

**WYCHWYTYWANIE CO₂ ZE SPALIN METODĄ WAPNIOWEJ PĘTLI
CHEMICZNEJ - WPŁYW SKŁADU SPALIN NA POJEMNOŚĆ SORPCJI ORAZ
METODY REGENERACJI SORBENTU WAPNIOWEGO.**

CO₂ CAPTURE FROM FLUE GAS USING CALCIUM LOOPING - INFLUENCE OF
FLUE GAS ON THE CAPACITY SORPTION AND THE METHODS CALCIUM
SORBENT REGENERATION

mgr inż. Marcin Baranowski
Zakład Kotłów, Spalania i Procesów Energetycznych

Promotor: dr hab. inż. Halina Pawlak-Kruczek, prof. PWr
Promotor pomocniczy: dr inż. Tomasz Hardy

Streszczenie

W historii Ziemi zmiany nasilenia efektu cieplarnianego zachodziły wielokrotnie, każdorazowo powodując globalne zmiany klimatu. Źródła tych wahań były następstwem wielu czynników. Ocieplenie, które jest obecnie obserwowane, spowodowane w głównej mierze działalnością człowieka, zachodzi w efekcie stopniowego podwyższania się temperatury powietrza, na skutek zwiększeniem emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Gazy te stanowią barierę dla części energii słonecznej odbitej od Ziemi, co w efekcie zaburza równowagę pomiędzy ciepłem docierającym na naszą planetę a tym, które zostało przez nią wypromieniowane.

Wraz z rozwojem Polskiej energetyki i zapewnieniem bezpieczeństwa energetycznego kraju, coraz większym problemem stają się znaczne ilości CO₂ emitowane do atmosfery. Jest to następstwem spalania węgla jako podstawowego źródła produkcji energii. Stąd problem opracowania skutecznej technologii wychwytywania CO₂ ze spalin i jego zagospodarowania jest bardzo aktualna. Polska w roku 2007 przyjęła dyrektywę 3 x 20 która została wypracowana wspólnie z innymi krajami członkowskimi Unii Europejskiej mówiącą o:

- zmniejszeniu emisji gazów cieplarnianych do 2020 r. co najmniej o 20% w porównaniu do 1990 r.;
- racjonalizacji wykorzystania energii i w konsekwencji ograniczenie jej zużycia o 20%;
- zwiększenia udziału energii produkowanej z OZE do 20% całkowitego zużycia energii średnio w UE w 2020 r.

Problem zmniejszania emisji CO₂ pochodzącej z przetwarzania energii stał się podstawą badań zarówno w kontekście ekonomicznym jak i technicznym.

Możliwe są różne technologie powodujące zmniejszenie emisji CO₂ do atmosfery a proponowana tematyka niniejszej pracy doktorskiej dotyczy zagadnień związanych z wychwytywaniem CO₂ na sorbentach wapniowych, która to metoda stanowi technologię o dużym potencjale aplikacyjnym umożliwiającą kontrolę emisji dwutlenku węgla do atmosfery. Metoda ta jest jedną z bardziej skutecznych metod wychwytywania dwutlenku

węgla zarówno po procesie spalania (*post – combustion*) jak i przed – w procesie zgazowania i jest ona przedmiotem badań w wielu ośrodkach naukowych.

Celem pracy doktorskiej była analiza procesu wychwytywania dwutlenku węgla za pomocą sorbentów wapniowych z gazów symulujących spaliny. Za referencyjny skład spalin przyjęto 15%CO₂ w N₂, który następnie był poddawany modyfikacjom za pomocą dodatków pary wodnej oraz różnych stężeń SO₂. Określono pojemności sorpcyjne dla sześciu sorbentów wapniowych z różnych części Europy oraz jednego dolomitu. Dobrano optymalną wielkość ziaren sorbentu na 300 – 600µm pod kątem zastosowania docelowego w reaktorze z warstwą fluidalną.

W ramach pracy wykonano badania w skali laboratoryjnej oraz skali makro na trzystopniowym reaktorze rurowym zbudowanym na potrzeby badań nad sorpcją i desorpcją sorbentów wapniowych przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Badano wpływ temperatury, czasu przebywania sorbentu w fazie karbonatyzacji i kalcynacji oraz zanieczyszczeń w postaci SO₂ i H₂O w gazie symulującym spaliny na pojemność sorpcyjną względem CO₂. Wykonano analizy chemiczne wybranych sorbentów po procesie kalcynacji i karbonatyzacji w wybranych cyklach i warunkach procesowych oraz badania struktur sorbentów, analizę XRD – metoda rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej określająca wielkości struktur krystalicznych, analizę SEM i EDS – mikroskopia skaningowa określająca rozkład pierwiastków chemicznych wchodzących w skład badanych sorbentów a także badania rozkładu por sorbentów wapniowych za pomocą porozymetrii rtęciowej.

W wyniku badań określono zależności pomiędzy stężeniem dwutlenku węgla w spalinach a temperaturą kalcynacji i karbonatyzacji. Przedstawiono zmianę struktury wewnętrznej sorbentów w kolejnych cyklach procesowych od surowego sorbentu poprzez kalcynację, regenerację aż do ponownego procesu wychwytywania dla zregenerowanego sorbentu. Analiza uzyskanych wyników badań w zakresie struktury sorbentów w różnych krokach sorpcji-desorpcji CO₂ pozwoliła na ocenę przyczyn dezaktywacji sorbentów w kolejnych cyklach. Stąd kolejno w pracy wykonano badania nad skutecznością trzech metod regeneracji sorbentów po 24-ech karbonatyzacji-kalcynacji w wybranych w pierwszej części badań temperaturach .

Regenerację przeprowadzono trzema metodami: hydratacji wodą, parą wodną oraz regeneracji dwuetapowej – hydratacja plus wstępna karbonatyzacja gazem o ponad 50% stężeniu CO₂ w niskiej temperaturze (zgłoszenie patentowe P406868).

W końcowej części pracy wykonano badania nad wychwytywaniem CO₂ z gazu o zawartości dwutlenku węgla powyżej 70% za pomocą sorbentów wapniowych tj. przebadano możliwość zastosowania tej metody w technologii OXY(Oxy-Fuel Combustion) i OEA (oxygen enriched atmosphere) do doczyszczania spalin.

Rezultat pracy to opracowanie optymalnych parametrów separacji CO₂ ze spalin, technologii regeneracji sorbentów oraz mechanizm regeneracji.

HP Knuet