

Tadeusz Chwoła, Tomasz Spietz, Krzysztof Jastrząb, Lucyna Więclaw-Solny, Andrzej Wilk

Badania absorpcji CO₂ w wodnym roztworze amoniaku na potrzeby oczyszczania gazów odlotowych z przemysłu sodowego

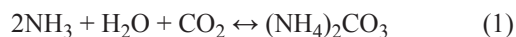
Korzyści stosowania technologii separacji dwutlenku węgla w przemyśle sodowym nie ograniczają się jedynie, jak to ma miejsce w wielu gałęziach przemysłu, do ograniczenia emisji CO₂ do atmosfery, co przekłada się na zmniejszenie nakładów finansowych poniesionych na zakup praw do jego emisji. Wprowadzenie separacji CO₂ w przemyśle sodowym może przyczynić się również do ograniczenia kosztów związanych ze zmniejszeniem zapotrzebowania na surowce wykorzystywane w produkcji. Zwrot emitowanego do atmosfery dwutlenku węgla do strumienia gazu procesowego zawierającego CO₂ pozwala na intensyfikację procesu, a co za tym idzie – na ograniczenie zużycia węglanu wapnia w postaci kamienia wapiennego lub możliwość stosowania w tym procesie wapieni o gorszych parametrach procesowych [1].

W przemyśle stosowane są różne technologie usuwania dwutlenku węgla ze strumienia gazów – absorpcja fizyczna i chemiczna, adsorpcja, procesy membranowe, kriogeniczne oraz elektrochemiczne. Wybór technologii separacji CO₂ w znaczący sposób zależy od jego właściwości – temperatury, ciśnienia, stężenia oraz strumienia objętości [2–4]. Jednakże najbardziej rozpowszechnionymi metodami separacji CO₂ na skalę techniczną są procesy absorpcji fizycznej i chemicznej [5, 6], które są od lat wykorzystywane w przemyśle petrochemicznym do wydzielania dwutlenku węgla z mieszanin gazowych. Pozostałe metody usuwania CO₂, takie jak adsorpcja, separacja membranowa i kriogeniczna są wykorzystywane na znacznie mniejszą skalę.

Jako absorbenty w metodzie absorpcji chemicznej stosowane są roztwory amin, takie jak monoetanolamina (MEA), która jest absorbentem powszechnie używanym w instalacjach przemysłowych, a także inne aminy, jak dietanolamina (DEA), diglikoloamina (DGA), N-metyldietanolamina (MDEA), 2-amino-2-metylopropanol (AMP) oraz piperazyna (PZ) [7–9]. Oprócz roztworów amin stosowany jest również wodny roztwór amoniaku [10–12], który może stanowić rozwiązanie konkurencyjne w zakładach sodowych ze względu na jego wykorzystanie w produkcji. Tym samym uzasadnione jest prowadzenie testów badawczych, które mogą przyczynić się do rozwoju technologii absorpcji CO₂ (badania w skali ćwierć- i półtechnicznej), co w przyszłości ułatwi wprowadzenie tej metody do praktyki przemysłowej w zakładach sodowych.

Podczas kontaktu wodnego roztworu amoniaku z dwutlenkiem węgla zachodzą reakcje chemiczne (1)–(3), w wyniku których tworzy się mieszanina soli amonowych

– węglanu amonu ((NH₄)₂CO₃), wodorowęglanu amonu (NH₄HCO₃) oraz karbaminianu amonu (NH₂CO₂NH₄). Reakcje te są odwracalne i w zależności od temperatury mogą przebiegać w stronę substratów:

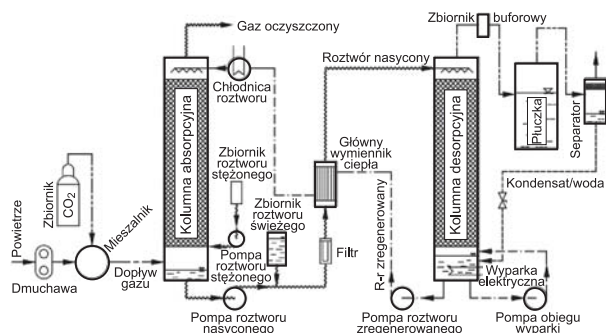


Absorpcja CO₂ w wodnym roztworze amoniaku jest reakcją egzotermiczną, stąd też prowadzi się ją w możliwie niskiej temperaturze, co polepsza skuteczność procesu. Ponadto niższa temperatura absorpcji ogranicza znacząco straty amoniaku z roztworu. Regeneracja roztworu, która polega na rozkładzie soli amonowych i uwolnieniu zaabsorbowanego dwutlenku węgla (reakcje odwrotne do reakcji (1)–(3)), prowadzona jest w desorberze (regeneratorze) w temperaturze >80°C.

Do zalet wodnego roztworu amoniaku w odniesieniu do roztworów opartych na aminach można zaliczyć większą pojemność absorpcyjną roztworu, mniejsze ciepło regeneracji, niższy koszt absorbentu oraz niepodatność na proces degradacji. Niestety główną wadą tego roztworu jest jego wysoka lotność oraz możliwość wytrącania stałych soli amonowych przy przesyleniu roztworu. Zjawisko takie może zachodzić przede wszystkim w miejscach kontaktu wilgotnego gazu (zawierającego dwutlenek węgla) z gazowym amoniakiem. Warunki takie występują przede wszystkim na szczycie regeneratora (kolumny desorpcyjnej). Aby uniknąć problemów operacyjnych zaleca się stosowanie rozcieńczonego wodnego roztworu amoniaku (do około 6% NH₃), co ogranicza jego odparowywanie oraz wytrącanie się osadu w instalacji [13, 14].

Stanowisko doświadczalne i proces technologiczny

Stanowisko laboratoryjne do badań usuwania CO₂ za pomocą wodnego roztworu amoniaku (rys. 1), pozwala na prowadzenie procesu separacji CO₂ z komponowanych mieszanin gazowych. Wybrana skala instalacji (wartość strumienia objętości gazu wlotowego do 5 m³/h) umożliwiła zbadanie procesu separacji CO₂ za pomocą wodnego roztworu amoniaku w układzie kolumn absorber-desorber. W instalacji możliwa była zmiana wielu parametrów, takich jak temperatura, ciśnienie, strumień objętości cieczy i/lub gazu czy też energia dostarczana do regeneracji. Tym samym możliwe było dobranie optymalnych parametrów



Rys. 1. Schemat stanowiska laboratoryjnego do usuwania CO₂ za pomocą wodnego roztworu amoniaku

Fig. 1. Laboratory stand for CO₂ capture using aqueous ammonia

procesu separacji CO₂ z badanego gazu i roztworu, co pozwoliło na osiągnięcie wysokiej sprawności procesu absorpcji CO₂ przy możliwie niskiej jego energochłonności.

Powietrze było kierowane do komory mieszania za pomocą dmuchawy i w razie potrzeby schładzane w chłodnicy, natomiast CO₂ doprowadzano z instalacji gazów technicznych. Regulację strumienia objętości dwutlenku węgla wprowadzanego do komory mieszania zapewniał przepływomierz masowy Bronkhorst (seria El-Flow Select). Skomponowany gaz kierowany był do kolumny absorpcyjnej, gdzie zachodziła absorpcja CO₂ w wodnym roztworze amoniaku. Przed kolumną absorpcyjną część gazu była kierowana do analizatora Siemens ULTRAMAT 23 w celu weryfikacji stężenia dwutlenku węgla. Gaz po absorpcji CO₂ opuszczał szczyt kolumny i był kierowany przez licznik gazu do wyciągu. Na szczyt kolumny absorpcyjnej podawany był zregenerowany roztwór absorbentu, natomiast z dołu kolumny odbierany był roztwór nasycony dwutlenkiem węgla. Następnie roztwór ten pompowany był do wymiennika ciepła (podgrzewanie wstępne) i kierowany dalej na szczyt desorbera (regeneratora). Roztwór w zbiorniku regeneratora był ogrzewany z użyciem grzałki elektrycznej do zadanej temperatury (80÷90°C). Wskutek ogrzewania roztworu następowało uwolnienie zaabsorbowanego CO₂, a następnie zregenerowany roztwór pompowany był z powrotem do kolumny absorpcyjnej, przepływając wcześniej przez wymiennik ciepła (w którym przekazywał część ciepła roztworowi nasyconemu) i chłodnicę, w której był chłodzony do zadanej temperatury (20÷30°C). Nasycony wilgocią strumień dwutlenku węgla opuszczający szczyt regeneratora kierowany był poprzez szklany zbiornik buforowy do płuczki, gdzie przez bezprzeponowy kontakt z wodą ulegał schłodzeniu i oczyszczeniu z par amoniaku. Szklany zbiornik buforowy umożliwiał obserwację ewentualnego tworzenia się kryształów soli amonowych w tej części instalacji. Oczyszczony strumień CO₂ odprowadzany był do wyciągu. Ubytki absorbentu uzupełniano ze zbiornika stężonego roztworu amoniaku za pomocą pompy. Podstawowe parametry pracy stanowiska doświadczalnego zebrano w tabeli 1.

Metody badań

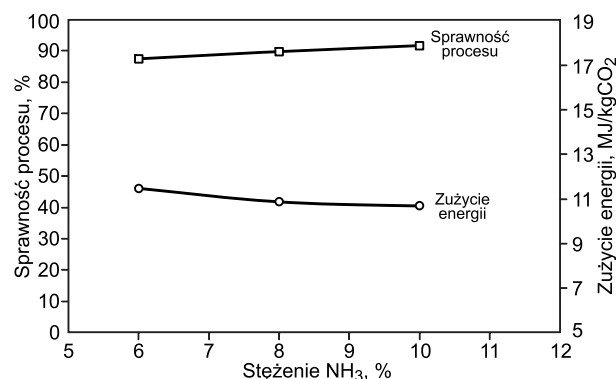
W testach badawczych stosowano 6% wodny roztwór amoniaku, ze względu na możliwość zarastania instalacji solami amonowymi oraz z racji wysokiej emisji amoniaku przy większym stężeniu jego roztworu. Wodny roztwór amoniaku o takim stężeniu stosowany był również przez inne ośrodki i instytucje badawcze [12,15,16]. W celu

Tabela 1. Parametry stanowiska laboratoryjnego do usuwania CO₂ za pomocą wodnego roztworu amoniaku
Table 1. Process parameters of the laboratory stand for CO₂ capture using aqueous ammonia

Parametr	Wartość, jednostka
Strumień objętości powietrza	0÷5 m ³ /h
Strumień objętości CO ₂	0,0÷1,2 m ³ /h
Temperatura gazu wlotowego	15÷30°C
Ciśnienie pracy aparatów*	maks. 150 kPa
Strumień objętości absorbentu	maks. 60 dm ³ /h
Temperatura roztworu zregenerowanego kierowanego do absorbera	20÷30°C
Spadek ciśnienia w kolumnach	≤3 kPa
Temperatura pracy desorbera	80÷90°C
Moc elektryczna grzałki w desorberze	maks. 3 kW
Cyrkulacja absorbentu w obrębie grzałki	450 dm ³ /h
Temperatura szczytu regeneratora	60÷90°C

*ciśnienie bezwzględne

doboru odpowiedniego stężenia roztworu absorpcyjnego wykonano również testy wstępne z użyciem wodnego roztworu amoniaku o różnych wartościach stężenia, które miały na celu określenie maksymalnego stężenia NH₃, przy którym nie występuje zjawisko wytrącania soli w instalacji doświadczalnej, a emisja gazowego amoniaku do atmosfery jest ograniczona. Testy wstępne przeprowadzono przy strumieniu doprowadzanego gazu równym 2 m³/h (w warunkach normalnych) i przy stężeniu dwutlenku węgla równym 10% (obj.). Wyniki testów przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Sprawność usuwania CO₂ oraz zużycie energii w funkcji stężenia wodnego roztworu amoniaku (stężenie CO₂ w gazie wlotowym 10% (obj.))

Fig. 2. CO₂ removal efficacy and energy consumption as a function of aqueous ammonia concentration (inlet CO₂ concentration of 10% (vol.))

Wyniki testów potwierdziły słuszność doboru stężenia roztworu absorpcyjnego wynoszącego 6% NH₃. Podczas testu nie napotkano na żadne problemy ruchowe, które mogłyby zakłócić pracę instalacji. W przypadku testu absorpcji CO₂ z użyciem 8% wodnego roztworu amoniaku zauważono zwiększoną ilość osadzających się soli amonowych w naczyniu buforowym na linii gazu za desorberem. Przeprowadzenie testu absorpcji CO₂ za pomocą 10% wodnego roztworu amoniaku okazało się trudne w realizacji ze względu na bardzo duży ubytek amoniaku z instalacji. Już w czasie przygotowywania roztworu (podczas nasycań świeżego absorbentu) nastąpiło znaczne zmniejszenie

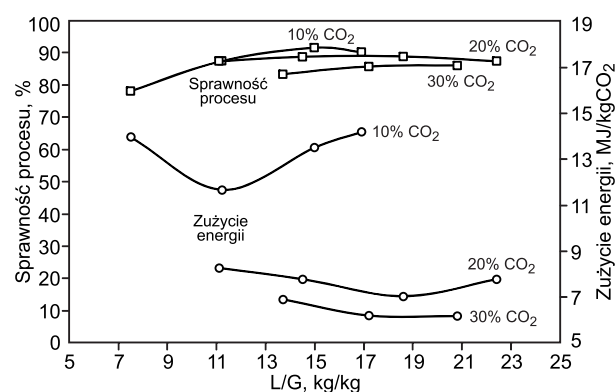
stężenia amoniaku (nasycanie roztworu gazem o zawartości 10% CO₂ w układzie z cyrkulującym roztworem na zimno, tzn. z wyłączonym elementem grzejnym wyparki desorbera). Dlatego test rozpoczęto ze zwiększonym stężeniem wodnego amoniaku w roztworze do około 11,5% NH₃. Uzyskane wyniki były prawidłowe, lecz pod koniec procesu zauważono krystalizację soli w nieizolowanych częściach desorbera, natomiast droga gazu za desorberem została całkowicie zablokowana przez wytrącone kryształy soli amonowych.

Skład gazu wlotowego w przedstawionych badaniach skomponowano w taki sposób, aby zawartość CO₂ odzwierciedlała skład gazów procesowych występujących w produkcji sody metodą Solvaya. W trakcie prowadzenia testów zbadano wpływ wielu parametrów procesowych na skuteczność i energochłonność procesu separacji CO₂. Podczas prowadzenia testów przyjęto stałą wartość strumienia doprowadzanego gazu równą 2 m³/h oraz założono trzy wartości stężenia dwutlenku węgla – 10% w przypadku gazu resztkowego (gaz odlotowy z produkcji sody amoniakalnej), 20% w przypadku gazu z instalacji sody oczyszczonej oraz 30% w przypadku gazu piecowego (gaz produkowany w piecach wapiennych). Zmienne były natomiast wartości takich parametrów, jak strumień objętości roztworu absorpcyjnego (w stosunku do strumienia gazu – L/G) w zakresie 20÷60 dm³/h, moc grzałki elektrycznej kolumny desorpcyjnej w zakresie 1150÷1900 W, temperatura roztworu zregenerowanego kierowanego na szczyt kolumny absorpcyjnej w zakresie 19÷30°C oraz ciśnienie bezwzględne w kolumnach absorpcji/desorpcji w przedziale 100÷130 kPa.

Roztwór absorbentu pobierano w założonych odstępach czasu w celu pomiaru stężenia amoniaku w roztworze. Na tej podstawie oszacowano całkowitą stratę (emisję) amoniaku z układu. W celu wykonania pomiaru emisji z kolumny absorpcyjnej, część gazu z kolumny (kierowana do analizatora) została skierowana do płuczki z kwasem siarkowym. Strumień objętości gazu podczas pomiaru mierzono za pomocą rotametu w stanie ustalonych parametrów pracy instalacji. Na podstawie oznaczenia zawartości kwasu siarkowego w płuczce przed rozpoczęciem pomiaru i po jego zakończeniu oraz przy znanej ilości przepływającego gazu w danych warunkach pracy instalacji, obliczono zawartość amoniaku w gazie przepływającym przez płuczkę. Podczas każdego testu pobierano próbki roztworu zregenerowanego i nasyconego celem sprawdzenia stężenia amoniaku i określenia zawartości zaabsorbowanego CO₂. Stężenie całkowite amoniaku oznaczono przez miareczkowanie mianowanym roztworem HCl, natomiast zawartość dwutlenku węgla była określana z wykorzystaniem reakcji roztworu z chlorkiem baru i ilościowego oznaczenia wytrąconego węglanu baru. W wyniku reakcji soli baru z solami amoniaku i dwutlenku węgla, w podwyższonej temperaturze, wytrącał się ilościowo węglan baru. W ten sposób oznaczono sumaryczną zawartość zaabsorbowanego dwutlenku węgla w roztworze.

Wyniki badań

Wyniki czterech serii pomiarowych, przy zadanym stężeniu CO₂ w gazie wlotowym, przedstawiono w postaci wykresów na rysunkach 3–11. Na rysunku 3 zestawiono wyniki serii badań obejmującej dobór energii regeneracji w celu uzyskania 90% sprawności usuwania CO₂ przy zmiennej wartości strumienia roztworu absorpcyjnego.

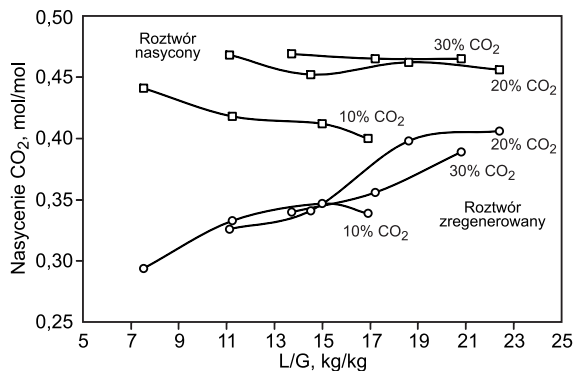


Rys. 3. Sprawność usuwania CO₂ oraz zużycie energii w funkcji wartości stosunku L/G (stężenie CO₂ w gazie wlotowym 10%, 20% i 30% (obj.))

Fig. 3. CO₂ removal efficacy and energy consumption as a function of L/G ratio (inlet CO₂ concentration of 10, 20 and 30% (vol.))

W przypadku gazu zbliżonego składem do gazu resztkowego (tj. zawierającego 10% CO₂), uzyskano sprawność absorpcji CO₂ wynoszącą 90±12%, a zużycie energii na regenerację wynosiło w zakresie 11,67÷14,21 MJ/kgCO₂. Najmniejszą sprawność absorpcji CO₂ (78,3%) uzyskano przy stosunku L/G=7,5 kg/kg, co było spowodowane zbyt małą wartością strumienia roztworu absorpcyjnego w stosunku do ilości przepływającego gazu, która nie wystarczała do zaabsorbowania dostatecznej ilości CO₂. W przypadku gazu zbliżonego składem do gazu z instalacji sody oczyszczonej (20% CO₂), w całym badanym zakresie ilości absorbentu uzyskano sprawność separacji CO₂ wynoszącą 90±2,5%, a zużycie energii na regenerację wynosiło 7,03÷8,27 MJ/kgCO₂. W badaniach z użyciem gazu zbliżonego składem do gazu piecowego (30% CO₂), uzyskano sprawność wynoszącą 85±1,5%, a zużycie energii było najmniejsze i wynosiło 6,18÷6,90 MJ/kgCO₂. Najmniejsze zużycie energii na regenerację wynikało z największej ilości usuwanego dwutlenku węgla w odniesieniu do mocy dostarczanej do regeneratora. Przy stosunku L/G=13,7 kg/kg nie udało się uzyskać większej sprawności niż 83,5%, mimo zwiększenia mocy grzałki w regeneratorze. Osiągnięto w tym przypadku maksymalny stopień regeneracji roztworu, jednak wartość strumienia cieczy absorpcyjnej była niewystarczająca do uzyskania 85% absorpcji dwutlenku węgla.

Stopień nasycenia CO₂ oznacza ilość zaabsorbowanego dwutlenku węgla w odniesieniu do liczby moli amoniaku znajdującego się w roztworze (molCO₂/molNH₃). Roztwór absorpcyjny powinien pochłaniać jak największą ilość dwutlenku węgla, jednak im mniejszy będzie stopień nasycenia roztworu, tym roztwór ten będzie lepiej zregenerowany. Różnica pomiędzy stopniem nasycenia CO₂ roztworów nasyconego i zregenerowanego, z uwzględnieniem strumienia cieczy absorpcyjnej dopływającej do absorbera, określa ilość zaabsorbowanego CO₂. Rysunek 4 przedstawia zawartość CO₂ (stopień nasycenia) w roztworze zregenerowanym oraz roztworze nasyconym w zależności od wartości stosunku L/G oraz strumienia gazu wlotowego. Przebieg wykresów na tym rysunku pokazuje, że przy większym stężeniu CO₂ w gazie wlotowym zawartość dwutlenku węgla w roztworze absorpcyjnym była większa, co było zgodne z oczekiwaniami. Im więcej dwutlenku węgla dostarczano do kolumny, tym więcej tego gazu należało zaabsorbować, aby uzyskać tę samą sprawność procesu separacji. Czym mniejszy był strumień cieczy absorpcyjnej

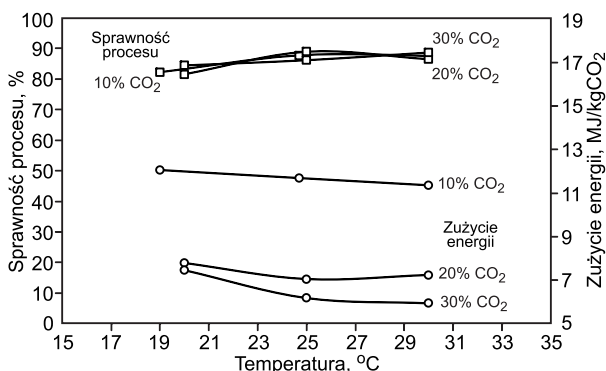


Rys. 4. Stopień nasycenia CO₂ w funkcji wartości stosunku L/G (stężenie CO₂ w gazie wlotowym 10%, 20% i 30% obj.)

Fig. 4. CO₂ loading as a function of L/G ratio (inlet CO₂ concentration of 10, 20 and 30% (vol.))

w układzie (mniejsza wartość L) tym roztwór lepiej się regenerował ze względu na dłuższy czas przebywania w kolumnie. Wyjątkiem była wartość 0,339 mol CO₂/mol NH₃ przy stosunku L/G=16,9 kg/kg. Prawdopodobnie regeneracja roztworu była w tym przypadku lepsza (mniejszy stopień nasycenia), gdyż roztwór nasyciony (odprowadzany z kolumny absorpcyjnej) zawierał mniej dwutlenku węgla i łatwiej było go zregenerować niż roztwory o większej zawartości CO₂. Uwzględniając niewielkie odchylenia zmierzonej zawartości CO₂ w przedstawionym trendzie stwierdzono, że zawartość dwutlenku węgla w roztworze nasycionym malała wraz ze wzrostem jego strumienia. Biorąc pod uwagę, że przy stałej sprawności procesu usuwania CO₂ (około 90%) roztwór absorbował stałą ilość gazu, zwiększenie strumienia cieczy absorpcyjnej spowodowało ograniczenie stopnia nasycenia, gdyż zwiększała się liczba moli amoniaku w roztworze przypadająca na mol CO₂.

Na rysunku 5 przedstawiono wpływ temperatury roztworu zregenerowanego kierowanego do absorbera na sprawność separacji CO₂. Z przeprowadzonych badań wynika, że w przypadku gazów wlotowych o składzie zbliżonym do gazów występujących w przemyśle sodowym, zwiększenie temperatury roztworu kierowanego na szczyt absorbera wpłynęło na polepszenie sprawności procesu absorpcji oraz na zmniejszenie energochłonności procesu separacji CO₂. Niemniej jednak wzrost temperatury roztworu z 25°C do 30°C spowodował wzmogłą emisję par amoniaku ze szczytu absorbera (tab. 2) ze względu na zwiększoną prężność par roztworu, co obrazuje rysunek 6. Uzyskane wyniki okazały się być zgodne z wartościami

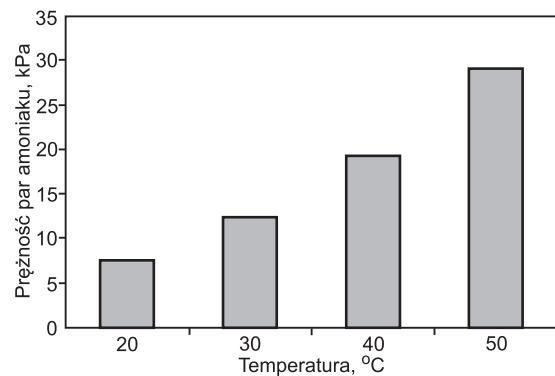


Rys. 5. Sprawność usuwania CO₂ oraz zużycie energii w funkcji temperatury absorpcji (stężenie CO₂ w gazie wlotowym 10%, 20% i 30% obj.)

Fig. 5. CO₂ removal efficacy and energy consumption as a function of inlet solvent temperature (inlet CO₂ concentration of 10, 20 and 30% (vol.))

Tabela 2. Szacunkowa emisja NH₃ z 6% wodnego roztworu amoniaku
Table 2. Estimate values of ammonia emission from 6% ammonia liquor

Emisja amoniaku		Temperatura roztworu kierowanego do absorbera	
		25°C	30°C
Ubytek amoniaku w roztworze, %/h		0,15	0,23
Emisja amoniaku z instalacji, gNH ₃ /h		39	59
Emisja amoniaku z absorbera	gNH ₃ /h	35	51
	% (obj.)	1,91	5,81



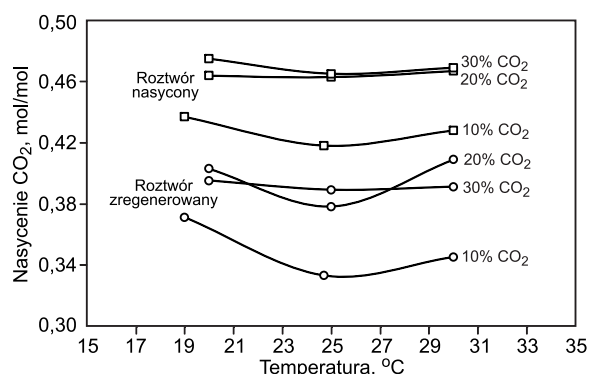
Rys. 6. Prężność par 6% wodnego roztworu amoniaku w funkcji temperatury

Fig. 6. Vapor pressure of 6% aqueous ammonia as a function of temperature

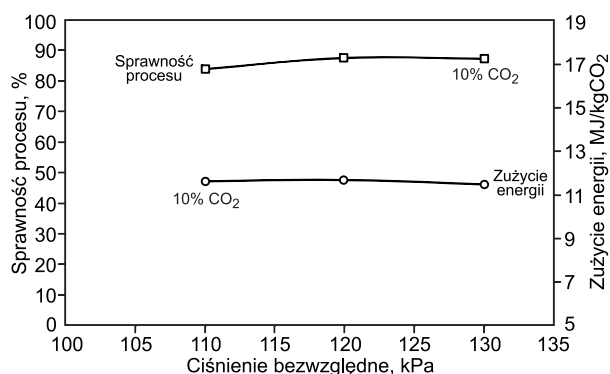
prężności par roztworu, co tłumaczy, że straty amoniaku wynikały głównie z odparowania gazu z roztworu. Zjawisko to było dodatkowo intensyfikowane poprzez strumień gazu przepływającego w przeciwnym kierunku do strumienia absorbentu. Całkowite straty amoniaku w instalacji laboratoryjnej w układzie absorpcja-desorpcja wynosiły 39 gNH₃/h oraz 59 gNH₃/h, przy temperaturze roztworu kierowanego do absorbera wynoszącej odpowiednio 25°C oraz 30°C. Straty amoniaku związane były przede wszystkim z jego emisją z kolumny absorpcyjnej – w zależności od temperatury zawartość amoniaku w gazie oczyszczonym wynosiła 1,9÷5,8%. Ze względu na zwiększone straty amoniaku w temperaturze 30°C, uznano temperaturę 25°C za właściwą do prowadzenia dalszych badań.

Rysunek 7 przedstawia zmianę stopnia nasycenia CO₂ w zależności od temperatury roztworu zregenerowanego kierowanego do kolumny absorpcyjnej, który zwiększał się wraz ze wzrostem stężenia CO₂ w gazie kierowanym do kolumny. Najmniejsze wartości stopnia nasycenia roztworu zregenerowanego wystąpiły w przypadku temperatury roztworu równej 25°C, natomiast zawartość CO₂ w roztworze nasycionym była praktycznie stała.

Na rysunku 8 przedstawiono wpływ ciśnienia w kolumnie absorpcyjnej na przebieg procesu usuwania CO₂. Z uzyskanych zależności wynika, że wraz ze wzrostem ciśnienia w kolumnie absorpcyjnej nieznacznie wzrastała sprawność procesu. Przy wartościach ciśnienia 120 kPa i 130 kPa uzyskano niemal identyczną sprawność usuwania CO₂ oraz zużycie energii potrzebnej do regeneracji roztworu. Jednak wyższe ciśnienie przyczyniło się do zmniejszenia stopnia odparowania amoniaku z roztworu absorbentu. Stąd też przyjęto wartość ciśnienia w kolumnie absorpcyjnej równą 130 kPa.



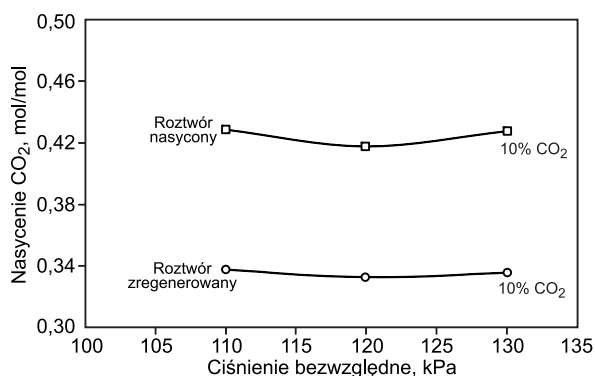
Rys. 7. Stopień nasycenia CO₂ roztworu absorbentu w funkcji temperatury roztworu zregenerowanego (stężenie CO₂ w gazie wlotowym 10%, 20% i 30% (obj.))
Fig. 7. CO₂ solvent loading as a function of lean amine temperature (inlet CO₂ concentration of 10, 20 and 30% (vol.))



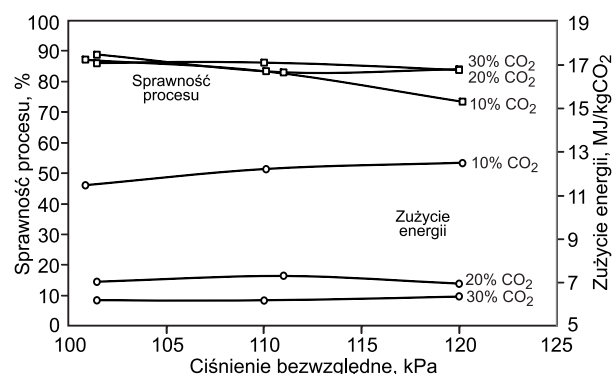
Rys. 8. Sprawność usuwania CO₂ oraz zużycie energii w funkcji ciśnienia w absorberze (stężenie CO₂ w gazie wlotowym 10% (obj.))
Fig. 8. CO₂ removal efficacy and energy consumption as a function of absorber gage pressure (inlet CO₂ concentration of 10% (vol.))

Stopień nasycenia CO₂ w zależności od zastosowanego nadciśnienia w kolumnie absorpcyjnej przedstawiono na rysunku 9, z którego wynika, że zwiększenie ciśnienia praktycznie nie wpłynęło na stopień nasycenia CO₂ zarówno roztworu nasyconego, jak i zregenerowanego.

Na rysunku 10 zestawiono wyniki badań nad określeniem wpływu ciśnienia w kolumnie desorpcyjnej na sprawność procesu absorpcji CO₂, z których wynika, że w przypadku gazów wlotowych zbliżonych składem do gazów występujących w przemyśle sodowym, właściwą wartością ciśnienia w regeneratorze (w skali laboratoryjnej)



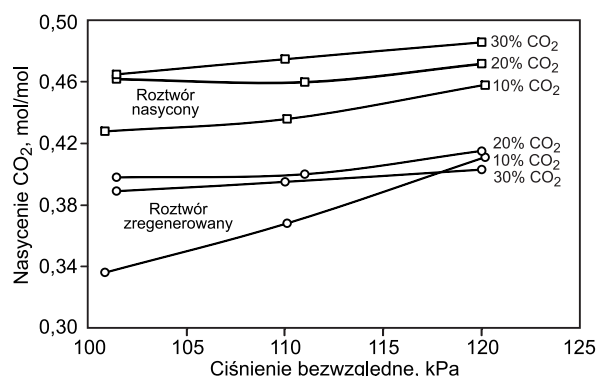
Rys. 9. Stopień nasycenia CO₂ roztworu absorbentu w funkcji ciśnienia w absorberze (stężenie CO₂ w gazie wlotowym 10% (obj.))
Fig. 9. CO₂ solvent loading as a function of absorber pressure (inlet CO₂ concentration of 10% (vol.))



Rys. 10. Sprawność usuwania CO₂ oraz zużycie energii w funkcji ciśnienia w desorberze (stężenie CO₂ w gazie wlotowym 10%, 20% i 30% (obj.))
Fig. 10. CO₂ removal efficacy and energy consumption as a function of desorber pressure (inlet CO₂ concentration of 10, 20 and 30% (vol.))

było ciśnienie atmosferyczne. Wzrost ciśnienia w desorberze w badanym zakresie ciśnień spowodował pogorszenie sprawności procesu przy rosnącym zapotrzebowaniu na energię do regeneracji, co było związane z pogorszeniem przebiegu procesu desorpcji wraz ze wzrostem ciśnienia. Jednakże większe ciśnienie w desorberze zmniejszyło odparowanie amoniaku z roztworu kolumny desorpcyjnej i ograniczyło powstawanie kryształów soli amonowych w rurociągu transportującym gaz, co obserwowano między innymi na szklanych ściankach zbiornika buforowego.

Zmianę stopnia nasycenia dwutlenku węgla w zależności od zastosowanego ciśnienia w kolumnie desorpcyjnej zilustrowano na rysunku 11. Stopień ten zwiększał się wraz ze wzrostem stężenia CO₂ w gazie kierowanym do instalacji. Najmniejsze wartości stopnia nasycenia roztworu zregenerowanego wystąpiły w przypadku zastosowania ciśnienia atmosferycznego, co potwierdza negatywny wpływ ciśnienia w kolumnie desorpcyjnej na sprawność badanego procesu.



Rys. 11. Stopień nasycenia CO₂ roztworu absorbentu w funkcji ciśnienia w desorberze (stężenie CO₂ w gazie wlotowym 10%, 20% i 30% (obj.))
Fig. 11. CO₂ solvent loading as a function of desorber pressure (inlet CO₂ concentration of 10, 20 and 30% (vol.))

Wnioski

♦ Najkorzystniejsza wartość stosunku strumienia objętości cieczy absorpcyjnej do strumienia objętości oczyszczanego gazu (L/G) w przypadku gazu o zawartości 10% CO₂ (gaz resztkowy) wynosiła 10÷13 kg/kg, gazu o zawartości 20% CO₂ (gaz z instalacji sody oczyszczonej) – L/G=17÷20 kg/kg, natomiast gazu o zawartości 30% CO₂ (gaz piecowy) – L/G=19÷22 kg/kg,

♦ Pożądana temperatura roztworu zregenerowanego, kierowanego do kolumny absorpcyjnej, wynosiła 25°C. Obniżenie temperatury roztworu znacząco wpływało na zmniejszenie emisji amoniaku z kolumny absorpcyjnej, przyczyniając się jednocześnie do pogorszenia sprawności procesu absorpcji CO₂.

♦ Najkorzystniejsze ciśnienie bezwzględne zastosowane w kolumnie absorpcyjnej wynosiło 130 kPa, przy którym uzyskano wysoką skuteczność usuwania CO₂, małe zużycie energii oraz ograniczenie emisji NH₃. Wzrost ciśnienia w kolumnie desorpcyjnej spowodował natomiast pogorszenie regeneracji absorbentu, przyczyniając się równocześnie do zmniejszenia emisji NH₃ oraz ograniczenia procesu krystalizacji soli amonowych.

♦ Całkowite straty amoniaku w instalacji laboratoryjnej wynosiły 39 gNH₃/h, kiedy temperatura roztworu kierowanego do absorbera wynosiła 25°C oraz 59 gNH₃/h w temperaturze 30°C. Straty amoniaku były związane przede wszystkim z jego emisją z kolumny absorpcyjnej. W zależności od temperatury procesu zawartość amoniaku w gazie oczyszczonym wynosiła 1,9–5,8%.

Przedstawione w artykule wyniki zostały uzyskane podczas realizacji projektu współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój (umowa POIR.01.02.00--00-00034/16).

LITERATURA

1. A. TATARCZUK, K. JASTRZĄB, A. KRÓTKI, M. STEC, L. WIĘCŁAW-SOLNY, A. WILK, S. SZAJKOWSKA-KO-BUS, D. ŻÓRAWSKI, K. SKOWRON, Ł. KIEDZIK: Zastosowanie wychwyty CO₂ w procesie produkcji sody. *Przemysł Chemiczny* 2017, vol. 96, nr 7, ss. 1572–1577.
2. M. MAZURKIEWICZ, A. ULIASZ-BOCHEŃCZYK, E. MO-KRZYCKI, Z. PIOTROWSKI, R. POMYKAŁA: Metody separacji i wychwytywania CO₂. *Polityka Energetyczna* 2005, vol. 8, ss. 527–538.
3. G. GÖTTLICHER, R. PRUSCHEK: Comparison of CO₂ removal systems for fossil-fuelled power plant processes. *Energy Conversion and Management* 1997, Vol. 38, pp. S173–S178.
4. L. WIĘCŁAW-SOLNY, A. TATARCZUK, A. KRÓTKI, A. WILK: Przegląd technologii ograniczenia emisji CO₂ z sektora energetycznego. *Karbo* 2012, vol. 57, ss. 62–67.
5. R. IDEM, T. SUPAP, H. SHI, D. GELOWITZ, M. BALL, C. CAMPBELL, P. TONTIWACHWUTHIKUL: Practical experience in post-combustion CO₂ capture using reactive solvents in large pilot and demonstration plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2015, Vol. 40, pp. 6–25.
6. V. TELIKAPALLI, F. KOZAK, J. FRANCOIS, B. SHER-RICK, J. BLACK, D. MURASKIN, M. CAGE, M. HAM-MOND, G. SPITZNOGLE: CCS with the Alstom chilled ammonia process development program – field pilot results. *Energy Procedia* 2011, Vol. 4, pp. 273–281.
7. A. L. KOHL, R. NIELSEN: Gas Purification. 5th Edition. Gulf Professional Publishing, Houston 1997.
8. G. T. ROCHELLE: Amine scrubbing for CO₂ capture. *Science* 2009, Vol. 325, pp. 1652–1654.
9. A. KRÓTKI, L. WIĘCŁAW-SOLNY, A. TATARCZUK, M. STEC, A. WILK, D. ŚPIEWAK, T. SPIETZ: Laboratory studies of post-combustion CO₂ capture by absorption with MEA and AMP solvents. *Arabian Journal for Science and Engineering* 2016, Vol. 41, No. 2, pp. 371–379.
10. J. YU, S. WANG: Development of a novel process for aqueous ammonia based CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2015, Vol. 39, pp. 129–138.
11. H. JILVERO: Ammonia as an absorbent of carbon dioxide in post-combustion capture: An experimental, technical and economic process evaluation. Chalmers University of Technology, Göteborg 2014.
12. J. YU, S. WANG, H. YU, L. WARDHAUGH, P. FERON: Rate-based modelling of CO₂ regeneration in ammonia based CO₂ capture process. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2014, Vol. 28, pp. 203–215.
13. J. YU, S. WANG, H. YU: Modelling analysis of solid precipitation in an ammonia-based CO₂ capture process. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2014, Vol. 30, pp. 133–139.
14. A. A. OLAJIRE: CO₂ capture by aqueous ammonia process in the clean development mechanism for Nigerian oil industry. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 2013, Vol. 7, No. 3, pp. 366–380.
15. H. YU, G. QI, S. WANG, S. MORGAN, A. ALLPORT, A. COTTRELL, T. DO, J. MCGREGOR, L. WARDHAUGH, P. FERON: Results from trialling aqueous ammonia-based post-combustion capture in a pilot plant at Munmorah Power Station: Gas purity and solid precipitation in the stripper. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2012, Vol. 10, pp. 15–25.
16. K. HAN, C. K. AHN, M. S. LEE, C. H. RHEE, J. Y. KIM, H. D. CHUN: Current status and challenges of the ammonia-based CO₂ capture technologies toward commercialization. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013, Vol. 14, pp. 270–281.

Chwola, T., Spietz, T., Jastrzab, K., Wieclaw-Solny, L., Wilk, A. Studies on the CO₂ Absorption in Aqueous Ammonia Solution for the Purpose of Purification of Vent Gases from Soda Ash Industry. *Ochrona Srodowiska* 2017, Vol. 39, No. 4, pp. 41–46.

Abstract: This paper presents results of studies of carbon dioxide capture process and its efficacy using ammonia aqueous solution. The studies were conducted in a laboratory stand (installation capacity up to 5 m³/h), where CO₂ content of the inlet gas corresponded to gas emissions from soda ash manufacturing lines. Influence of the following process parameters on CO₂ removal efficiency and energy consumption were investigated: power of the desorption column/stripper heater, temperature of the inlet lean solvent, liquid to gas ratio (L/G)

and pressure in both the adsorption and desorption columns. The studies allowed determination of optimal process parameters of CO₂ separation from the purified gas using aqueous ammonia at various CO₂ concentrations in the range 10–30% (vol.). The most favorable liquid to gas ratio (L/G) for the feed gas with 10% CO₂ content was 10–13 kg/kg, for the gas with 20% CO₂ – 17–20 kg/kg while for 30% CO₂ – 19–22 kg/kg. The optimum temperature of the lean amine directed to the absorption column was 25°C, while the most favorable pressure there was 130 kPa. Total ammonia losses in the laboratory installation, primarily related to its emission from the absorption column, were about 40 gNH₃/h at 25°C.

Keywords: Carbon dioxide, absorption, desorption, aqueous ammonia, Solvay process, soda ash.