCH, 2011, 216–225.
- Wilk A., Więclaw-Solny L., Dreszer K., Tatarczuk A., Krótki A.: Wpływ dodatków aktywujących na zdolności sorpcyjne mieszanin aminowych opartych na N-metylo-dietanoloaminie – MDEA. *Karbo* 2012, **57**, 2, 123–130.
- Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A., Wilk A.: Przegląd technologii ograniczenia emisji CO₂ z sektora energetycznego. *Karbo* 2012, **57**, 1, 62–67.
- Wilk, A., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Śpiewak D., Krótki A.: Wpływ zmiany składu roztworu absorpcyjnego na efektywność procesu usuwania CO₂ z gazów spalinowych. *Przemysł Chemiczny* 2013, **92**, 1, 120–125.
- Szczyński T., Tatarczuk A., Grudnik K.: Optymalizacja procesu aminowego wychwytu CO₂ ze spalin poprzez zmianę konfiguracji układu technologicznego. *Przemysł Chemiczny* 2013, **92**, 1, 106–110.
- Tatarczuk A., Krótki A., Stec M., Gruszka S., Dziaduła S., Zdeb J., Janikowski J.: Instalacja pilotowa do usuwania CO₂ ze spalin – postęp prac. *Systems Journal of Transdisciplinary Systems Science* 2012, **17**, 84–79.

Mgr inż. Adam TATARCZUK ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach (2002). Jest starszym specjalistą w Centrum Badań Procesowych Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla. Specjalność – inżynieria chemiczna i procesowa.
e-mail: tatarczuk@ichpw.zabrze.pl; tel. 661 166 474

Dr hab. inż. Marek ŚCIAŻKO, prof. nadzw. jest absolwentem Politechniki Śląskiej (1975). W 1980 r. odbył staż naukowy w Pittsburgh Energy Technology Center w USA, gdzie wykonywał badania nad modelowaniem ciśnieniowego zgazowania węgla, w wyniku czego powstała praca doktorska. W 1993 r. otrzymał stypendium na University of North Dakota, USA, w dziedzinie zarządzania projektami inwestycyjnymi w energetyce. W latach 1987–1993 był kierownikiem projektu i zastępcą dyrektora Polsko-Niemieckiego Centrum Badawczego ukierunkowanego na rozwój technologii pirolizy węgla. Pełni funkcję dyrektora Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla od 1991 r. Jest członkiem Grupy Doradczej ds. Energetyki – DG RTD UE, Komitetu Energetyki oraz Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, członkiem Rady Nadzorczej grupy energetycznej Tauron, jest także profesorem w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (AGH). Jest współautorem 119. artykułów, 29. monografii i 52. patentów.
e-mail: msc@ichpw.zabrze.pl; tel. 32 271 51 52

Mgr inż. Marcin STEC ukończył studia na Wydziale Automatyki, Elektroniki i Informatyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach (2003). Jest pracownikiem Centrum Badań Procesowych w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze. Specjalność – komputerowe systemy sterowania.

Mgr inż. Stanisław TOKARSKI Absolwent Akademii Górniczo-Hutniczej, Wydział Elektrotechniki, Automatyki i Elektroniki (1983). Obecnie Prezes Zarządu TAURON Wytwarzanie SA. Wcześniej pracował w TAURON Polska Energia SA, jako wiceprezes Zarządu dyrektor ds. Strategii i Rozwoju. Karierę zawodową rozpoczął w PKE Elektrowni Jaworzno III. Od 1998 r., jako członek międzynarodowej organizacji UNIPEDE, a następnie Eurelectric w Brukseli, przygotowującej opinie dla Komisji Europejskiej na temat podstawowych aktów prawnych (dyrektyw) dotyczących sektora elektroenergetyki i paliw, uczestniczy w pracach wielu instytucji europejskich. Jest działaczem wielu organizacji, m.in. Eurelectric i Polskiego Komitetu Normalizacji oraz Polskiego Komitetu Światowej Rady Energetycznej. Jest członkiem Rady Zarządzającej Polskiego Komitetu Energii Elektrycznej oraz Rady Dyrektorów VGB. Aktywnie działa w KIC InnoEnergy, międzynarodowej spółce prowadzącej projekty badawczo-rozwojowe. Jest autorem 11. rozdziałów w monografiach, 133. artykułów i 11. referatów.

Klaster chemiczny w Kędzierzynie-Koźlu

Prowadzenie wspólnych badań służących rozwojowi branży chemicznej oraz opracowanie nowoczesnych technologii i przygotowanie ich do wdrażania w przemyśle – to m.in. zadania klastra chemicznego, który ma powstać w czerwcu w Kędzierzynie-Koźlu.

Prace związane z założeniem Klastra Chemii Specjalistycznej Chem-Ster koordynuje Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” w Kędzierzynie-Koźlu. W związku z tym od listopada jednostka ta prowadzi projekt dofinansowany przez Polską Agencję Rozwoju Przedsiębiorczości ze środków Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka na lata 2007–2013, którego celem jest stworzenie podstaw organizacyjnych i technicznych funkcjonowania wspólnej inicjatywy jednostek branży chemicznej.

Prace w ramach projektu potrwać do końca maja. Do klastra mają wejść przedsiębiorstwa, jednostki naukowe i jednostki otoczenia biznesu nie tylko z woj. opolskiego. W ramach klastra mają być prowadzone prace badawczo-rozwojowe, opracowywane i wdrażane nowoczesne technologie i produkty. Wszystko to ma służyć zwiększaniu innowacyjności i konkurencyjności firm, zwłaszcza mikro, małych i średnich z branży chemicznej.

Klaster ma też m.in. zapewniać dobrą współpracę instytucji badawczo-rozwojowych z przedsiębiorcami, pozyskiwać pieniądze na badania, pomagać w uzyskiwaniu patentów czy pełnić nadzór nad pracami wdrożeniowymi nowych technologii i produkcją pilotażową. Miałby też prowadzić działania marketingowe – analizy rynku, działania promocyjne czy działania z zakresu budowania marki oraz wspierać współpracę swoich członków z zagranicą. (em)

http://chemia.wnp.pl/w-kedzierzynie-kozlu-powstanie-klaster-chemiczny.197208_1_0_0.html

Capture of CO₂ from exhaust gases on pilot scale using amine absorption

Adam TATARCZUK, Marek ŚCIAŻKO, Marcin STEC – Institute for Chemical Processing of Coal, Zabrze, Poland; Stanisław TOKARSKI – TAURON Wytwarzanie S.A.

Please cite as: CHEMIK 2013, 67, 5, 407–414

Introduction

According to Article 10 sec. 1 of the amended Directive EU ETS 2009/29/EC, in the third settlement period (2013÷2020) of the greenhouse gas emission allowance trading scheme, auctioning shall be the basic method of allocating emission allowances [1]. An exception to this rule are the energy-intensive industries (exposed to the so-called carbon leakage), other industries (pursuant to the principle of gradual derogation from free allocation of allowances), as well as power generation industry in certain Member States subject to derogation, i.e. Bulgaria, Cyprus, Czech Republic, Estonia, Hungary, Lithuania, Romania and Poland. In return, those industries shall be obligated to invest in industry modernisation equal to the value of allocated free allowances. This means that as of 1 January 2013 the national power sector, forced to incur environmental costs related to CO₂ emissions, will face a choice: to purchase allowances for CO₂ emission (100% of shares in the auctioning system after the derogation period) without investing in CCS (Carbon Capture and Storage) technologies, or to use the derogation period to field-test and deploy the CCS technology in the industry. Due to the nature of Polish power sector, which is based essentially on traditional coal combustion, with coal being the chief energy carrier, the technology that will most likely be used in the power units, will be based on the *post-combustion* CO₂ capture from exhaust gases (as they may be implemented in the existing power facilities without the need of any major technological modifications to the unit) [2].

Given the character of exhaust gases from coal power units (atmospheric pressure, CO₂ concentration up to 15%), the technology of chemical absorption of carbon dioxide in amine solution has been chosen for CO₂ capture. The process has been developed for the removal of acidic components (H₂S and CO₂) from natural gas, and then redesigned to capture carbon dioxide for carbonisation of saline solutions, for the production of dry ice, food industry applications and intensification of crude oil extraction. The existing CO₂ capture installations employing the amine method are usually much smaller than the scale of the power industry would require. Currently, the minimum capacity of new coal power units is 500 MWe (approx. 9,200 CO₂/day), but the operations in the chemical industry thus far have not exceeded the scale of a single sequence of 500 t of CO₂/day [3]. Dow Chemical Co. (the process was later acquired by Fluor Daniel, Inc.), Kerr-McGee Chemical Corp. and ABB Lummus Crest, Inc. have played a pivotal role in the development of technology of CO₂ capture from gases with the use of amine sorbents. This technology enables the capture of approx. 75–96% CO₂ and obtaining a nearly pure CO₂ stream (>99%). Commercially available CO₂ separation technologies, used mainly in chemical and petrochemical installations, include: Econamine FG/Econamine FG Plus, offered by Fluor, ABB Lummus Crest MEA, Mitsubishi Heavy Industries and Kansai Electric Power [4]. Analysing the available data on the on-going and planned research projects on the processes of CO₂ capture from gas streams, including exhaust gases, it can be concluded that the list of potential suppliers of CO₂ separation technologies will expand considerably [5–7].

Strategic Programme “Advanced Technologies for Energy Generation”

From the perspective of national needs of development of CCS technology, in the nearest future the key application factor for the national power sector will be the results of the Research task 1: “Developing a technology for high efficient zero emission coal blocks integrated with CO₂ capture from exhaust gases” of the Strategic Research and Development Programme „Advanced Technologies for Energy Generation”, implemented in the years 2010÷2015 [3]. The objective of the research task is to prepare the deployment of high-efficiency almost zero-emission coal power unit in the Polish power generation system.

Under the research task, the Institute for Chemical Processing of Coal is the unit responsible for the research related to CO₂ capture from exhaust gases. Thus far, studies have included the characteristics of liquid sorbents and the analysis of CO₂ absorption and desorption processes in amine solution on the scale of 5 and 10 m³/h. The next stage will be the industrial analysis with the use of the Pilot Plant of nominal capacity of 200 m³/h. The plant was constructed in 2012 and funded by the project’s industrial partners: TAURON Polska Energia SA and TAURON Wytwarzanie SA. It is the first plant of this type in Poland, designed for analysis of the process of CO₂ capture from actual exhaust gases of the coal power unit, using chemical absorption. Table 1 provides a list of similar pilot plants throughout the world.

Table 1

Overview of selected CO₂ capture pilot plants [7]

Launched in	Country	Location	Volume of captured CO ₂	Absorber	Partners
2008	Germany	Hamburg Reitbrook	125 kg/day	THF, DME	E.ON Hanse
2008	Australia	Munmorah Power Plant	1 t/day	Ammonia	Asian Pacific Partnership
2009	Germany	Nideraussem Power Plant	7 t/day	n/a	RWE, Linde, BASF
2009	U.S.	South Charleston, West Virginia	5 t/day	n/a	Alstom, Dow Chemical
2010	Germany	Wilhelmshaven	8 t/day	MEA	Fluor Daniels, E.ON
2010/2011	Germany	Duisburg	6 t/day	MEA	LUAT,IUTAEF-RuhrE.on, Hitachi
2013	Poland	Łaziska Power Plant	1.3 t/day	MEA Amine solutions	TAURON, Institute for Chemical Processing of Coal

As part of the preparation for industrial field-testing, the team at the Institute for Chemical Processing of Coal (ICPC) is researching the possibility of reducing the energy consumption of the process, i.a. by specific mixture of solvents and by reconfiguration of the technological systems used thus far. To date, amine mixture systems with the following compositions have been analysed in terms of kinetics and absorption balances:

- 30% MEA – as reference solution
- MEA/MDEA/organic liquid/activator/H₂O
- primary amine/amine with steric hindrance/organic liquid/activator/H₂O
- amine with steric hindrance/tertiary amine/organic liquid/activator/H₂O
- MEA, ionic liquid.

in accordance with the dominating global research trends [8].

Pilot Plant technological concept

According to the applicable norms, the concentration of sulphur oxides in exhaust gases for large power units should not exceed 200 mg/m³. This degree of desulphurisation is insufficient to ensure the correct operation of the available CO₂ capture technologies that are based on amine sorbents. Therefore, it has been stipulated that, in order to avoid considerable operational expenses related to sulphur-induced amine degradation, SO₂ concentration in exhaust gases directed to CCS system must be reduced to 20 mg/m³.

In view of this stipulation, the Pilot Plant has been equipped with a deep desulphurisation module for exhaust gases in which SO₂ is absorbed in aqueous solution of sodium carbonate and sodium bicarbonate, producing acidic sodium sulphate (IV). Such a solution will enable the study of the impact of SO_x content in the exhaust gases directed to the absorber on the amine degradation process.

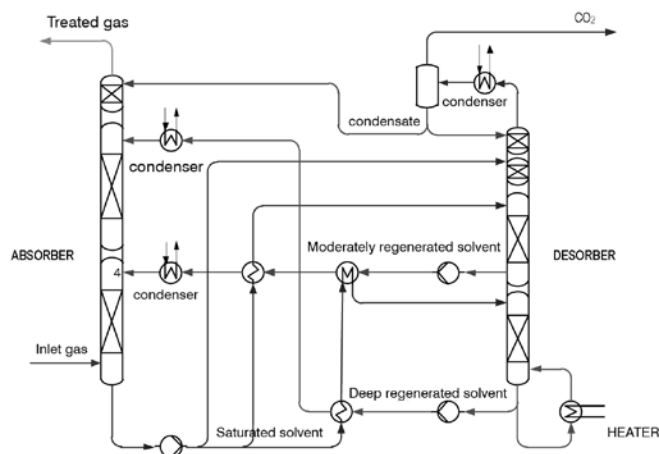
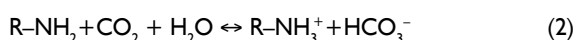
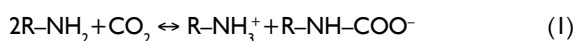


Fig. 1. Flow sheet of CO₂ capture unit

The basic technological system of the Pilot Plant is the CO₂ capture unit that removes carbon dioxide from exhaust gases using an amine solution and comprises a number of process nodes (Fig. 1). The key process node is the absorber to which exhaust gases are fed from the deep desulphurisation section, at the rate of approx. 208 m³/h. The gas, fed through the lower part of the column, rises, coming into contact with the aqueous solution of amine that flows down the lining. CO₂ is captured from the gas stream as a result of absorption and the accompanying chemical reactions (1) and (2) [10].



The next process node is the systemic heat recovery unit, located between the absorber and the desorber. The heat contained in the hot regenerated solution that leaves the desorber is returned to the saturated solution stream directed for regeneration. The heat recovery unit is crucial for the energy indicators characterising the entire process, reducing the heat demand in desorber evaporator, since the saturated solution that supplies it, is pre-heated in the cross-flow heat exchanger.

The CO₂ captured in the absorption node is released in the working solution regeneration node. The key element of the node is the desorption column in which the supplied heat triggers the release of CO₂ from the solution. The heat is supplied in the heater, through which the absorbent solution circulates. The hot vapours in the desorption column supply heat directly to the solution in counter-flow and partially condensate it. The mixture of vapour and CO₂ collected from the top of the column is cooled down and the released condensate is returned to the system.

Unlike in traditional configurations, the Pilot Plant employs a system of separated streams of the working solution, circulating between absorption and regeneration nodes. This solution has enabled redirecting some of the liquid from the central section of the regenerator (partially regenerated solution) and using it for provisional removal of CO₂ from the gas stream in the lower section of the absorber. In this arrangement, the absorber is divided into lower section for preliminary capture, and upper section for deep capture. The desorber is also divided into an upper section for partial regeneration, and lower section for deep regeneration. This solution, as evidenced by simulation, enables a reduction in the energy level required for amine solution regeneration by a few per cent [11].

Pilot Plant for CO₂ removal from exhaust gases

The Pilot Plant comprises three sections: technological, storage and supervision. Each section can be transported by vehicle in standard shipping containers.

The process line for the removal of CO₂ from exhaust gases, comprising 40 devices, is located in the Technology Unit (Photo 1). Access to all devices and regulation systems is provided by lifted blinds installed on the side walls of the Unit.



Photo 1. Technology Unit during the commissioning

The basic elements of the technological section are three sorption columns, up to 15 m high. Those devices, together with the support structures for shipping, are disassembled and stored in the Storage Unit. To ensure the correct operation of the system, monitor the key process parameters and collect the appropriate quantity of data for analysis, approx. 180 measuring points were installed in the system. The collected data are transmitted to the control system, located in the Supervision Unit, which also hosts a mobile laboratory and staff room. System visualisation is provided in Figure 2.

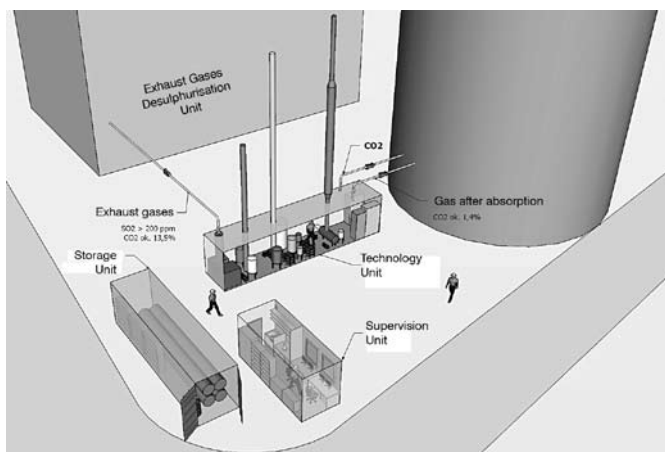


Fig. 2. Mobile Pilot Plant visualisation

The chief objective of the planned study will be to confirm the usability of amine solutions in the CO₂ removal process from actual exhaust gases originating in coal boilers, and to determine the impact of basic operation parameters on process efficiency, as well as to verify the efficiency of the sorbents developed in the course of the study [10]. The expertise obtained from the study, together with data from the system, may contribute to future optimisation of systems for CO₂ removal from exhaust gases.

What will be analysed first are the exhaust gases from the pulverised-fuel boiler in TAURON Wytwarzanie SA power plant, Łaziska Power Plant Unit, where the system will be located and connected to the process line in the vicinity of Exhaust Gases Desulphurisation Unit, March 2013 (Fig. 3) [12].

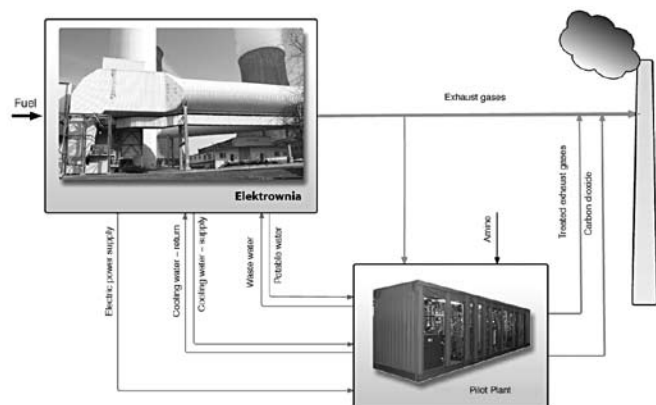


Fig. 3. Scheme of the Pilot Plant connection to power station

Table 2 lists the designed balance parameters of supplied and treated exhaust gases, and the released CO₂ stream. In 2014 the system will be transported to TAURON Wytwarzanie SA Jaworzno Unit, where exhaust gases from fluidised-bed boiler will be analysed. Due to the nature of operation of this type of boiler and the applied exhaust gases desulphurisation method, the gas directed to the Pilot Plant will be characterised by higher sulphur compound content.

As part of the preparations for the planned pilot study, the Institute for Chemical Processing of Coal has been working on the development of the presented technology for several years, creating in the process i.a. the stationary CO₂ removal system with the capacity of 20–100 m³/h. On 13th December 2012 the team conducted a several-hours-long test of CO₂ removal from exhaust gases, the first on such scale in Poland, using amine absorption. Detailed data on the test are provided in Table 3. The tests are a unique source of invaluable experience in the industrial research of CCS technology, which will allow identification of key operational and technological problems and, to the extent possible, determine the methods of prevention and reduction of negative effects thereof.

Table 2

Gas streams parameters

Parameter	Unit	Supplied exhaust gases		Treated exhaust gases		Carbon dioxide stream	
		kg/h	m ³ /h	kg/h	m ³ /h	kg/h	m ³ /h
Exhaust gases	kg/h	298.5		250.1		55.6	
Exhaust gases stream	m ³ /h	227.9		207.8		29.2	
Temp.	°C	99		60		40	
Pressure	MPaabs	0.100		0.105		0.105	
Gas composition							
		%v/v	mg/m ³ n	% v/v	mg/m ³ n	% v/v	mg/m ³ n
N ₂		65.913		72.280		0.037	
O ₂		7.501		8.225		0.007	
CO ₂		13.492		1.466		94.672	
H ₂ O		12.243		17.111		5.273	
Ar		0.800		0.877		0.001	
SO ₂		0.009	257	0.000	0	0.000	0
NO		0.021	281	0.023	308	0.000	0
NO ₂		0.001	21	0.000	0	0.010	205
CO		0.016	200	0.018	225	0.000	0
Ash		0,004	103	0,000	0	0,000	0

Table 3

The parameters of the conducted post-combustion CO₂ capture test by amine absorption

Gas flow rate	75 m ³ /h
Solution flow rate	500 kg/h
Analysed gas	Exhaust gases
CO ₂ content	Approx. 10% v/v
Absorbent	Aqueous MEA solution
CO ₂ removal efficiency	>90%
Test duration	8h
Date	2012.12.13

Conclusion

The realisation of the research task and the need to confirm the technical capability to reduce the carbon dioxide emissions from the power units requires a shift of the conducted study from laboratory scale to pilot scale. For this purpose, the Project Industrial Partners, Tauron Polska Energia SA and Tauron Wytwarzanie SA, together with the Institute for Chemical Processing of Coal – coordinator with factual knowledge for works concerning the methods of CO₂ removal from exhaust gases, have undertaken the task of designing, constructing and launching the Pilot Plant. The designed scale of the Plant allows the researchers to conduct their analyses at economically justified costs, providing an actual image of the course of CO₂ removal process by chemical absorption in liquid amine sorbents solutions. Determining the impact of basic operational parameters on the efficiency of the process and the possibility of

obtaining the technical and “operational” know-how (real-time process data) will allow the optimisation of the systems for CO₂ removal from exhaust gases, and development of process principles for constructing such systems on a larger scale.

Acknowledgements

The results discussed in this paper were obtained through research co-financed by the National Centre for Research and Development, under the agreement SP/E/1/67484/10 Strategic Programme – Advanced Technologies for Energy Generation: Developing a technology for high efficient zero emission coal blocks integrated with CO₂ capture from exhaust gases.

Literature

- Lizak S., Błachowicz A., Jeszke R.: *Aukcje uprawnień do emisji w EU ETS w okresie 2013–2020 zgodnie z dyrektywą 2009/29/WE*. KASHUE-KOBIZE, Warszawa, 2010, 4–5.
- Więclaw-Solny L., Ściążko M., Tatarczuk A., Krótki A., Wilk A.: Czy CCS może być tańszy? – W poszukiwaniu nowych sorbentów CO₂. *Polityka Energetyczna* 2011, **14**, 2, 443–449.
- 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 Energetyczna* 2012, **15**, 4, 112–118.
- Bailey D., Feron P.: *Post-combustion decarbonisation processes*. *Oil & Gas Science Technology* 2005, **60**, 3, 461–474.
- CO₂ Capture Technologies Post Combustion Capture Report*. Global CCS Institute 2012.
- Iijima M., Nagayasu T., Kamiyjo T., Nakatani S.: *MHI's Energy Efficient Flue Gas CO₂ Capture Technology and Large Scale CCS Demonstration Test at Coal-fired Power Plants in USA*. Mitsubishi Heavy Industries Technical Review 2011, **48**, 1, 26–32.
- Stolten D., Scherer V.: *Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants*. WILEY-VCH, 2011, 216–225.
- Wilk A., Więclaw-Solny L., Dreszer K., Tatarczuk A., Krótki A.: Wpływ dodatków aktywnujących na zdolności sorpcyjne mieszanin aminowych opartych na N-metylo-dietanoloaminie – MDEA. *Karbo* 2012, **57**, 2, 123–130.
- Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Krótki A., Wilk A.: *Przegląd technologii ograniczenia emisji CO₂ z sektora energetycznego*. *Karbo* 2012, **57**, 1, 62–67.
- Wilk A., Więclaw-Solny L., Tatarczuk A., Śpiewak D., Krótki A.: *Wpływ zmiany składu roztworu absorpcyjnego na efektywność procesu usuwania CO₂ z gazów spalinowych*. *Przemysł Chemiczny* 2013, **92**, 1, 120–125.
- Szczypiński T., Tatarczuk A., Grudnik K.: *Optymalizacja procesu aminowego wychwytu CO₂ ze spalin poprzez zmianę konfiguracji układu technologicznego*. *Przemysł Chemiczny* 2013, **92**, 1, 106–110.
- Tatarczuk A., Krótki A., Stec M., Gruszka S., Dziaduła S., Zdeb J., Janikowski J.: *Instalacja pilotowa do usuwania CO₂ ze spalin – postęp prac*. *Systems Journal of Transdisciplinary Systems Science* 2012, **17**, 84–79.

Adam TATARCZUK – M.Sc., graduated from the Faculty of Chemistry at the Silesian University of Technology in Gliwice (2002). He is currently employed as the senior specialist in the Centre for Process Research at the Institute for Chemical Processing of Coal. Specialisation – chemical and process engineering.

e-mail: tatarczuk@ichpw.zabrze.pl; phone: +48 661 166 474

Marek ŚCIAŻKO, associate professor, Ph.D. Eng., graduated from the Silesian University of Technology (1975). In 1980 he was awarded a research internship at Pittsburgh Energy Technology Center in the U.S., where he studied the modelling of coal gasification at pressure, which he then presented and discussed in his doctoral thesis. In 1993 he was granted a scholarship for the management of investment projects in the power sector at the University of North Dakota. During 1987–1993 he worked as project manager and deputy head of the Polish-German Research Centre which focused its work on the development of the technology of coal pyrolysis. Mr Ściążko has been the head of the Institute for Chemical Processing of Coal since 1991. He is also a member of the Advisory Group on Power – DG RTD UE, the Committee on Energy and the Committee on Chemical and Process Engineering of the Polish Academy of Sciences, Member of the Supervisory Board of Tauron Group, and a professor at the AGH University of Science and Technology in Cracow. Co-author of 119 articles, 29 monographs and 52 patent applications.

e-mail: msc@ichpw.zabrze.pl; phone: +48 32 271 51 52

Marcin STEC – M.Sc., graduated from the Faculty of Automatic Control, Electronics and Computer Science at the Silesian University of Technology in Gliwice (2003). He is currently employed in the Institute for Chemical Processing of Coal in Zabrze. Specialisation – computer control systems.

Stanisław TOKARSKI – M.Sc., graduated from the Faculty of Electrical Engineering, Automatics and Electronics at the AGH University of Science and Technology (1983). He is currently employed as the President of the Management Board of TAURON Wytwarzanie SA. He was previously employed in TAURON Polska Energia SA as the Vice-president of the Board and Strategy & Development Manager. Mr Tokarski began his professional career in PKE Elektrownia Jaworzno III (Jaworzno Power Plant) since 1998, as the member of the international organisation UNIPED, later Eurelectric, in Brussels, which prepares the opinions for the European Commission on the key legal documents (Directives) on the power and fuels sector; he has participated in the works of numerous UE institutions. He is an active member of a number of organisations, among them Eurelectric, Polish Normalisation Committee and the Polish Member Committee of the World Energy Council. Mr Tokarski is also the member of the Managing Board of the Polish Electricity Association and the Board of Directors of VGB. He is also actively involved with KIC InnoEnergy, an international company dealing with research and development projects. Author of 11 chapters in monographs, 133 articles and 11 lectures.

14th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE 2013) 25 – 28 June 2013 Barcelona, Spain, Europe

ICCE 2013 provides a unique communication and discussion platform for environmental scientists with emphasis on chemistry.

Targets:

- To link pioneering research with existing and up-coming environmental issues
- To discuss fundamental and applicable aspects related to the fate of chemicals in the environment
- To generate awareness for emerging contaminants

Topics:

- Atmospheric chemistry and aerosols – Modelling, management and risk assessment
- Soil and sediment pollution – Transformation and fate of pollutants
- Water pollution and treatment – Green and sustainable industrial chemistry
- (Eco-)Toxicology: Pollutants exposure and effects on biota and ecosystems
- Emerging pollutants

Four one-day satellite events:

- Alternative flame retardants: Analysis, occurrence and exposure
- Illicit drugs in waste waters
- Cyanobacterial toxins
- Aznalcollar 15 years later: Past, present and perspectives on mining pollution and remediation

Web site: <http://www.icce2013.org/>