

A szén-dioxid megkötése ipari gázokból

MIZSEY Péter^{a,b,*} és NAGY Tibor^a

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budafoki út 8., 1111 Budapest, Magyarország^a

Műszaki Kémiai Kutatóintézet, Pannon Egyetem, Egyetem utca 10, 8200 Veszprém, Magyarország^b

1. Bevezetés

A Földi átlaghőmérséklet változása kapcsán előtérbe került az ún. üvegházhatású gázok emissziójának nyomon követése és az emisszió lehetőség szerinti csökkentése. Számos ilyen üvegházhatású gáz van, melyek emissziója leginkább az emberi társadalmak energiaszükségletének kielégítéséhez kapcsolható. Ugyanis ma az energia túlnyomó részét még mindig fosszilis alapon állítják elő.¹

Számos légnemű komponensnek van üvegház hatása, melyek közül kiemelkedően nagy a vízgőzé, melyet azonban nem sorolnak az üvegházhatású gázok közé. Az üvegházhatású gázok közül különösen a szén-dioxidot figyelik, mert mennyisége folytán ennek a legnagyobb légkörben kifejtett üvegházhatása. Az egyéb üvegházhatású gázokat (Pl. metán, nitrogén dioxid) szén-dioxid ekvivalensként számolják, és így az emissziót CO_{2e}-vel jelölik.

Az emberiség éves szén-dioxid emissziója mintegy 37 milliárd tonna, mely 91%-ban a fosszilis energiahordozók használatából (energiaipar, közlekedés stb.) és 9% a mezőgazdasági tevékenységből származik.² Ennek a szén-dioxidnak a fele a természetbe kerül, ahol fotoszintézis formájában a növények hasznosítják, ill. a tengerekben oldódik. A többi a levegő szén-dioxid tartalmát növeli, mely érték jelenleg 397 ppmv².

A szén-dioxid emisszió mennyisége több módon is csökkenthető:

- energiaraționalizálással azaz hatékonyabb energiafelhasználással
- megújuló alapú energiaforrások alkalmazásával,
- csövégi hulladékkezelési technikákkal.

A fosszilis elsődleges energiahordozók eltüzelésekor keletkező szén-dioxid mennyiséget csökkenteni lehet:

- ún. „oxy fuel” tüzeléstechnikával,
- tüzelés előtti leválasztással
- tüzelés utáni leválasztással.³

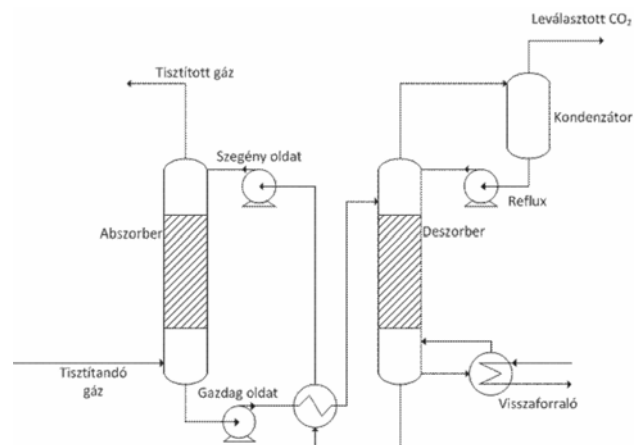
A legelterjedtebben alkalmazott megoldás a tüzelés utáni leválasztás, hiszen ez pótlólagosan is hozzáépíthető a már meglévő berendezésekhez.⁴

Különösen igaz ez az egyre inkább elterjedőben lévő biogáz gyártás esetére. Ilyenkor ugyanis a keletkező magas metán tartalmú gázban jelentős mennyiségű, inertnek tekinthető

szén-dioxid is van jelen, ami zavarja a biogáz felhasználását. Indokolatlanul növeli a szállítási energiaszükségletet és rontja a felhasználás hatékonyságát. Ezért a biogázokból tanácsos a szén-dioxid eltávolítása, melyre leginkább a tüzelés utáni kategóriába sorolható technikák a legalkalmasabbak.

2. A vizsgált szén-dioxid leválasztó rendszer

A legelterjedtebb leválasztó rendszer a reaktív abszorpció elvén üzemelő megoldás, ahol a leggyakrabban használt abszorbens a mono-etanolamin (MEA) 30 %-os vizes oldata. Az abszorbent a deszorberben hővel regenerálják. A berendezés vázlatja az 1. ábrán látható.



1. Ábra. Szén-dioxid leválasztása vizes MEA-val abszorber-deszorber rendszerben

Számos egyéb abszorbens is szóba jöhet, pl. más aminok,^{5,6} ionos folyadékok.⁷ A MEA azért terjedt el széles körben, mert jó a ciklikus kapacitása, a füstgáz egyéb komponenseire nem érzékeny, jól és hatékonyan regenerálható. Az ionos folyadékok esetében gondolni kell arra, hogy azok megkötik a szénhidrogéneket, hidrogént, nitrogént, oxigént és vizet is, ezért a regenerálási fázisban erre gondolni kell.⁸

Membránberendezések alkalmazásával, gázpermeációs technikával is leválasztható a szén-dioxid, de a jelenlegi membránok érzékenyek lehetnek egy esetleges ipari gáz egyéb komponenseire, és a szelektivitást is figyelembe kell venni.⁹

A szén-dioxid leválasztó rendszerek jelentős része a fosszilis hőerőművek részeként dolgozik, és ez a kapcsolódás kölcsönösen befolyásolja mindkettőjük működését.^{6,10}

* Tel.:+36 1 463 3196; fax:+361 463 3197; e-mail: mizsey@mail.bme.hu.

2.1. Flexibilitás iránti igény

Hőerőművek, illetve fosszilis alapú energiaközpontok működése változhat. Ennek több oka is lehet. Ezek közül az okok közül azt az esetet vizsgáltuk, amikor tüzelőanyag váltás történik. Ennek több oka lehet, pl. energiaellátás-biztonsága (pl. földgázzal át kell állni más fosszilis energiahordozóra), megújuló energiaforrások alkalmazása (pl. biomassza).

Két esetet vizsgáltunk meg a flexibilitással kapcsolatos modellezéseinkben:

1. állandó füstgáz és biogáz mennyiség; 55 kg/h
2. állandó energiaellátás; 90 MJ/h

Hét különböző fosszilis eredetűnek megfelelő füstgáz-elegyet és egy átlagos biogázt választottunk vizsgálatunk tárgyául (Táblázat 1).

1. Táblázat Vizsgált füstgázok és biogáz

Tartalom, m/m	H ₂ O	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
Teszt gáz 1 földgáz tüzelés	0,061	0,12	0,737	0,082	-
Teszt gáz 2 magasabb CO ₂ tartalom	0,062	0,105	0,687	0,147	-
Biomassza	0,089	0,031	0,679	0,199	-
Feketeköszén 1	0,009	0,048	0,737	0,261	-
Feketeköszén 2	0,074	0,037	0,683	0,204	-
CCGT, Kombinált ciklus - gázturbina+gőzturbina	0,052	0,142	0,745	0,06	-
Barnaszén	0,161	0,034	0,614	0,19	-
Biogáz	0,001	0,005	-	0,377	0,617

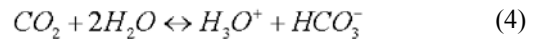
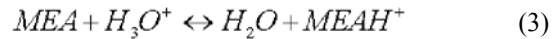
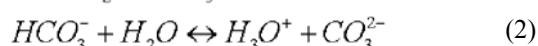
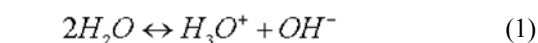
A biogáz szén-dioxid mentesítése azért fontos, mert az a későbbiekben zavarhatja, akár tömegénél fogva, a biogázzal kapcsolatos műveleteket, pl. komprimálás, szállítás, akár magát a biogáz hasznosítását is.

3. Az abszorber-deszorber rendszer modellezése

Az 1. ábrán látható abszorber-deszorber rendszert választottunk a nyolc ipari gázból (1. Táblázat) történő szén-dioxid leválasztásra. Az abszorbens a MEA 30%-os vizes oldata.

Számos termodinamikai, egyensúlyszámító modell található a füst/biogáz – MEA rendszer viselkedésének leírására. Ezek közül a legelterjedtebb az ú.n. „E-NRTL” modell.^{11,12,13}

A folyadékfázisban a következő reakciók vesznek részt:

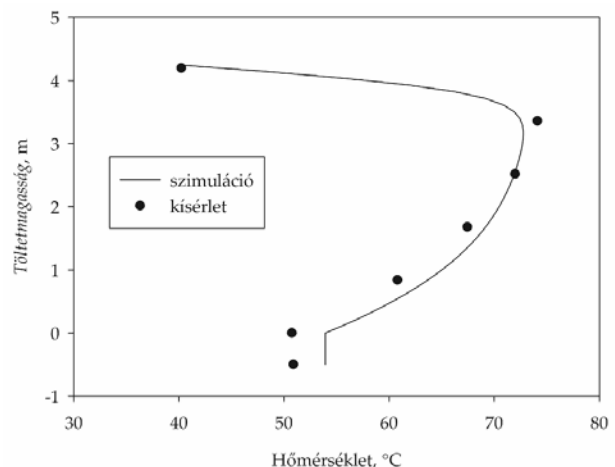


A reakciórendszerben Austgen et al.¹⁴, Freguia¹⁵ és Freguia et al.¹⁶ munkáiban található egyensúlyi állandókat használtuk. A 4 és 5 reakciók esetében reverzibilis reakció kinetika került alkalmazásra.^{15, 17}

Az egyensúly számítása mellett fontos döntés a műveleti egység, abszorber és/vagy deszorber, számításának modellje. A legelterjedtebb megoldás az egyensúlyi egységek, illetve elméleti tényérok módszerének alkalmazása. A reális viselkedést tényérhatásfokkal veszik ilyen esetben figyelembe.

Krishna¹⁸ másképp oldott meg azt a modellezési feladatot. Ő az anyagátadás mértékét, az anyagátadás sebességét számolja egy adott szegmensben belül, melynek pontosan ismert a geometriája. Ez az ú.n. „rate based” vagy sebességkontrollált számítási módszer, melynél nincs szükség a reális viselkedés figyelembe vételéhez a tényérhatásfokra, mert a rate based modell a tényleges anyagátadási viszonyokat számítja. Ez persze automatikusan azt is jelenti, hogy az egyes szegmensekből kilépő anyagáramok, ellentétben az elméleti tényérok módszerével, nincsenek egyensúlyban.

Munkánkban a Technische Universität Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik félüzemi abszorber-deszorber rendszerén végzett méréseket használtuk fel.^{19,20,21} A méréseket a Teszt gáz 1 és a Teszt gáz 2 (1. táblázat) végezték el. A modellezésnél az abszorberben mért és általunk számolt hőmérséklet profilt és a szén-dioxid koncentráció profilt figyeltük, és hasonlítottuk össze. A mérések és a számítások összehasonlítására alapesetül a teszt gáz 2-t választottuk.

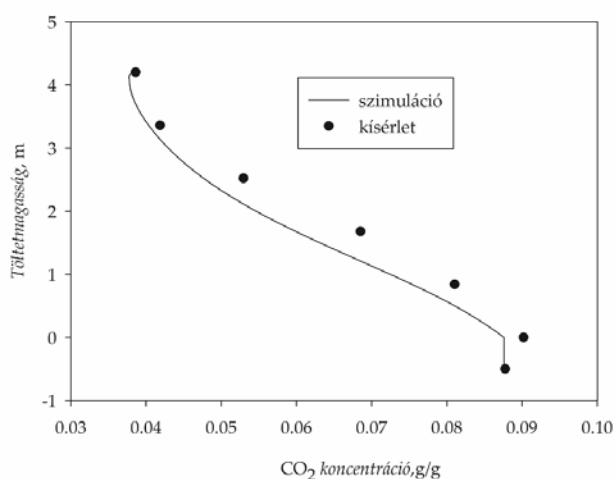


2. Ábra. Mért és számított hőmérséklet profil az abszorberben a teszt gáz 2 esetében.

Először a régebbi és gyakorta használt egyensúlyi modell alkalmazhatóságát vizsgáltuk meg. A méréseket és a modellezési eredményeket összevetve azt tapasztaltuk, hogy az egyensúlyi modell nem alkalmas a modellezési feladatokra.

Modelleztük ugyanezt a feladatot a sebességkontrollált azaz „rate based” modell alkalmazásával is. A deszorbert is a sebességkontrollált modellel modelleztük. A számításokhoz meg kellett adni a félüzemi méretű kolonnák pontos geometriai méreteit is, melyeket a már említett forrásokból és saját tapasztalatainkból vettünk.^{19,20,21,22} Ezek főbb méretei: az abszorber és a deszorber átmérője egyaránt 0,125 m és mindkettőben Sulzer BX töltet a kolonna belső. A töltetmagasság az abszorberben 4,25 m, a deszorberben pedig 2,5 m.

A sebességkontrollált modell a 2 és 3. ábrán látható módon írja le az abszorber viselkedését a Teszt gáz 2 esetére.



3. Ábra. Mért és számított koncentráció profil az abszorberben a teszt gáz 2 esetében.

Ezek alapján a sebességkontrollált modellt választottuk vizsgálataink eszközeül.

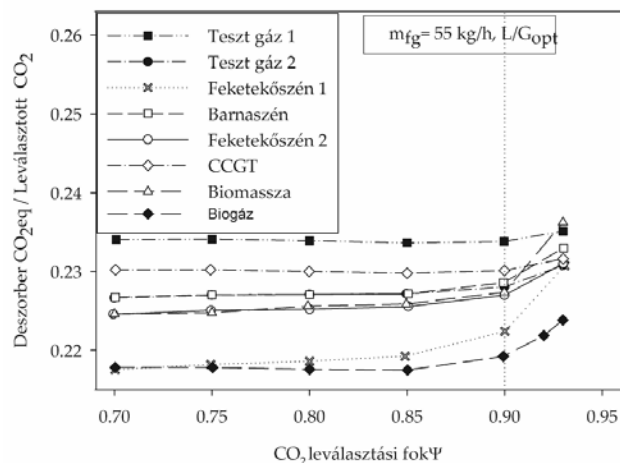
3.1. Állandó füstgáz és biogáz mennyiség

A számítások során, akár a 2 és 3. ábrákon, 55 kg/h állandó ipari gázmennyiséget tételeztünk fel. A gázok összetétele az 1. táblázatban látható.

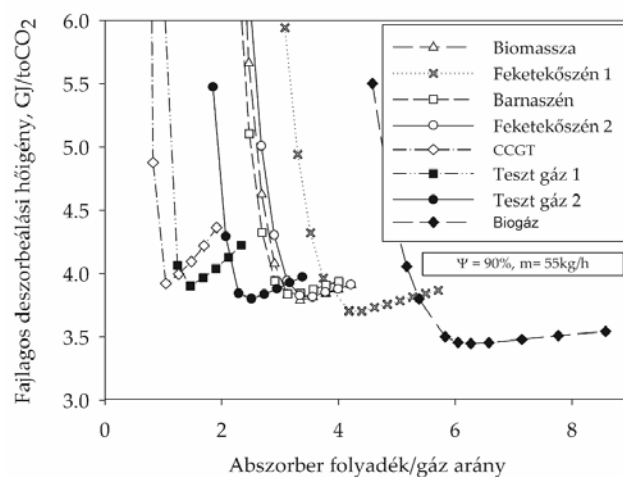
A modellezés első célja az optimális abszorbens-gáz arány (L/G) valamint a szén-dioxid leválasztás mértéke, a leválasztási fok (Ψ) megállapítása. Az optimalizálás során azt vizsgáltuk, hogy a szén-dioxid megkötéséhez szükséges energia okozta környezeti CO_2 e emisszió, hogy aránylik az eltávolított CO_2 -höz. Ez tulajdonképpen azt mutatja, hogy mennyi energiára van szükség, ha változtatjuk az L/G arányt. Azaz megállapítottuk a minimális energiafogyasztáshoz, másképpen CO_2 e/ CO_2 leválasztott értékhez tartozó L/G arányt. Eredményeinket a 4. és 5. ábrán mutatjuk be.

Az együttes optimalizálás azt mutatja, hogy 90%-nál nagyobb szén-dioxid leválasztás esetén meredeken emelkedik a fajlagos energiafogyasztás, illetve az azzal járó deszorber CO_2 e/ CO_2 leválasztott, ezért a továbbiakban mindig 90%-os leválasztással számoltunk.

Az eredményekben látható némi tendencia, ezért megvizsgáltuk, hogy az ipari gázok, füstgáz vagy biogáz, szén-dioxid tartalma és az L/G közt van-e tendencia.

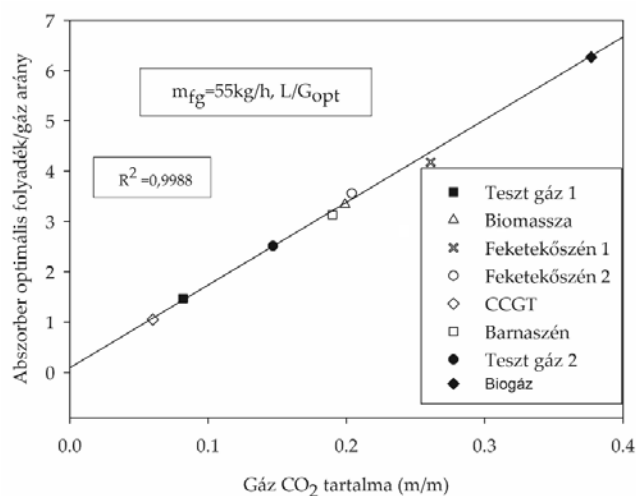


4. Ábra. Optimális L/G arány, ahol a fajlagos energiafogyasztás minimális a CO_2 leválasztásának mértékében.



5. Ábra. Optimális L/G arány, ahol a fajlagos energiafogyasztás minimális.

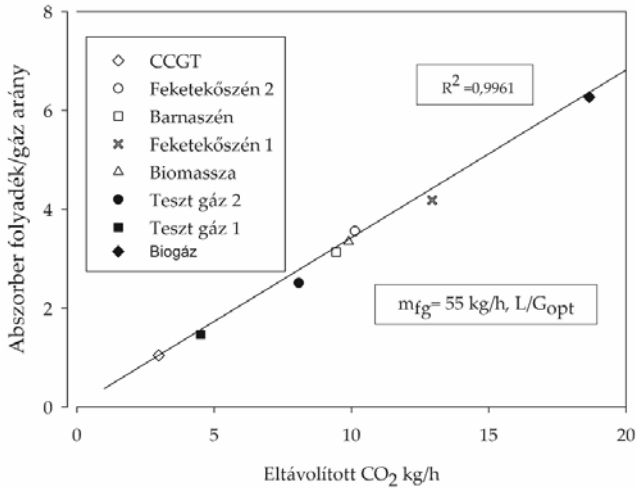
A 6 és 7. ábra mutatja a számítások eredményeit.



6. Ábra. Optimális L/G aránya gáz CO_2 tartalma függvényében, tömegfórt.

A tendencia egyértelmű, lineáris. Minél több szén-dioxid van a kezelendő ipari gázban, annál több abszorbensre,

magasabb L/G arányra van szükség. A nagyobb abszorbens mennyiség természetesen nagyobb energiafogyasztást is jelent.²³

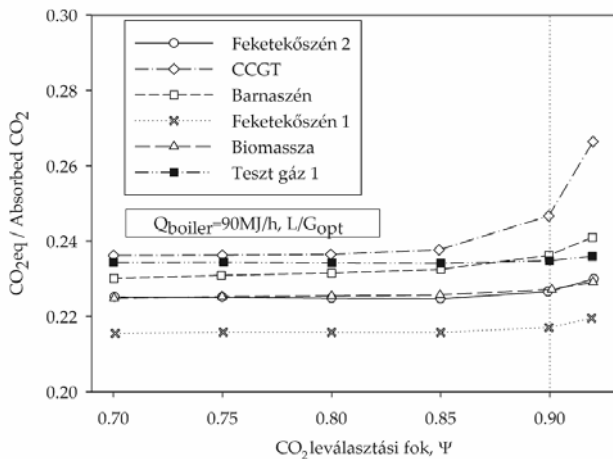


7. Ábra. Optimalis L/G aránya gáz CO₂ tartalma függvényében, mennyiség.

3.2. Állandó energiaellátás

Ez az eset felel meg annak az üzemállapotnak, amikor változó fosszilis energiaforrással üzemel egy erőmű vagy energiaszolgáltató úgy, hogy közben állandó mennyiségű energiát kell szolgáltatnia.

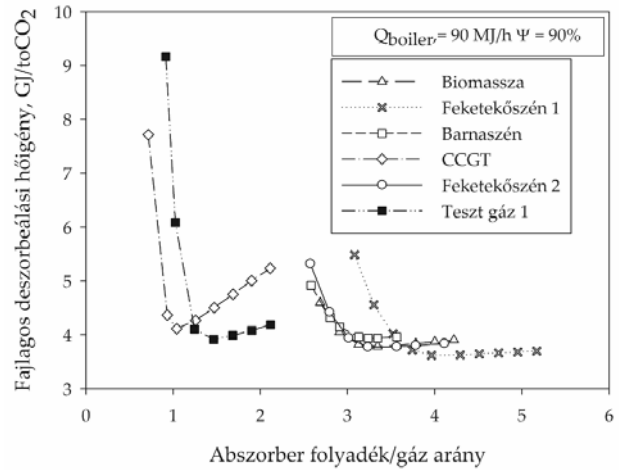
Az állandó ipari gázmennyiség esetehez hasonlóan jártunk el. Először a leválasztási fokot és az optimalis L/G arányt vizsgáltuk. A korábbiakhoz hasonlóan ez is egy együttes optimalizálási feladatot jelent. Eredményeinket a 8. és 9. ábra mutatja.



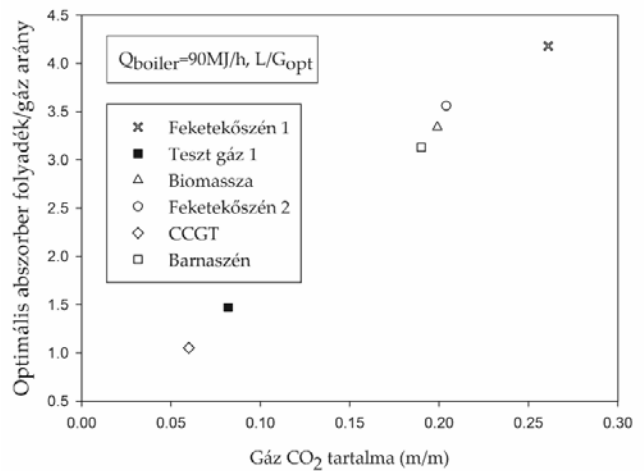
8. Ábra. Optimalis L/G arány, ahol a fajlagos energiafogyasztás minimális a CO₂ leválasztásának mértékében.

Az állandó ipari gázmennyiség esetehez hasonlóan itt is a 90%-os szén-dioxid leválasztás felett emelkedik meredeken a fajlagos energiafogyasztás, illetve az azt jellemző CO_{2e}/CO₂ leválasztott arány.

Megvizsgáltuk, van-e tendencia az L/G arány és a gáz szén-dioxid tartalma között.

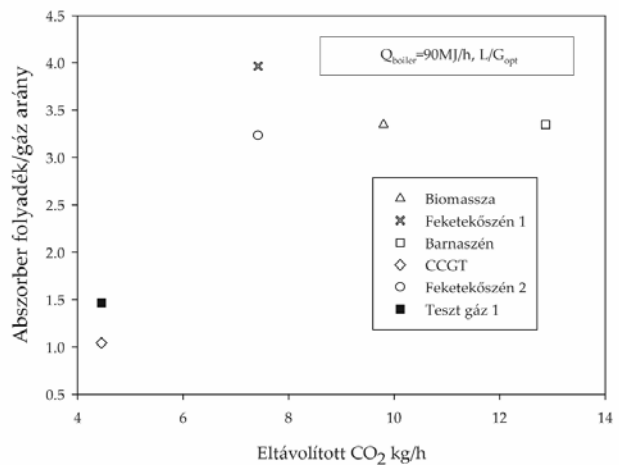


9. Ábra. Optimalis L/G arány, ahol a fajlagos energiafogyasztás minimális.



10. Ábra. Optimalis L/G aránya gáz CO₂ tartalma függvényében, tömegetört.

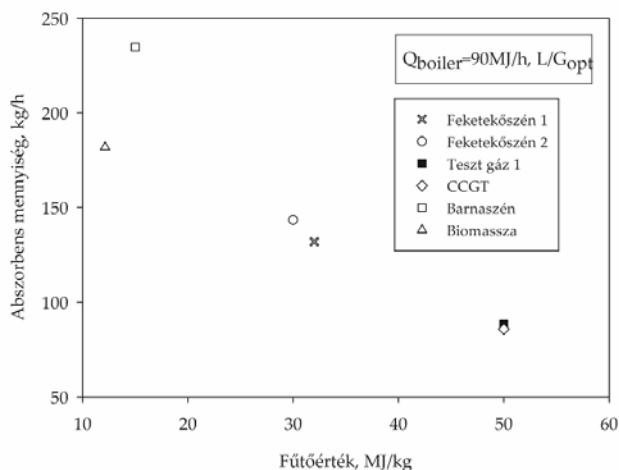
A 10. ábrán látható eredmények alapján, az állandó füst-, ipari gáz esetehez hasonlóan, itt is növekszik az optimalis L/G arány, ha a füstgáz szén-dioxid koncentrációja nő.



11. Ábra. Optimalis L/G aránya gáz CO₂ tartalma függvényében, mennyiség.

Állandó energiaellátás esetében az eltávolított szén-dioxid és az abszorber L/G aránya között nem állapítható meg a vizsgált esetekre egyértelmű kapcsolat mint az az állandó gázmennyiség esetében lehetséges volt.

Megvizsgáltok, hogy energiahordozó váltás esetében, hogy változik az abszorbens folyadékárama a primer fosszilis energiahordozó fűtőértékével.



12. Ábra. Abszorbens folyadékáramának változása az energiahordozó fűtőértéknek változásával.

Amint a 12. ábra mutatja, minél kisebb a fosszilis energiahordozó fűtőértéke, annál több abszorbensre van szükség.²³

4. Következtetések, konklúzió

A flexibilis energiapolitika szükséges feltétele az energiabiztonságnak. Ez változó, jellemzően fosszilis energiahordozók alkalmazását jelenti, ami változó összetételű füstgázt eredményez. Az egyre inkább terjedőben lévő biogáz és növekvő termelt mennyisége szintén felhívja a figyelmet a szén-dioxid mentesítés/leválasztás szükségességére, hiszen a biogáz kezelését és felhasználását az inertnek tekinthető szén-dioxid zavarja.

A változó fosszilis energiahordozók változó mennyiségű és összetételű füstgázt eredményeznek. A szén-dioxid leválasztó berendezésnek képesnek kell lennie az ilyen változások kezelésére úgy, hogy az nem befolyásolja károsan a hőközpont/hőerőmű működését.

Megállapítottuk, hogy a szén-dioxid leválasztását 90%-ig érdemes elvégezni, függetlenül az energiahordozótól, mert ezen érték felett a leválasztás hőigénye ugrásszerűen nő.

Biogáz szén-dioxid tartalma jól leválasztható a bemutatott módszerrel.

Energiahordozó váltás esetén változik, változtatni kell az optimális, azaz a minimális energiafogyasztáshoz tartozó abszorbens/füstgáz arányt. Ha az energiahordozó váltás eredményeként a leválasztandó szén-dioxid mennyisége nő, akkor az abszorbens mennyisége és a leválasztás hőigénye is nő.

Megállapítottuk, hogy ha a hőközpont/hőerőmű kisebb fűtőértékű energiahordozóra vált át, akkor növekszik a szükséges abszorbens mennyisége. Ez üzemeltetési gondokat jelenthet.

Az energiahordozó váltás következtében a szén-dioxid leválasztóban fellépő esetleges üzemzavar elkerülése érdekében gondolni kell arra, hogy más energiahordozó más füstgázt jelent, mind mennyiségében mind összetételében, ami változó üzemi körülményeket is jelent a szén-dioxid leválasztóban. A változó üzemi körülmények változó áramlási, hidrodinamikai körülményeket eredményeznek, ami nem biztos, hogy még az optimális működési tartományba esik. Ezért lehetőleg azonos fűtőértékű energiahordozót kell lehetőleg választani váltás esetén. A leválasztási fok minden esetben 90 %.

Ha a szén-dioxid leválasztó erőműhöz kapcsolódik, befolyásolhatja annak működését, ha a leválasztó üzemeltetése kedvezőtlenül változik. Az erőmű stabil működése érdekében meg lehet a leválasztás mértékét is változtatni, ami természetesen nem kívánatos változtatás.

A leválasztó üzemeltetése, irányítása során ügyelni kell arra, hogy energiahordozó csere esetén nem csak az abszorbens – füstgáz arányt kell megváltoztatni, szabályozni, hanem ezzel egyidejűleg a deszorber fűtését is.

A bemutatott eredmények és az azokból levonható következtetések mind azt az általános érvényű igényt húzzák alá, hogy a szén-dioxid leválasztó tervezésénél is a tervező mérnöknek flexibilisre, azaz szélsőséges üzemállapotok esetén is jól működőre kell terveznie a berendezést. Mindez mutatja a helyes és szakszerű mérnöki tervezés fontosságát, ilyen feladatok megoldása során is.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak a KMR - 12-1-2012-0066 és a TÁMOP-4-2.2.A-11/1/KONV-2012-0072 projekteknek a munka támogatásáért.

Hivatkozások

- George A. Olah, Alain Goeppert, G. K. S. P., *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH., 2009.
- CO2now.org (utoljára látogatva 2013. április)
- Metz, B.; Davidson, O. & Coninck, H., ed., *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*, Cambridge University Press., 2005.
- Kohl, F. R.; A., *Gas purification*, Gulf publishing company., 1985.
- Lucquiaud, M. & Gibbins, J., 'Steam cycle options for the retrofit of coal and gas power plants with postcombustion capture', *Energy Procedia*. 2011, 4, 1812–1819.
- Duan, L.; Zhao, M. & Yang, Y., 'Integration and optimization study on the coal-fired power plant with CO2 capture using MEA', *Energy*. 2012, 45, 107–116.
- Joan F. Brennecke, Burcu E. Gurkan, *Ionic Liquids for CO2 Capture and Emission Reduction*, *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 3459–3464.
- Ross Taylor, Rajamani Krishna, H. K., 'Real World Modeling of Distillation', *CEP*, 2003.

9. Mizsey P. Cséfalvay E., Membránseparációs műveletek, vegyipari Műveletek II. Tananyag, Szerkesztette Simándi Béla, Typotex Kiadó, **2011**.
10. Lucquiaud, M. & Gibbins, J., 'Steam cycle options for the retrofit of coal and gas power plants with postcombustion capture', *Energy Procedia*. **2011**, *4*, 1812–1819.
11. Chen, C. C.; Britt, H. I.; Boston, J. F.; Evans, L. B. Extension and application of the pitzer equation for vapor-liquid equilibrium of aqueous electrolyte systems with molecular solutes. *AIChE Journal* **1979**, *25*, 820–831.
12. Chen, C.-C.; Evans, L. B. A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE Journal* **1986**, *32*, 444–454.
13. Hilliard, M. D. A Predictive Thermodynamic Model for an Aqueous Blend of Potassium Carbonate, Piperazine, and Monoethanolamine for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas. Ph.D. thesis, University of Texas, **2008**.
14. Austgen, D.; Rochelle, G.; Peng, X.; Chen, C.-C. Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 11060–1073.
15. Freguia, S. Modeling of carbon dioxide Removal from Flue Gases with Monoethanolamine. Ph.D. thesis, The University of Texas at Austin, **2002**.
16. Freguia, S.; Rochelle, G. T. Modeling of CO₂ capture by aqueous monoethanolamine. *AIChE J.* **2003**, *49*, 1676–1686.
17. Hikita, H.; Asai, S.; Ishikawa, H.; Honda, M. The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method. *Chem. Eng. J* **1977**, *13*.
18. Krishna, T. R. R. Multicomponent mass transfer; Wiley-IEEE, **1993**.
19. Nagy, T., Simulative study of postcombustion carbon capture using aqueous amine, Master Thesis, **2010**.
20. Mangalapally, H.; Notz, R.; Hoch, S.; Aspiron, N.; Sieder, G.; Garcia, H. & Hasse, H. Pilot Plant experimental studies of post combustion reactive absorption with MEA and new solvents, *Energy Procedia* **2009**, *1*, 963-970.
21. Mangalapally, H. P.; Hasse, H. Pilot plant study of postcombustion carbon dioxide capture by reactive absorption: Methodology, comparison of different structured packings, and comprehensive results for monoethanolamine. *Chemical Engineering Research and Design* **2011**, *89*, 1216-1228, Special Issue on Distillation and Absorption.
22. Tönnies, I.; Mangalapally, H. P.; Hasse, H. Sensitivity study for the rate-based simulation of the reactive absorption of CO₂. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 533 – 540, 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.
23. Nagy, T.; Mizsey, P. The effect of fossil fuels on the parameters of CO₂ capture, *Environmental Science and Technology*, <http://dx.doi.org/10.1021/es400306u>, **2013**.

The capture of carbon-dioxide from industrial gases

The different industrial gases, for instance flue gases, biogas, are the most suitable for CO₂ capture considering their origin as point sources and also the amount of CO₂ that is emitted in such form. In most cases the compositions of flue gases from exiting boilers vary in a wide range. Their quantity can also vary depending on needs.

The design and operation of the industrial boilers have increasing importance due to the stricter environmental regulations, aiming at clean carbon technologies. One of the efforts to meet these regulations is capturing carbon dioxide with an absorber-desorber system. Considering energy security, boilers should be capable to operate with various types of fuels and the changing from one fuel to another or co-firing significantly influences the flue gas properties. The flue gas- composition and flow are crucial parameters in optimizing the operation of a boiler and the absorber-desorber system therefore such systems should be able to flexibly function at different flue gas conditions, quantities and compositions. These effects call for special measures in design and control as well.

This article deals with the influence of flue gas composition- and flow change on the removal of CO₂. We give a general overview

about the validated computer model we build up and use in this study. Different type of flue gases: from coal, lignite, natural gas firing and also flue gases from different combustion types such as power plant boilers and gas turbines are used selected for our study. The biogas is also involved into our investigation.

We set up two scenarios. (i) constant flue or biogas flow rates are assumed (ii) constant boiler performance is assumed that results in varying flue gas flow rates. These two cases can happen when fossil primary energy sources or biogas operational conditions are changed or changing.

We see the tendency that the CO₂ content of the flue gas is proportional to the optimal liquid-gas ratio applied in the absorber-desorber system. The energy demand of the CO₂ capture under the scope of environmental impact is taken into account in varying capture rates and it shows that it increases rapidly if the CO₂ removal is getting higher than 90%.

The operational/process control conditions of the absorber-desorber system should be also changed if flue or biogas changes to guarantee optimal conditions for the capture of carbon-dioxide.