

UNIwersYTET GDAŃSKI
WYDZIAŁ CHEMII
KATEDRA TECHNOLOGII ŚRODOWISKA



Podstawy aparatury chemicznej
Absorpcja CO₂ w kolumnach barbotażowych

Zakup instalacji został dofinansowany przez **Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Gdańsku** w ramach projektu nr WFOŚ/D/210/112/2018 z dnia 30.07.2018 r. na zadanie pn. „Stanowisko edukacyjne do absorpcji CO₂”

dr inż. Paweł Mazierski
Gdańsk 2024

1. Część teoretyczna

1.1 Wprowadzenie

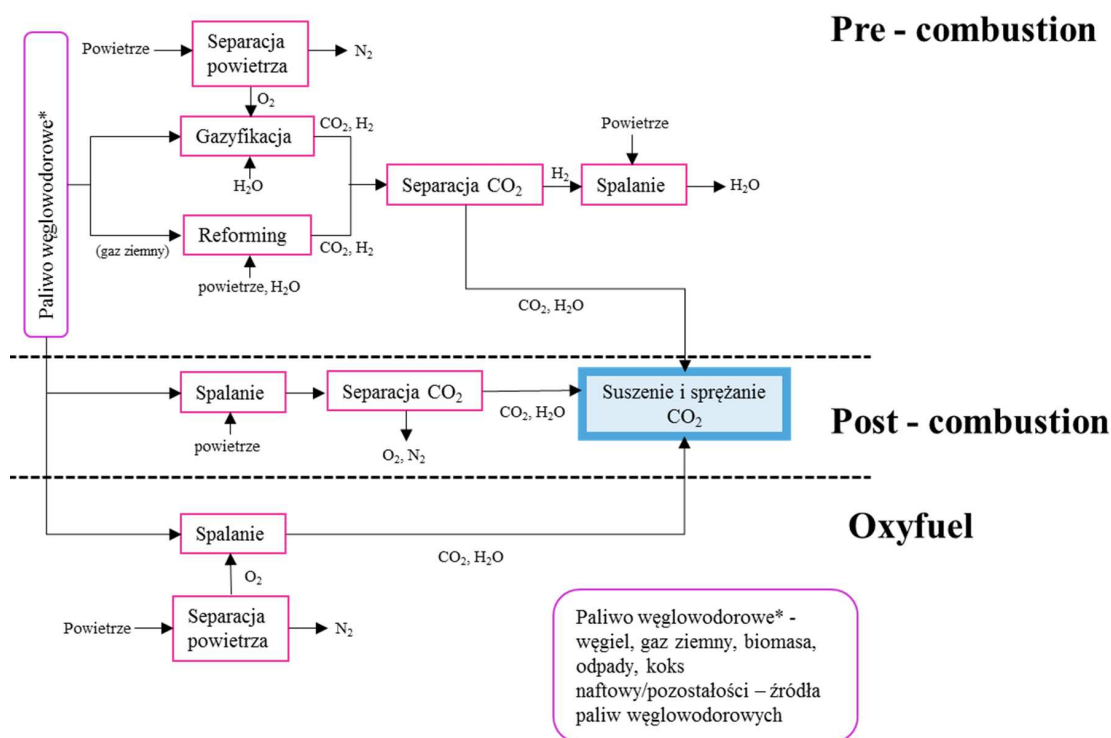
Intensywny rozwój przemysłu, spalanie paliw kopalnych, rozwój motoryzacji prowadzą do emitowania do atmosfery różnych związków takich jak CO₂, N₂, CO, SO_x, NO_x, ozon, freony oraz CH₄. Nadmierne gromadzenie się tych gazów w atmosferze prowadzi do powstawania efektu cieplarnianego. Zatrzymana zostaje część promieniowania emitowanego przez powierzchnię Ziemi, w związku z czym temperatura przy powierzchni Ziemi wzrasta. Głównym gazem, odpowiedzialnym za występowanie efektu cieplarnianego jest CO₂, dlatego też obniżenie emisji tego gazu stało się priorytetowym celem działań związanych z ochroną środowiska. W ostatnich latach coraz większą uwagę skupia się na CO₂ emitowanym przez przemysł. Dnia 6 lutego 2024 roku Komisja Europejska przedstawiła nowy cel dotyczący redukcji netto emisji gazów cieplarnianych w Unii Europejskiej. Plan ten zakłada zmniejszenie emisji CO₂ o 90% do 2040 roku w porównaniu z poziomem z 1990 roku. Jest to kluczowy krok na drodze do osiągnięcia neutralności klimatycznej do roku 2050. W związku z powyższym konieczne jest podniesienie świadomości ludzi w zakresie globalnych problemów środowiskowych oraz sposobów ich likwidacji.

Emisja CO₂ do atmosfery może zostać ograniczona poprzez poprawę sprawności energetycznej oraz poprzez zastosowanie oddzielania CO₂ w procesie wytwarzania energii elektrycznej i ciepła. Ograniczyć emisję dwutlenku węgla można również poprzez zastosowanie metod wychwytywania CO₂. Strategie redukcji CO₂ obejmują:

- **Zwiększanie efektywności energetycznej i oszczędzanie energii** - budynki komercyjne i przemysłowe;
- Zwiększanie udziału paliw o **niskiej zawartości węgla** - zastępowanie węgla gazem ziemnym w celu produkcji energii;
- Aplikowanie technologii „czystego węgla” - zastępowanie **konwencjonalnego spalania procesami IGCC** (bloki gazowo – parowe ze zintegrowanym zgazowaniem paliwa);
- **Odnawialne źródła energii** - energia słoneczna, wodna, wiatrowa, wysoko rozwinięte biopaliwa;
- **Energia atomowa** - rozszczepienie jądra atomowego stosowane w USA, Francji,

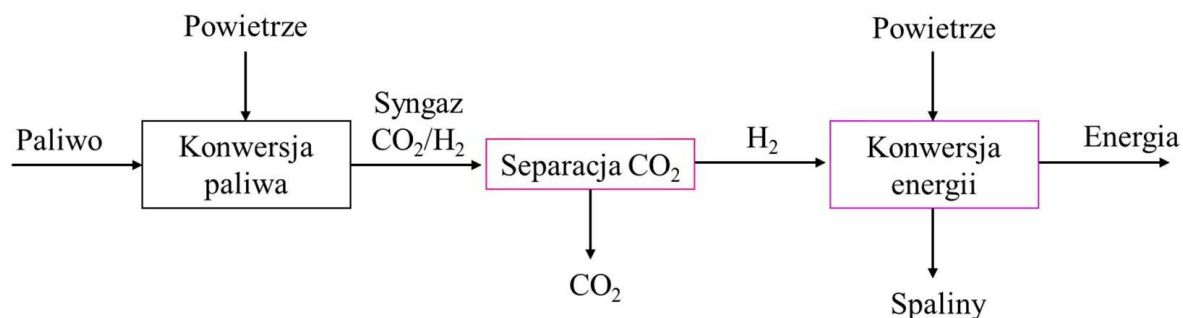
Japonii, Rosji i Chinach; **synteza jądrowa** ciągle w fazie badań i rozwoju;

- Zalesianie i ponowne zalesianie;
- **Wychwyt i składowanie CO₂ (CCS)** - duże źródła emisji CO₂ (CCS - z ang. carbon capture and storage - z wykorzystaniem różnych metod wychwytu CO₂ tj. technologii pre-combustion, post-combustion lub oxy-combustion, co zostało przedstawione na Rysunku 1).



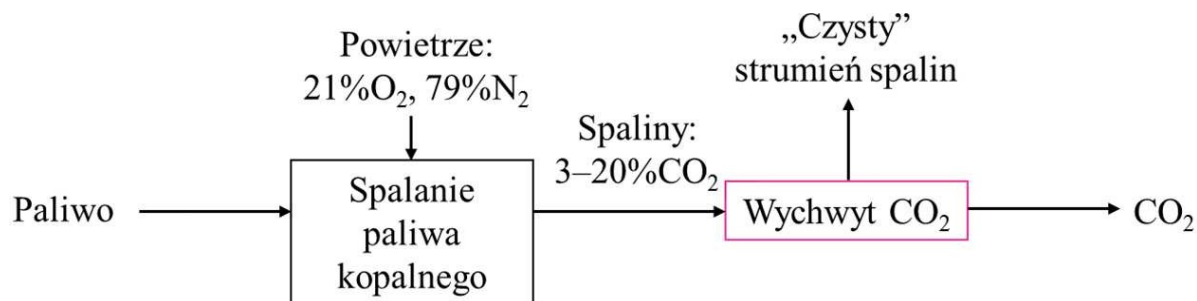
Rysunek 1. Technologie wychwytu CO₂

W metodzie **pre-combustion** (wychwyt przed spalaniem), CO₂ wychwytywany jest przed procesem spalania paliwa. Przed spalaniem paliwo, zazwyczaj w postaci węgla, gazu ziemnego lub biomasy, poddawane jest procesowi gazyfikacji, który przekształca je w gaz syntezowy (syngaz) – mieszaninę wodoru (H₂) i CO. Następnie tlenek węgla ulega reakcji z parą wodną, co prowadzi do powstania CO₂ i dodatkowej ilości wodoru. CO₂ jest oddzielany, a wodór może być spalany w celu wytworzenia energii, co generuje znacznie mniejsze emisje CO₂ w porównaniu do tradycyjnego spalania paliw. Metoda pre-combustion jest wydajna i coraz częściej stosowana, ale wymaga złożonych instalacji. Etapy technologii pre-combustion zostały zilustrowane na Rysunku 2.



Rysunek 2. Etapy technologii pre-combustion

W metodzie **post-combustion (wychwyt po spalaniu)** wychwytywanie CO₂ następuje po procesie spalania paliwa. Gazy spalinowe, zawierające CO₂, są oczyszczane za pomocą technologii absorpcyjnych. Najczęściej używa się rozpuszczalników chemicznych, takich jak aminy, które reagują z CO₂, oddzielając go od pozostałych gazów. Po absorpcji CO₂ rozpuszczalnik jest regenerowany, a CO₂ skraplany i magazynowany. Post-combustion to technologia, którą można wdrożyć w istniejących elektrowniach węglowych czy gazowych, co czyni ją praktycznym rozwiązaniem. Jednakże jej efektywność zależy od wielkości instalacji, a proces wymaga dodatkowej energii, co może obniżać całkowitą sprawność energetyczną. Etapy technologii post-combustion zostały przedstawione na Rysunku 3.



Rysunek 3. Etapy technologii post-combustion

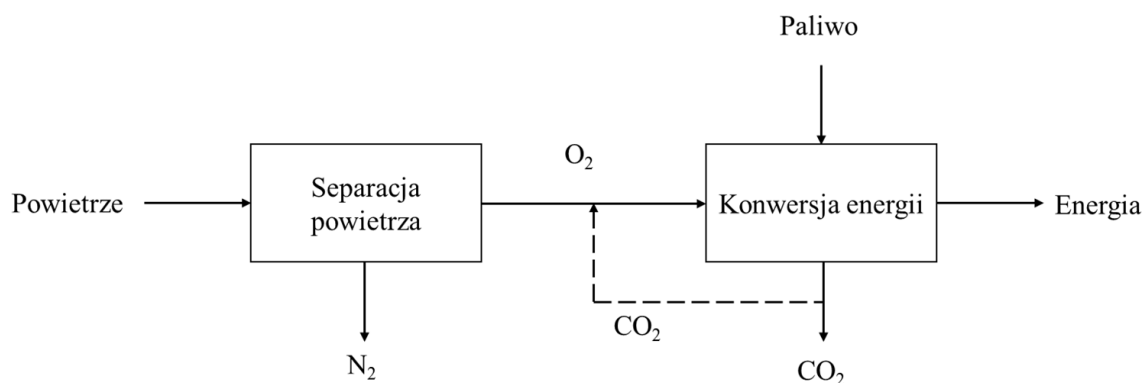
W technologii post-combustion wyróżnia się kilka sposobów oddzielania CO₂. Do metod separacji CO₂ zaliczamy procesy obejmujące:

- absorpcję - fizyczną i chemiczną;
- adsorpcję;
- separację membranową;
- separację kriogeniczną.

Technologią stosowaną od wielu lat w skali przemysłowej są procesy oparte o absorpcję. Pozostałe metody są testowane i stosowane w mniejszej skali technologicznej. Absorpcja jest procesem wymiany masy pomiędzy fazą gazową a fazą ciekłą. Jej celem jest usunięcie wybranych składników mieszaniny gazowej.

Procesy absorpcji pozwalają na uzyskanie wysokiego stopnia czystości usuwanego produktu. Metoda ta jest powszechnie stosowana do separacji CO₂ w przemyśle chemicznym oraz w petrochemicznym. Absorpcję w zależności od zastosowanych mechanizmów procesu dzielimy na absorpcję chemiczną i absorpcję fizyczną. Dla uproszczenia składniki gazu dzielimy na składniki absorbowane i obojętne. Obojętny jest składnik gazowy nie wnikający do fazy ciekłej. Rozpuszczalnik użyty w procesie powinien być selektywny tzn. rozpuszczają się w nim tylko konkretne składniki gazu. Kolejną ważną cechą rozpuszczalnika jest jego pojemność absorpcyjna (maksymalna ilość składnika jaka jest się stanie rozpuścić w cieczy). Absorpcję można podzielić na fizyczną polegającą na rozpuszczaniu składnika gazowego w cieczy i chemiczną gdzie składnik gazowy reaguje ze składnikiem cieczy tworząc nowe związki chemiczne. Odzyskiwanie zabsorbowanego składnika w przypadku absorpcji fizycznej polega na desorpcji w odpowiednio wysokiej temperaturze lub odpowiednio niskim ciśnieniu. W przypadku składników zabsorbowanych w procesie absorpcji chemicznej odzyskiwanie składnika zależy od konkretnego przypadku i specyfiki reakcji chemicznej.

Oxy-combustion (**spalanie w tlenie**, Rysunek 4) to metoda, w której paliwo spalane jest w czystym tlenie zamiast w powietrzu. Ponieważ powietrze zawiera azot (N₂), który w trakcie tradycyjnego spalania nie bierze udziału w reakcji, w oxy-combustion proces spalania odbywa się bez udziału azotu, co skutkuje powstaniem gazów spalinowych składających się głównie z CO₂ i pary wodnej. Para wodna jest łatwo usuwana poprzez kondensację, pozostawiając niemal czysty strumień CO₂, który można łatwo wychwycić i zmagazynować. Metoda ta jest wysoce efektywna, ponieważ minimalizuje ilość gazów spalinowych wymagających przetworzenia. Oxy-combustion wymaga jednak skomplikowanych systemów dostarczania czystego tlenu, co podnosi koszty operacyjne.



Rysunek 4. Etapy procesu oxy-combustion

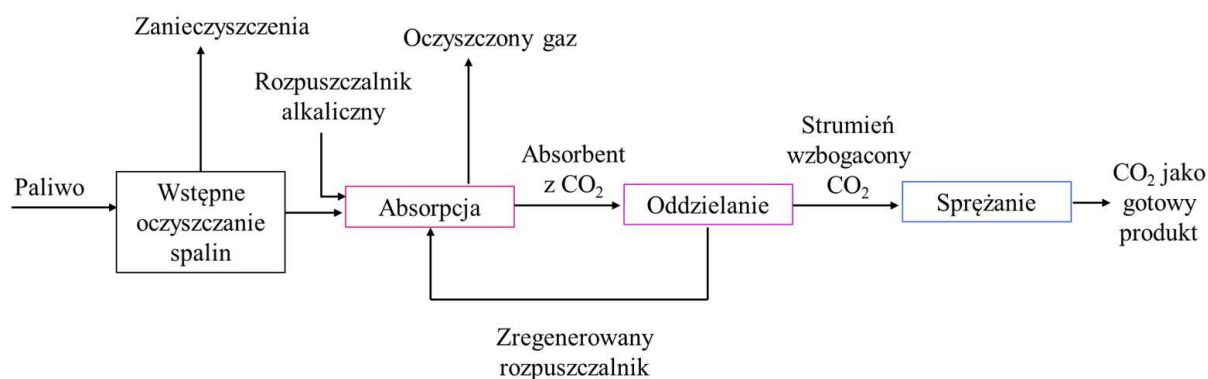
1.2 Metody separacji CO₂

Proces absorpcji chemicznej (Rysunek 5) polega na przepuszczeniu spalin przez kolumnę absorpcyjną, gdzie dochodzi do kontaktu z cieczą która absorbuje CO₂. Zazwyczaj jako rozpuszczalnik stosowane są aminy:

- Etanoloamina (MEA);
- N-etyloetanoamina (DEA).

jak również:

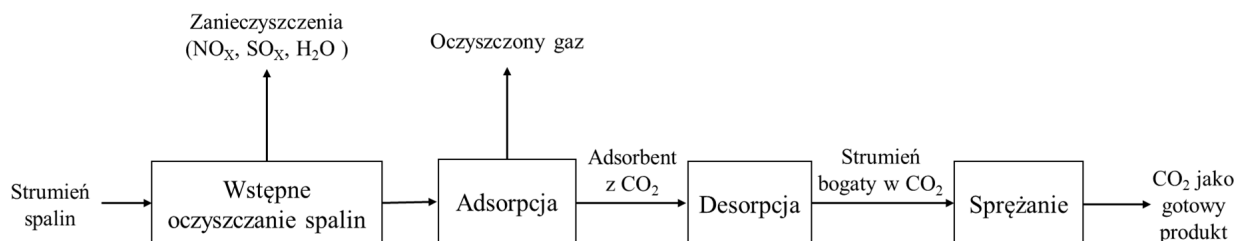
- wodny roztwór amoniaku;
- kwasowy węgiel potasu.



Rysunek 5. Etapy procesu absorpcji CO₂

W procesie absorpcji fizycznej CO₂ (Rysunek 6) może być absorbowane przez rozpuszczalnik zgodnie z prawem Henry'ego i regenerowany poprzez redukcję ciśnienia i wzrost temperatury (jednoczesna zmiana obu parametrów lub jednego z nich). Efektywność procesu rośnie wraz ze wzrostem całkowitego ciśnienia gazu i stężenia separowanych

związków. Proces ten powinien przebiegać przy niskich temperaturach zapewniających odpowiednią rozpuszczalność wydzielanych składników gazów. Zapotrzebowanie na energię w procesie absorpcji zależy od rozpuszczalności separowanych składników i temperatury procesu. Proces separacji CO₂ wzrasta wraz ze spadkiem temperatury, dlatego wymagane jest doprowadzenie dodatkowej energii do ochłodzenia gazów.



Rysunek 5. Etapy procesu adsorpcji CO₂

Metoda adsorpcji polega na fizycznym przyciąganiu i wiązaniu pomiędzy cząstkami gazu na powierzchni lub w mikroporach ciała stałego. Procesy adsorpcji podobnie jak i absorpcji dzielimy na fizyczne i chemiczne. Jako adsorbenty wykorzystuje się materiały charakteryzujące się dużą powierzchnią właściwą. Do adsorpcji CO₂ stosuje się m.in.:

- węgiel aktywny;
- koks aktywny;
- węglowe i zeolitowe sita molekularne;
- korund;
- żel glinowy i krzemionkowy.

Procesy adsorpcji wykorzystywane są w przypadku oczyszczania mniejszych ilości gazów. Do usuwania CO₂ stosowane są następujące metody adsorpcyjne:

- zmiennociśnieniowa (PSA);
- zmiennociśnieniowa z zastosowaniem próżni (V-PSA lub VSA);
- zmiennotemperaturowa (TSA);
- łączona zmiennociśnieniowa i zmiennotemperaturowa (PTSA).

Separacja membranowa jest komercyjnie stosowana do usuwania CO₂ z gazu naturalnego, będącego pod wysokim ciśnieniem i o dużej zawartości CO₂. Głównymi parametrami membran są: selektywność i przenikalność. Membrana dzieli strumień gazu na strumień gazu przenikający (permeat) oraz strumień gazu zatrzymany (retentat). Siłą napędową

w procesie rozdziału (permeacji) gazów jest różnica ciśnień cząstkowych usuwanych zanieczyszczeń po obu stronach membrany. Membrany dzielimy na:

- a. separacyjne (ceramiczne i polimerowe);
- b. oraz absorpcyjne (umożliwiają przeniesienie jednego ze składników gazowych do cieczy absorbującej ten składnik).

Do usuwania CO₂ stosuje się oba rodzaje membran, przy czym aby uzyskać odpowiednią czystość produktu, a zarazem wysoką wydajność procesu stosuje się układy wielostopniowe kaskady membranowe.

Separacja kriogeniczna polega na kondensacji CO₂ w niskiej temperaturze i przy odpowiednio wysokim ciśnieniu, a następnie wydzieleniu separowanego składnika w postaci ciekłej. Zastosowanie tej metody do separacji CO₂ nie jest atrakcyjne, m.in. z uwagi na sprężanie, ale może być korzystne w połączeniu z innymi technikami, zwłaszcza gdy istnieje zarówno potrzeba oczyszczenia, jak i skroplenia CO₂ przed transportem.

1.3 Aparaty do prowadzenia procesów absorpcji

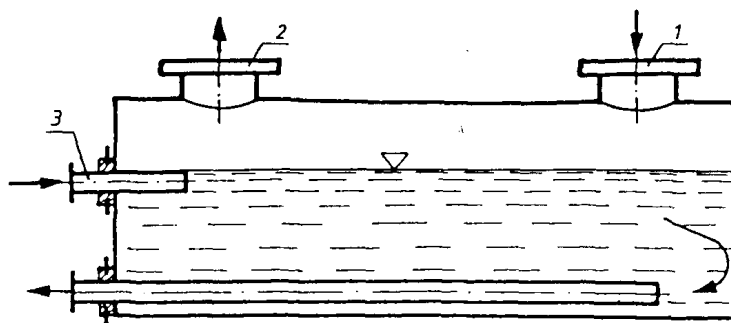
Absorbery to aparaty, których zadaniem jest wytworzenie i ciągle odnawianie powierzchni międzyfazowej kontaktu gaz – ciecz oraz stworzenie korzystnych warunków fizycznych dla przenikania masy w procesie absorpcji. Absorbent, zwany rozpuszczalnikiem lub sorbentem, powinien charakteryzować się selektywnością absorpcji (sorpcji). Proces może stanowić absorpcję fizyczną lub absorpcję fizyczną z reakcją chemiczną, zwaną chemisorpcją. Absorpcja fizyczna jest procesem odwracalnym i usunięcie z cieczy zaabsorbowanego składnika zachodzi w wyniku desorpcji. Stan równowagi chemicznej w procesie absorpcji określają następujące parametry: temperatura, ciśnienie i stężenie. Wysokie ciśnienie, duże stężenie składnika w fazie gazowej i niska temperatura w układzie sprzyjają procesowi absorpcji. Z natury układu absorpcyjnego gaz – ciecz wynika większa lub mniejsza zdolność substancji do absorpcji (rozpuszczania) w cieczy; na tej podstawie dzieli się gazy na: dobrze, średnio i źle rozpuszczalne w określonym rozpuszczalniku. Utrzymanie w procesie absorpcji, w absorberze, na odpowiednim poziomie wymienionych parametrów statycznych i dynamicznych zapewnia wymagany stopień absorpcji lub desorpcji.

Ze względu na sposób rozwinięcia powierzchni kontaktu gaz – ciecz w absorberach, co wiąże się z różnymi oporami przenikania masy wyróżnia się absorbery:

- a. powierzchniowe;

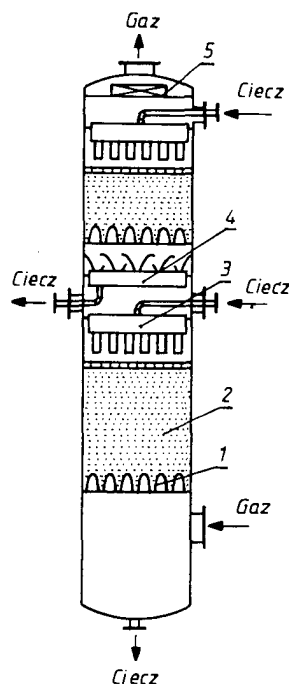
- b. wypełnione;
- c. barbotażowo – półkowe;
- d. natryskowe.

W absorberach powierzchniowych międzyfazowa powierzchnia kontaktu między gazem a cieczą stanowi wolną powierzchnię cieczy. Przykładowa budowa takiego aparatu została przedstawiona na Rysunku 6. Urządzenia te wykorzystywane są do absorpcji gazów dobrze rozpuszczalnych, zwłaszcza w przypadkach, gdy proces ten generuje duże ilości ciepła. Do absorberów powierzchniowych zaliczają się poziome zbiorniki o kształcie cylindrycznym lub prostopadłościennym, które mogą być wyposażone w wężownicę chłodzącą, jeśli wymagają tego warunki procesu. Urządzenia te są wykonane z materiałów odpornych na działanie chemikaliów zaangażowanych w proces. Do tej kategorii absorberów należą także aparaty, w których ciecz spływa w postaci cienkiej warstwy – tzw. absorbery warstewkowe.



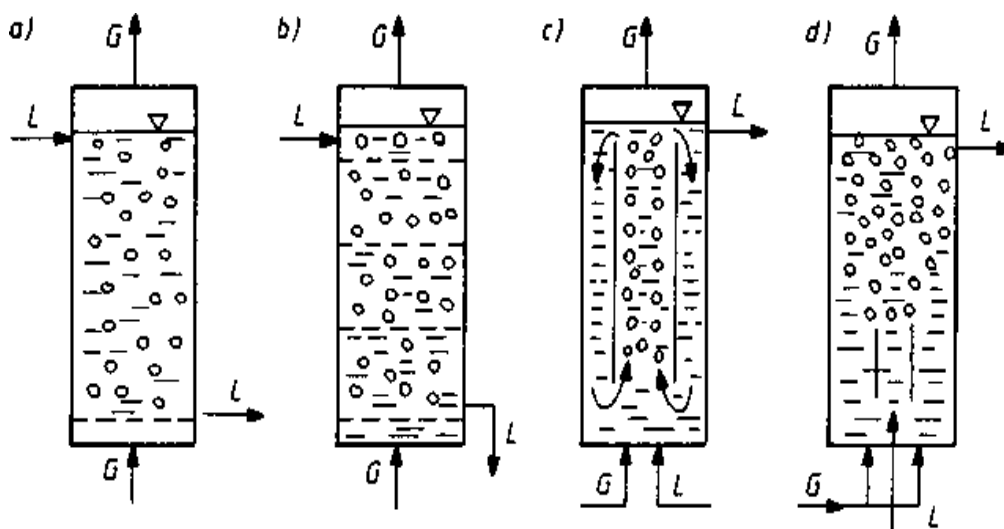
Rysunek 6. Absorber powierzchniowy: 1,2 — wlot i odlot gazu, 3 — wlot cieczy

Absorbery z wypełnieniem są jednymi z najczęściej wykorzystywanych urządzeń w procesach technologicznych absorpcji oraz oczyszczania gazów, w tym także spalin. Ich konstrukcja jest zbliżona do kolumn rektyfikacyjnych z wypełnieniem. W przypadku absorpcji, która polega głównie na wymianie masy, nie ma potrzeby stosowania urządzeń do generowania pary ani jej skraplania. W procesach absorpcji można stosować różne schematy przepływu cieczy i gazu: przeciwprądowy, współprądowy z przepływem w dół lub w górę, a także przepływ krzyżowy. W procesach absorpcji gazów coraz częściej wykorzystuje się także absorbery z wypełnieniem ruchomym lub złoża fluidalne. Klasyczny absorber z nieruchomym wypełnieniem i przepływem przeciwprądowym został przedstawiony na Rysunku 7.



Rysunek 7. Dwustopniowy absorber z wypełnieniem: 1 - ruszt oporowy i rozdzielający, 2 -wypełnienie, 3 - dystrybutor cieczy, 4 - kolektor cieczy, 5 - odkraplacz

Absorbery barbotażowe stanowią aparaty typu zbiornikowego lub kolumnowe, w których strumień gazu w postaci pęcherzyków porusza się względem fazy ciągłej, cieczy lub zawiesiny. Do grupy absorberów barbotażowych zalicza się również aparaty kolumnowe półkowe, analogiczne jak rektyfikacyjne, w których barbotaż gazu zachodzi na perforowanych półkach. Aparaty te stanowią mogą absorber jednostopniowy lub wielostopniowy lub ich modyfikacje, jak np. cyrkulacyjny lub strumieniowy (Rysunek 8). Absorbery barbotażowe, jako samodzielne aparaty, są stosowane do absorpcji gazów źle lub słabo rozpuszczalnych z małych strumieni objętości gazów. Częściej natomiast są stosowane w procesach pomocniczych, związanych z utlenianiem w fazie ciekłej, w tym również biochemicznych. Mieszanie osiowe cieczy oraz gazu, duży spadek ciśnienia gazu oraz koalescencja pęcherzyków gazu są zasadniczymi wadami tych absorberów. Rodzaj przepływu pęcherzyków oraz zatrzymanie gazu są istotnymi parametrami hydrodynamicznymi pracy absorberów barbotażowych. Czas przebywania gazu i średni rozmiar pęcherzyka wpływają na wielkość powierzchni międzyfazowej gaz—ciecz i w konsekwencji na szybkość przenoszenia masy między fazami. Wielkość powierzchni międzyfazowej zależy od budowy aparatu, parametrów procesu i właściwości fizycznych układu absorpcyjnego.



Rysunek 8. Absorbory barbotażowe: a) jednostopniowy, b) wielostopniowy, c) cyrkulacyjny, d) strumieniowy

2. Literatura

1. Pikoń J., Aparatura chemiczna, PWN 1978.
2. Warych J., Aparatura Chemiczna i Procesowa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej 2004.
3. Możliwości ograniczania emisji ditlenku węgla ze spalin energetycznych, Józef Kuropka, Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska.
4. Sposoby redukcji emisji CO₂ z procesów energetycznych, Janusz Kotowicz, Katarzyna Janusz, Rynek Energii, nr 1/2007.

3. Cel i zakres ćwiczenia

Celem ćwiczeń laboratoryjnych jest zapoznanie z instalacją do prowadzenia procesów absorpcji i desorpcji termicznej CO₂ oraz zbadaniem wpływu zastosowanego absorbentu (woda, wybrane aminy) i parametrów prowadzenia procesu na efektywność usuwania CO₂ z powietrza.

Zajęcia laboratoryjne mają również za zadanie umożliwić:

- promocję postaw prośrodowiskowych oraz przedstawienie sposobów dbania o środowisko;
- wzrost świadomości ekologicznej;
- zapoznanie ze sposobami na ograniczenie ilości zanieczyszczeń;
- ukształtowanie potrzeby przekonywania innych o odpowiedzialnym korzystaniu z zasobów naturalnych;
- nabycie i pogłębienie nowej wiedzy z zakresu ochrony środowiska.

4. Wykonanie ćwiczenia

Instalacja służy do prowadzenia procesu absorpcji w wodnych roztworach amin i desorpcji CO₂. Podstawa i pokrywa kolumny barbotażowej wykonana jest ze stali nierdzewnej AISI 304 a walczak kolumny ze szkła. Parametry stanowiska:

- pojemność ok 1,5 dm³;
- średnica zewnętrzna rury szklanej 60-70 mm;
- możliwość generowania mieszanin powietrze/CO₂ z poziomu komputera;
- możliwość łatwej wymiany szklanej kolumny i zmianę jej długości w zakresie 200 – 700 mm;
- zasilanie: 230 V.

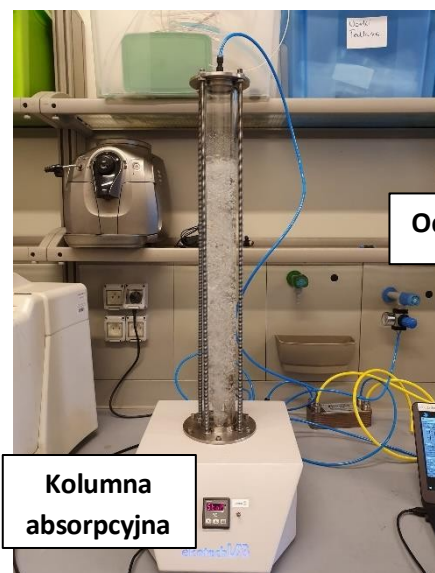
Kolumna barbotażowa wyposażona jest w:

- estetyczną podstawę kryjącą układy elektryczne i pneumatyczne;
- grzałkę elektryczną o mocy 1 kW;
- czujnik temperatury typu PT100;

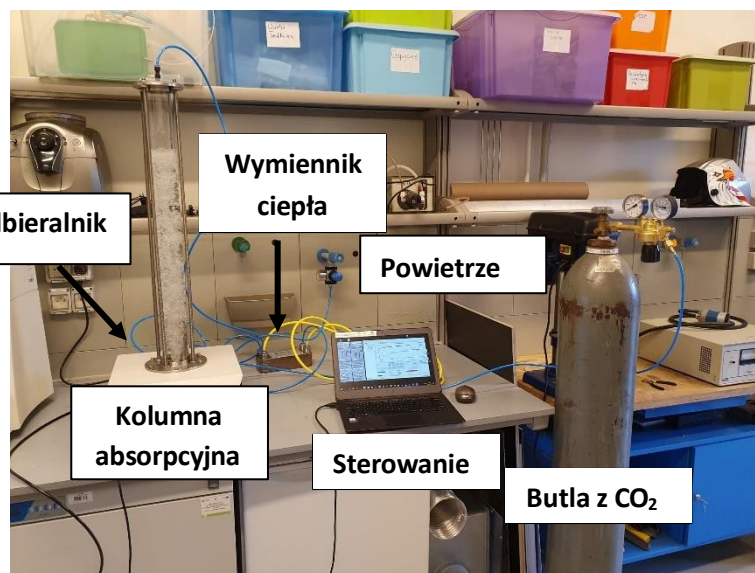
- regulator temperatury typu PID;
- króciec spustowy z zaworem odcinającym zakończony przejściem grodziowym z boku podstawy kolumny;
- króciec napełniający umieszczony w pokrywie;
- króćce przyłącza gazowego z tyłu podstawy z możliwością podłączenia węża o średnicy zewnętrznej 6 mm;

Zdjęcia przedstawiające instalację do prowadzenia procesów absorpcji i desorpcji CO_2 przedstawiono na Rysunku 9.

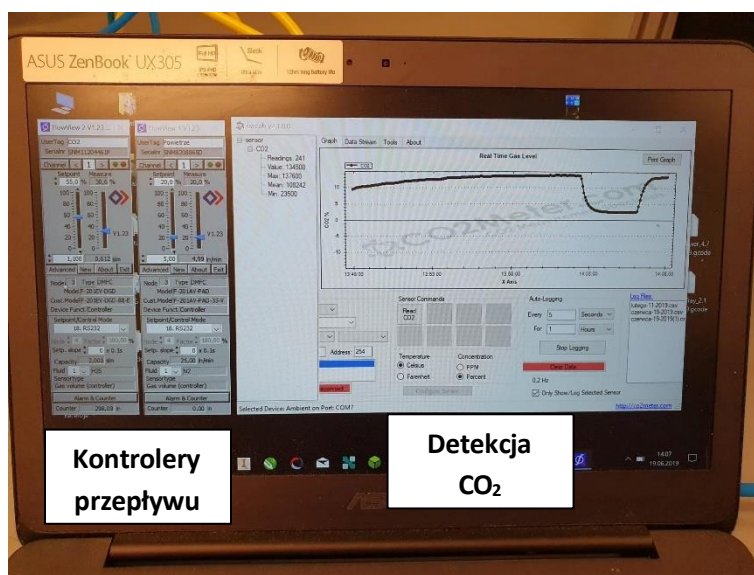
a)



b)



c)



Rysunek 9. (a) Kolumna absorpcyjna służąca do prowadzenia procesu absorpcji i desorpcji CO₂, (b) instalacja do prowadzenia procesu absorpcji i desorpcji CO₂ oraz (c) oprogramowanie umożliwiające sterowanie/zmianę parametrów procesu absorpcji CO₂

W skład całej instalacji wchodzi: kolumna absorpcyjna, butla z CO₂, źródło powietrza, wymiennik ciepła, odbieralnik oraz programy sterujące przepływem gazów przez kolumnę absorpcyjną oraz miernik umożliwiający pomiar aktualnego stężenia CO₂ na wejściu i wyjściu z kolumny absorpcyjnej. Kolumna absorpcyjna wyposażona jest w regulowaną grzałkę umożliwiającą prowadzenie procesu absorpcji w podwyższonych temperaturach. Instalacja umożliwia przeprowadzenie szeregu procesów absorpcyjnych (absorpcja zanieczyszczeń takich jak CO₂, H₂S, NO_x, NH₃, LZO z powietrza) oraz sprawdzenie wpływu następujących parametrów na efektywność procesu absorpcji CO₂: rodzaj sorbentu (woda, aminy), stężenie sorbentu, stężenia CO₂ oraz temperatury prowadzenia procesu. Są to najważniejsze parametry mające wpływ na efektywność usuwania CO₂ z powietrza. Ponadto po zakończeniu procesu absorpcji należy przeprowadzić proces termicznej desorpcji CO₂ – regeneracja sorbentu, co umożliwia jego wielokrotne wykorzystanie. Szczegółowe warunki prowadzenia procesu (typ amin i ich stężenie, stężenie CO₂, czas prowadzenia procesu, temperatura absorpcji i desorpcji) zostaną podane i omówione przez prowadzącego zajęcia laboratoryjne

Badania zaplanowane w ramach niniejszych ćwiczeń laboratoryjnych należy wykonać zgodnie ze wskazówkami prowadzącego ćwiczenia laboratoryjne.

Studentzie posprzątaj po sobie!

- WZÓR sprawozdania –

Data.....

Grupa

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

Podstawy aparatury chemicznej – Sprawozdanie z ćwiczenia

Absorpcja CO₂ w kolumnach barbotażowych

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Cel ćwiczenia
2. Krótki opis przebiegu doświadczenia
3. Schemat stanowiska laboratoryjnego
4. Tabele z uzyskanymi danymi
5. Obliczenia
6. Wykresy
7. Wnioski

Sposób oceny powyższych elementów sprawozdania:

Oceniany element	Pkt. 1	Pkt. 2	Pkt. 3	Pkt. 4	Pkt. 5	Pkt. 6	Pkt. 7	RAZEM
Ilość punktów do uzyskania	1	3	1	3	5	7	5	25

Łącznie do zdobycia jest 25 pkt, oceniane co 1pkt.

