

STUDIUL PROCESULUI DE ABSORBȚIE A CO₂ DIN GAZELE DE ARDERE

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul Inginerie Mecanică
de către

Ing. Viorica CEBRUCEAN

Conducător științific: Prof.univ.dr.ing. habil Ioana IONEL
Referenți științifici: Prof.univ.dr.ing. Tudor PRISECARU
Conf.univ.dr. Marius Horia PAULESCU
Conf.univ.dr.ing.ec. Mircea Dorin VASILESCU

Ziua susținerii tezei: 25.09.2015

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 9. Inginerie Mecanică |
| 2. Chimie | 10. Știința Calculatoarelor |
| 3. Energetică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 4. Ingineria Chimică | 12. Ingineria sistemelor |
| 5. Inginerie Civilă | 13. Inginerie energetică |
| 6. Inginerie Electrică | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor |
| 8. Inginerie Industrială | 16. Inginerie și Management |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2015

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
Tel./fax 0256 403823
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Lucrarea tratează o problemă majoră legată de necesitatea protejării mediului ambiant, prin reducerea emisiilor poluante și a gazelor cu efect de seră provenite din instalațiile de ardere. Se prezintă în principal procesul de absorbție CO₂ din gazele de ardere, cu ajutorul soluției apoase de monoetanolamină. Am încercat să înmănușez cunoștințele profesionale atât din domeniul IT, cât și de strictă specialitate legate de geneza poluanților și a tehnologiilor curate care, reprezintă viitorul pentru sistemul energetic mondial, în contextul dezvoltării sustenabile.

Pentru îndrumarea profesională și de înaltă competență științifică acordată, pentru aprecierile, înțelegerea și căldura sufletească primite pe parcursul stagiului doctoral, aduc mulțumirile mele și respectul cuvenit conducătorului științific, doamnei Profesor doctor inginer habil Ioana IONEL, de la care am învățat multe și cu ajutorul căreia am reușit să trec toate obstacolele ca să finalizez cu succes lucrarea de doctorat, și nu numai.

Alese mulțumiri, adresez membrilor comisiei de doctorat, domnului președinte Prof.dr.ing. Inocențiu MANIU, decanul Facultății de Mecanică, distinșilor domni referenți: Prof.dr.ing. Tudor PRISECARU, Conf.dr. Marius Horia PAULESCU și Conf.dr.ing.ec. Mircea Dorin VASILESCU pentru profesionalismul cu care m-au ajutat pe tot parcursul elaborării tezei. În egală măsură recunoștința mea se îndreaptă și spre cei care pe parcursul celor trei ani mi-au vegheat cercetarea, și anume stimaților profesori din comisia de îndrumare: Prof.dr.ing. Ilare BORDEAȘU, Prof.dr.ing. Petru NEGREA și Prof.dr.ing. Dorin LELEA.

Studiile doctorale și elaborarea tezei de doctorat au fost sprijinite financiar de către proiectului POSDRU/CPP107/DMI1.5/S/77265 cu titlul "Spre cariere de cercetare prin studii doctorale", co-finanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltare Resurse Umane 2007-2013. Se cuvine deci să aduc mulțumiri publice pentru șansa astfel acordată.

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul colectivului de Termotehnică, Mașini Termice și Autovehicule Rutiere din cadrul Departamentului Mașini Mecanice, Utilaje și Transporturi al Universității Politehnica Timișoara. Adresez mulțumiri colegilor din colectiv pentru schimburile de idei avute în timpul realizării cercetării și pentru sprijinul acordat pe parcursul desfășurării stagiului doctoral, pentru prietenia și atmosfera de colegialitate.

Mulțumiri cu dragoste și respect adresez familiei mele, soțului Dumitru și fiicei Malvina pentru răbdarea, înțelegerea, susținerea și participarea morală și sufletească datorate de-a lungul întregii perioade de pregătire a lucrării de doctorat. Fără sprijinul lor nu aș fi putut să trec peste acest important pas din viață.

Nu în ultimul rând, mulțumesc și tuturor celor pe care nu i-am amintit și care, în diferite moduri, m-au îndrumat, sprijinit și ajutat pe parcursul elaborării tezei. De asemenea, mulțumesc că am simțit mereu omenia și prietenia celor care au crezut în mine.

Am ales ca locație pentru începutul dezvoltării carierei mele o zonă renumită din România nu numai pentru bunul ei renume, dar și pentru căldura și ospitalitatea specifică. Centrul universitar Timișoara, în speță Universitatea Politehnica Timișoara mi-au devenit a doua reședință, de suflet,...și simt că acum, am devenit nu numai cetățean al comunității ei, dar și unul umil cercetării înrolat în protejarea mediului.

Timișoara, 25 septembrie 2015

Viorica CEBRUCEAN

Dedic această lucrare familiei mele

Cebrucean, Viorica

Studiul procesului de absorbție a CO₂ din gazele de ardere

Teze de doctorat ale UPT, Seria 9, Nr. 166, Editura Politehnica, 2015, 113 pagini, 44 figuri, 18 tabele.

ISSN: 1842-4937

ISBN: 978-606-554-994-4

Cuvinte cheie:

Absorbția CO₂ din gazele de ardere, monoetanolamină, tehnologie post-combustie de captare CO₂, centrală pe cărbune, modelare și simulare, Aspen Plus.

Rezumat,

Scopul principal al tezei a fost studierea și investigarea procesului de absorbție CO₂ din gazele de ardere cu ajutorul soluției apoase de monoetanolamină (MEA). Instalația de captare CO₂, pe baza procesului de absorbție-desorbție cu MEA, este formată în principal din coloana de absorbție pentru reținerea CO₂ din fluxul gazos, coloana de desorbție pentru eliberarea CO₂ din soluția bogată, coloana de spălare cu apă pentru reținerea vaporilor de amină, schimbător de căldură pentru realizarea transferului de căldură dintre soluția săracă și soluția bogată. Scopul a fost atins cu ajutorul programului de modelare și simulare Aspen Plus. Astfel, au fost create modele pentru (i) procesul de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA, (ii) procesul de compresie CO₂, (iii) procesul de ardere a cărbunelui și control al poluanților (NO_x, SO₂ și particule) și (iv) ciclul apă-abur al centralei pe cărbune. A fost studiat efectul diferiților factori care influențează performanța procesului de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA, și anume, gradul de încărcare al absorbantului sărac, rata de absorbție CO₂ realizată în absorber, concentrația MEA în soluție, temperatura fluxului gazos la intrare în absorber, temperatura fluxului lichid la intrare în absorber, precum și condițiile de lucru din schimbătorul de căldură având drept agenți soluția săracă și soluția bogată, și condițiile de lucru din desorber asupra performanțelor energetice ale centralelor pe cărbune. Au fost considerate trei tipuri de cărbune cu proprietăți diferite, și anume, cărbune bituminos, subbituminos și lignit. De asemenea, au fost analizate diferite opțiuni de integrare a instalației de captare CO₂ cu ciclul termic al centralei. Modelele dezvoltate au fost analizate în detaliu și verificate teoretic și comparate cu datele disponibile în literatura de specialitate.

CUPRINS

| | |
|---|-----------|
| Lista de figuri | 7 |
| Lista de tabele | 9 |
| Abrevieri | 10 |
| 1. Introducere. Contextul actual | 11 |
| 1.1. Emisii globale de CO ₂ | 11 |
| 1.2. Emisii de gaze cu efect de seră din România | 11 |
| 1.3. Tehnologii de captare CO ₂ | 13 |
| 1.3.1. Tehnologia post-combustie | 14 |
| 1.3.2. Tehnologia oxo-combustie | 15 |
| 1.3.3. Tehnologia pre-combustie | 16 |
| 1.4. Efectul captării CO ₂ | 17 |
| 1.5. Proiecte demonstrative de captare și stocare CO ₂ | 19 |
| 1.6. Obiectivele tezei de doctorat | 21 |
| 2. Integrarea tehnologiei post-combustie și îmbunătățirea procesului de absorbție-desorbție CO₂ | 22 |
| 2.1. Integrarea tehnologiei post-combustie pe baza procesului de absorbție-desorbție CO ₂ cu MEA. Extragerea aburului pentru regenerarea solventului și returnarea condensului din refierbător | 22 |
| 2.2. Îmbunătățirea procesului de absorbție-desorbție CO ₂ cu amine | 25 |
| 2.2.1. Efectul temperaturii gazelor de ardere la intrare în absorber | 25 |
| 2.2.2. Răcirea intermediară a soluției din absorber | 26 |
| 2.2.3. Ramificarea fluxurilor | 28 |
| 2.2.4. Încălzirea intermediară a soluției din desorber | 28 |
| 2.2.5. Schimb de căldură integrat în coloana de desorbție | 29 |
| 2.2.6. Coloana de desorbție cu presiunea în trepte | 30 |
| 3. Purificarea soluției de amină și controlul emisiilor | 32 |
| 3.1. Degradarea și pierderea soluțiilor de amine | 32 |
| 3.1.1. Efectul oxigenului. Degradarea oxidativă | 32 |
| 3.1.2. Efectul temperaturii. Degradarea termică | 33 |
| 3.1.3. Efectul SO ₂ | 33 |
| 3.1.4. Efectul cenușii | 34 |
| 3.1.5. Spumarea | 34 |
| 3.1.6. Coroziunea | 35 |
| 3.2. Purificarea și regenerarea soluției de amină | 36 |
| 3.2.1. Distilare | 37 |
| 3.2.2. Schimb de ioni | 39 |
| 3.2.3. Electrodializa | 40 |
| 3.3. Controlul emisiilor de la instalațiile post-combustie cu utilizarea aminelor | 42 |
| 3.3.1. Spălarea gazelor după procesul de absorbție | 42 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.3.2. | Reținerea vaporilor prin adsorbție | 45 |
| 3.3.3. | Reținerea vaporilor prin răcire și condensare | 45 |
| 3.3.4. | Demistere pentru reținerea picăturilor de lichid | 46 |
| 4. | Captarea CO₂ cu MEA | 47 |
| 4.1. | Combustibili utilizați | 47 |
| 4.2. | Descrierea instalației de ardere | 47 |
| 4.3. | Descrierea instalației de captare CO ₂ pe baza procesului de adsorbție cu MEA | 50 |
| 4.4. | Calculul teoretic al procesului de ardere a cărbunelui și produselor de ardere | 51 |
| 4.5. | Modelarea și simularea proceselor în programul Aspen Plus | 52 |
| 4.5.1. | Modelarea procesului de ardere | 52 |
| 4.5.2. | Modelarea ciclului apă-abur al centralei | 55 |
| 4.5.3. | Modelarea procesului de adsorbție-desorbție CO ₂ cu MEA | 58 |
| 4.5.4. | Modelarea procesului de comprimare CO ₂ | 61 |
| 4.6. | Indicatori de performanță | 64 |
| 5. | Rezultate și interpretări | 65 |
| 5.1. | Efectul gradului de încărcare al absorbantului | 65 |
| 5.2. | Efectul ratei de adsorbție CO ₂ | 68 |
| 5.3. | Efectul concentrației MEA | 69 |
| 5.4. | Efectul temperaturii absorbantului sărac | 70 |
| 5.5. | Efectul temperaturii gazelor de ardere | 71 |
| 5.6. | Efectul diferenței de temperatură în schimbătorul de căldură dintre soluția săracă și soluția bogată | 72 |
| 5.7. | Efectul presiunii de lucru din desorber | 73 |
| 5.8. | Efectul captării CO ₂ asupra performanțelor energetice ale centralelor pe cărbune | 74 |
| 5.9. | Efectul locului de returnare a condensului din refierbător | 76 |
| 5.10. | Compararea rezultatelor | 78 |
| 6. | Concluzii și contribuții personale | 83 |
| 6.1. | Concluzii privind rezultatele cercetării | 83 |
| 6.1.1. | Contribuții în legătură cu efectul parametrilor de lucru asupra procesului de adsorbție-desorbție CO ₂ cu MEA | 83 |
| 6.1.2. | Contribuții în legătură cu efectul captării CO ₂ cu MEA asupra performanțelor energetice ale centralelor pe cărbune | 85 |
| 6.2. | Contribuții personale | 89 |
| | Summary of PhD Thesis | 91 |
| | Bibliografie | 102 |

LISTA DE FIGURI

| | |
|--|----|
| Figura 1.1. Tendința GES în România raportate pentru perioada 1989-2011, în CO ₂ -ec..... | 12 |
| Figura 1.2. Emisii de GES pe gaz component și contribuția sectoarelor la totalul emisiilor de CO ₂ pentru anul 2011, în CO ₂ -ec. | 12 |
| Figura 1.3. Emisii de GES pe sectoare și contribuția GES în sectorul energetic pentru anul 2011, în CO ₂ -ec..... | 13 |
| Figura 1.4. Opțiunile tehnologice de captare, transportare și stocare CO ₂ | 14 |
| Figura 1.5. Schema bloc a unei centrale pe cărbune cu captarea CO ₂ din gazele de ardere (metoda post-combustie). | 14 |
| Figura 1.6. Schema bloc a unei centrale cu arderea cărbunelui în oxigen (metoda oxo-combustie). | 16 |
| Figura 1.7. Schema bloc a unei centrale cu ciclul combinat cu gazeificarea integrată a cărbunelui cu captarea CO ₂ înainte de ardere (metoda pre-combustie). | 16 |
| Figura 1.8. Efectul creșterii eficienței asupra emisiilor de CO ₂ și consumului de combustibil. | 18 |
| Figura 2.1. Unele opțiuni de integrare a instalației de captare CO ₂ pe bază de MEA în circuitul apă-abur al termocentralei. | 23 |
| Figura 2.2. Efectul măsurilor de răcire a gazelor de ardere și a soluției din absorber asupra consumului de energie termică din refierbător..... | 26 |
| Figura 2.3. Răcirea intermediară a soluției din coloana de absorbție. | 27 |
| Figura 2.4. Ramificarea fluxurilor. | 28 |
| Figura 2.5. Schema coloanei de desorbție cu încălzire intermediară..... | 29 |
| Figura 2.6. Coloana de desorbție integrată cu transfer de căldură. | 30 |
| Figura 2.7. Schema coloanei de desorbție cu secțiuni multiple și presiuni diferite. | 31 |
| Figura 3.1. Schema regeneratoarelor termice. | 38 |
| Figura 3.2. Schema de principiu a schimbătorului de ioni..... | 39 |
| Figura 3.3. Schema de principiu a celulei de electro-dializă. | 41 |
| Figura 3.4. Schema coloanei de absorbție cu secțiunea de spălare a gazelor la vârful coloanei: a) o singură secțiune de spălare cu apă; b) multiple secțiuni de spălare. | 43 |
| Figura 3.5. Schema instalației de absorbție cu spălarea gazelor ascendente cu soluție acidă..... | 44 |
| Figura 4.1. Schema simplificată a unei centrale pe cărbune. | 48 |
| Figura 4.2. Schema ciclului apă-abur al termocentralei pe cărbune. | 49 |
| Figura 4.3. Schema procesului de absorbție CO ₂ cu MEA. | 50 |
| Figura 4.4. Modelul Aspen pentru arderea cărbunelui și epurarea gazelor de ardere înainte de procesul de captare CO ₂ | 53 |
| Figura 4.5. Schema ciclului apă-abur construită în Aspen pentru termocentrala supracritică pe cărbune..... | 56 |
| Figura 4.6. Validarea rezultatelor simulării pentru ciclul apă-abur al termocentralei. | 57 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.7. Rezultatele simulării pentru eficiență, consum de combustibil și emisii de CO ₂ de la termocentralele pe cărbune fără captare CO ₂ | 58 |
| Figura 4.8. Schema procesului de absorbtie-desorbție CO ₂ cu MEA construită în Aspen..... | 60 |
| Figura 4.9. Schema instalației de comprimare CO ₂ construită în Aspen Plus..... | 63 |
| Figura 5.1. Efectul gradului de încărcare al absorbantului sărac asupra consumului de energie în refierbător și necesarului de solvent pentru absorbtia 90% CO ₂ | 66 |
| Figura 5.2. Consumul de energie și solvent pentru absorbtia 90% CO ₂ din gazele de ardere provenite din arderea diferitor tipuri de cărbune..... | 67 |
| Figura 5.3. Efectul ratei de absorbtie asupra consumului de energie termică și necesarului soluției de absorbtie..... | 68 |
| Figura 5.4. Efectul concentrației MEA în soluție asupra consumului de energie termică, necesarului de soluție de absorbtie și necesarului de apă de răcire..... | 69 |
| Figura 5.5. Efectul temperaturii absorbantului sărac la intrare în absorber..... | 70 |
| Figura 5.6. Efectul temperaturii gazelor de ardere la intrare în absorber..... | 71 |
| Figura 5.7. Efectul diferenței de temperatură în schimbătorul de căldură dintre solventul sărac și cel bogat asupra consumului de energie termică în refierbător și necesarului de apă de răcire..... | 72 |
| Figura 5.8. Efectul presiunii de lucru din desorber asupra consumului de energie termică în refierbător, necesarului de apă de răcire și consumului specific de energie electrică pentru comprimarea CO ₂ | 73 |
| Figura 5.9. Efectul consumului de energie în refierbător necesar regenerării solventului asupra puterii electrice brute produse..... | 75 |
| Figura 5.10. Efectul captării CO ₂ asupra performanțelor energetice ale centralelor pe cărbune..... | 76 |
| Figura 5.11. Efectul locului de returnare a condensului asupra puterii electrice brute produse..... | 77 |
| Figura 5.12. Efectul locului de returnare a condensului asupra eficienței nete a centralelor pe cărbune cu captare CO ₂ | 78 |
| Figura 5.13. Efectul consumului specific de energie termică asupra puterii electrice brute produse și consumului de abur extras..... | 82 |
| Figura 6.1. Performanțele energetice ale centralelor pe cărbune cu și fără captare CO ₂ | 87 |
| Figura 6.2. Consumul specific de combustibil și emisii specifice de CO ₂ cu și fără captare CO ₂ | 88 |

LISTA DE TABELE

| | |
|---|----|
| Tabelul 1.1. Exemple de termocentrale pe cărbune performante..... | 18 |
| Tabelul 1.2. Lista termocentralelor din EU care emit cele mai mari cantități de CO ₂ | 19 |
| Tabelul 1.3. Lista proiectelor demonstrative CCS pentru sectorul energetic. | 20 |
| Tabelul 2.1. Efectul locului de extragere a aburului și returnare a condensului asupra performanțelor energetice ale termocentralei. | 24 |
| Tabelul 3.1. Avantajele și dezavantajele sistemelor de purificare/regenerare ale soluției amine..... | 42 |
| Tabelul 4.1. Proprietățile diferitor tipuri de cărbune considerate în această lucrare..... | 47 |
| Tabelul 4.2. Parametri de control al procesului/produselor de ardere..... | 53 |
| Tabelul 4.3. Validarea rezultatelor simulării pentru fluxul de gaze arse rezultate din arderea cărbunelui bituminos..... | 54 |
| Tabelul 4.4. Debitul și concentrația gazelor de ardere..... | 54 |
| Tabelul 4.5. Parametri de lucru pentru ciclul apă-abur al centralei pe cărbune. | 55 |
| Tabelul 4.6. Compararea rezultatelor pe cărbune bituminos..... | 57 |
| Tabelul 4.7. Coeficienții A,B,C și D din relația (4.11) pentru determinarea constantelor de echilibru..... | 59 |
| Tabelul 4.8. Principalii parametri de lucru pentru sistemul de absorbției-desorbție CO ₂ cu MEA..... | 61 |
| Tabelul 4.9. Parametri de lucru pentru instalația de comprimare CO ₂ | 61 |
| Tabelul 4.10. Validarea rezultatelor simulării pentru modelul de captare CO ₂ pe bază de MEA cu datele din (NETL, 2002). | 62 |
| Tabelul 5.1. Performanțele centralelor pe cărbune cu și fără sistemul post-combustie de captare CO ₂ pe baza procesului de absorbție-desorbție cu MEA. | 79 |
| Tabelul 5.2. Parametrii de performanță ale sistemului de captare CO ₂ cu MEA. | 80 |
| Tabelul 5.3. Performanțele centralelor pe cărbune cu și fără captare CO ₂ utilizând diferite amine..... | 81 |

ABREVIERI

| | | | |
|--------|---|---|---|
| IEA | – | Agenția Internațională pentru Energie | <i>International Energy Agency</i> |
| IEAGHG | – | Agenția Internațională pentru Energie Programul de Cercetare și Dezvoltare pentru Gaze cu Efect de Seră | <i>International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Program</i> |
| IPCC | – | Grupul Interguvernamental privind Schimbările Climatiche | <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> |
| GCCSI | – | Institutul Global de Captare și Stocare a Carbonului | <i>Global Carbon Capture and Storage Institute</i> |
| NETL | – | Laboratorul Național de Tehnologie a Energiei din cadrul Departamentului de Energie al SUA | <i>National Energy technology Laboratory</i> |
| CCS | – | Captare și Stocare CO ₂ | <i>Carbon Capture and Storage</i> |
| GES | – | Gaze cu Efect de Seră | <i>Greenhouse Gases</i> |
| DGR | – | Zăcămintele Epuizate de Petrol și Gaze | <i>Depleted Gas Reservoirs</i> |
| EOR | – | Recuperarea Secundară a Petrolului | <i>Enhanced Oil Recovery</i> |
| SA | – | Acvifere Saline Adânci | <i>Deep Saline Aquifers</i> |
| AMP | – | Aminometilpropanol | <i>Aminomethylpropanol</i> |
| DEA | – | Diethanolamină | <i>Diethanolamine</i> |
| MEA | – | Monoetanolamină | <i>Monoethanolamine</i> |
| MDEA | – | Metildietanolamină | <i>Methyldiethanolamine</i> |
| Pz | – | Piperazină | <i>Piperazine</i> |
| CFB | – | Tehnologia arderii cărbunelui în strat fluidizat circulant | <i>Circulating Fluidized Bed</i> |
| SC | – | Centrală cu parametri supracritici ai aburului | <i>Supercritical Power Plant</i> |
| USC | – | Centrală cu parametri ultrasupracritici ai aburului | <i>Ultra-Supercritical Power Plant</i> |
| ESP | – | Electrofiltru | <i>Electrostatic Precipitator</i> |
| FGD | – | Instalația de Desulfurare a Gazelor de Ardere | <i>Flue Gas Desulfurization</i> |
| SCR | – | Reducerea Catalitică Selectivă | <i>Selective Catalytic Reduction</i> |
| TA | – | Turbină cu Abur | <i>Steam Turbine</i> |
| ÎP | – | Înaltă Presiune | <i>High Pressure</i> |
| MP | – | Medie Presiune | <i>Intermediate Pressure</i> |
| JP | – | Joasă Presiune | <i>Low Pressure</i> |
| PÎP | – | Preîncălzitor de Înaltă Presiune | <i>High Pressure Feedwater Heater</i> |
| PJP | – | Preîncălzitor de Joasă Presiune | <i>Low Pressure Feedwater Heater</i> |
| PM | – | Particule în Suspensie | <i>Particulate Matter</i> |

1. INTRODUCERE. CONTEXTUL ACTUAL

1.1. Emisii globale de CO₂

Experții de la Grupul Interguvernamental privind Schimbările Climatice consideră că creșterea concentrației de CO₂ în atmosferă va duce la amplificarea efectului de seră, ceea ce la rândul său va duce inevitabil la încălzirea globală a planetei (IPCC, 2014). Modelele climatice, dezvoltate de cei de la IPCC, estimează o creștere a temperaturii globale între 1.1°C și 6.4°C până în 2100 (IPCC, 2014).

Anual, peste 30 miliarde tone de CO₂ sunt emise în atmosferă ca rezultat al utilizării combustibililor fosili (cărbune, petrol și gaz) (IEA, 2014a; 2014b). Dintre care, combustibilul cel mai poluant, cu cea mai mare cotă de participare, mai mult de 40%, este cărbunele. Cantitatea de CO₂ emisă în urma arderii cărbunelui a ajuns la valoarea de 12 miliarde tone de CO₂, adică o creștere de ~47.2% în comparație cu nivelul anului 1990. Producerea de energie electrică și termică a generat în atmosferă peste 40% (~11 Gt) din emisii totale de CO₂, fiind și cel mai poluant sector.

Potrivit Agenției Internaționale pentru Energie, țările cu cea mai mare cantitate de CO₂ emisă anual sunt China și SUA, urmată de Federația Rusă, India și Japonia (IEA, 2012a). Primele două generează mai mult de 40% din emisii totale de CO₂.

Principalele măsuri ce trebuie luate pentru reducerea CO₂ rezultat din utilizarea combustibililor fosili sunt: (i) mărirea eficienței centralelor termice și îmbunătățirea și optimizarea proceselor de producere a energiei; (ii) utilizarea combustibililor cu conținut scăzut de carbon și utilizarea surselor regenerabile de energie; (iii) aplicarea tehnologiilor de captare și stocare CO₂.

Pentru a reduce cantitatea de emisii CO₂ din sectorul energetic, precum și din cel industrial, sunt propuse diverse metode și tehnologii de captare și stocare CO₂. Experții IPCC consideră că, aplicând tehnologii de captare și stocare CO₂, ar putea contribui la limitarea emisiilor de gaze cu efect de seră cu până la 55%.

1.2. Emisii de gaze cu efect de seră din România

În figura 1.1 este prezentată evoluția emisiilor de gaze cu efect de seră din România exprimată în CO₂ echivalent. După cum se vede cantitatea de GES este cu mult mai mică decât cea din 1989, an de referință. Trebuie menționat că această reducere nu se datorează faptului aplicării unor tehnologii noi/avansate, în ultimii 20 de ani, ci consumului de combustibil care a scăzut cu aproximativ 44% (IEA, 2012a).

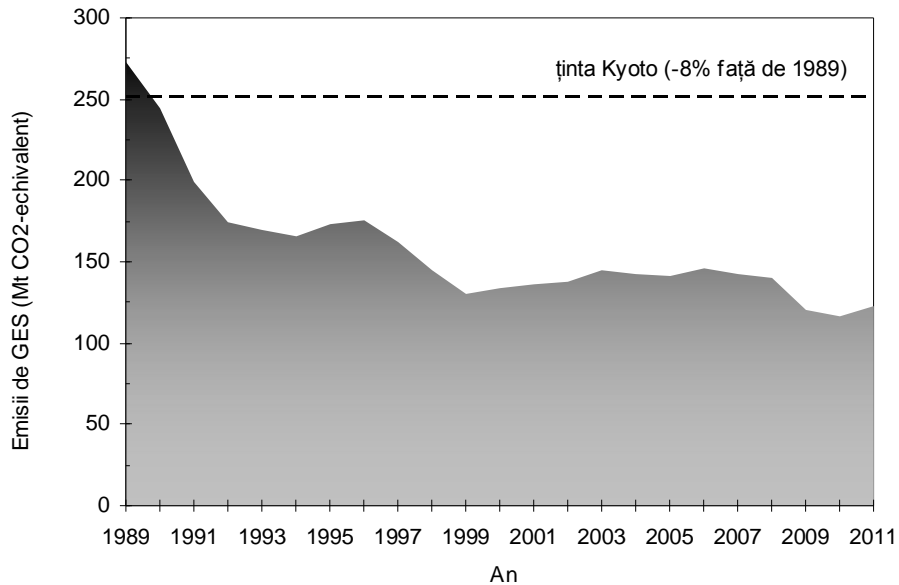


Figura 1.1. Tendința GES în România raportate pentru perioada 1989-2011, în CO₂-ec.

Din figura 1.2 se vede că principalul gaz cu efect de seră este dioxidul de carbon cu o pondere de peste 70% (~88 MtCO₂) din totalul GES. Restul reprezentând emisii de metan 18% (~22 MtCO_{2-ec}), protoxid de azot 10% (~13 MtCO_{2-ec}) și gaze fluorurate sub 4% (<0,5 MtCO_{2-ec}). Utilizarea combustibililor fosili în sectorul energetic este principala sursă de emisii antropice de CO₂ în atmosferă. Astfel, 87,4% (76,9 MtCO₂) din totalul emisiilor antropice de CO₂ sunt generate în urma producerii de energie termică și electrică. Un alt sector care generează emisii de CO₂ este cel industrial cu o pondere de 12,4% (~11 MtCO₂).

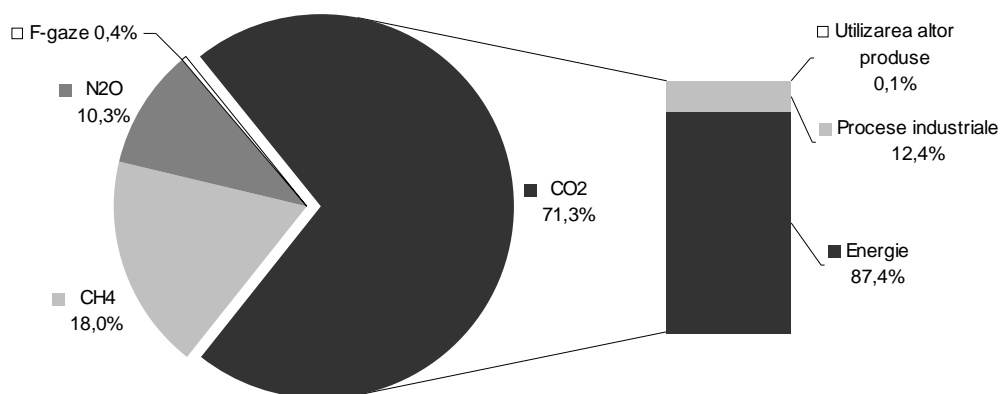


Figura 1.2. Emisii de GES pe gaz component și contribuția sectoarelor la totalul emisiilor de CO₂ pentru anul 2011, în CO₂-ec.

Emisiile totale de GES repartizate pe sectoare de activitate sunt prezentate în figura 1.3. Se poate clar observa că sectorul energetic este sursa majoră de gaze cu efect de seră la nivel național. Aproape 90% din totalul emisiilor de GES din energie o constituie CO₂, iar restul de ~10% CH₄.

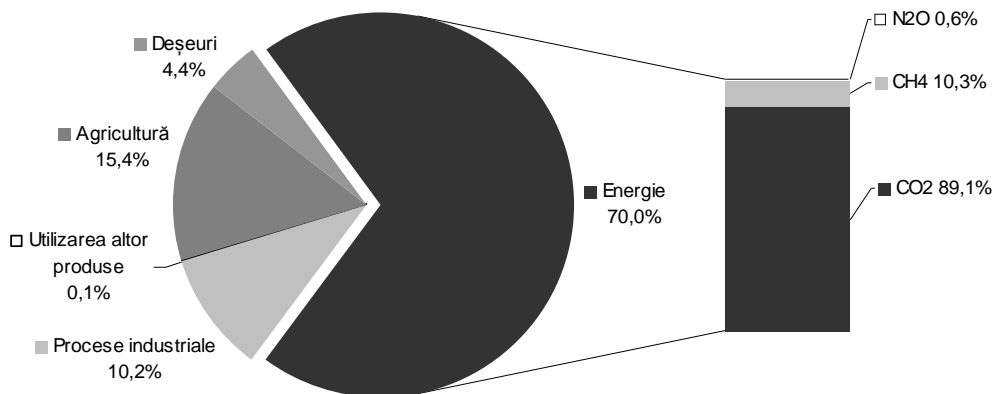


Figura 1.3. Emisii de GES pe sectoare și contribuția GES în sectorul energetic pentru anul 2011, în CO₂-ec.

Din datele prezentate mai sus este evident că decarbonizarea sectorului energetic este primul pas care trebuie luat pentru a reduce emisiile antropice de CO₂.

În prezent, în România, termocentralele existente pe cărbune funcționează cu parametri subcritici ai aburului (<20 MPa și 550°C). Conform (Ungureanu et al., 2006) cel mai mare cazan de abur în lucru are un debit nominal de 1035 t/h, presiune de 19,2 MPa și temperatura de 540°C, și prevăzut cu o supraîncălzire intermediară a aburului la presiunea și temperatura de 4,8 MPa și, respectiv, 540°C. Acesta alimentează cu abur o turbină de 330 MW.

1.3. Tehnologii de captare CO₂

Există trei tehnologii de captare CO₂ care pot fi aplicate centralelor pe cărbune (IPCC, 2005; Markewitz et al., 2012), și anume: (i) **tehnologia de captare post-combustie**, care presupune captarea CO₂ din gazele de ardere produse în urma procesului de ardere a combustibilului. Gazele rămase, după separarea CO₂, sunt evacuate direct în atmosferă; (ii) **tehnologia ox-combustie**, unde un amestec format din oxigen și gaze recirculate este folosit pentru arderea combustibilului în locul aerului. Gazele de ardere rezultate conțin în principal CO₂ și H₂O. Vaporii de apă și impuritățile sunt separate într-un sistem de purificare și condensare, iar CO₂-ul rămas este apoi sechestrat; și (iii) **tehnologia de captare pre-combustie** presupune captarea CO₂ înainte de procesul de ardere. În acest proces gazul de sinteză format (CO și H₂), după gazeificarea cărbunelui, este transformat în CO₂ și H₂. CO₂ este apoi captat din acest flux, iar H₂ este utilizat pentru producere de energie în ciclul combinat gaz-abur sau poate fi folosit în alte aplicații.

După procesul de separare, CO₂ este comprimat și apoi transportat, de exemplu, la un sit geologic pentru stocare. Transportul CO₂ poate fi realizat prin intermediul conductelor, sau cu camioane, trenuri, nave tip tancuri. Siturile de stocare CO₂ pot fi zăcămintele epuizate de petrol și gaze, acvifere saline sau alte formațiuni geologice.

Figura 1.4 arată lanțul tehnologic de captare și stocare CO₂ (sau CCS¹) care implică trei etape principale: captare (și comprimare), transportare și stocare. Prin aplicarea acestor tehnologii până la 90% din emisiile de CO₂, rezultate din utilizarea combustibililor fosili în sectorul energetic, pot fi captate.

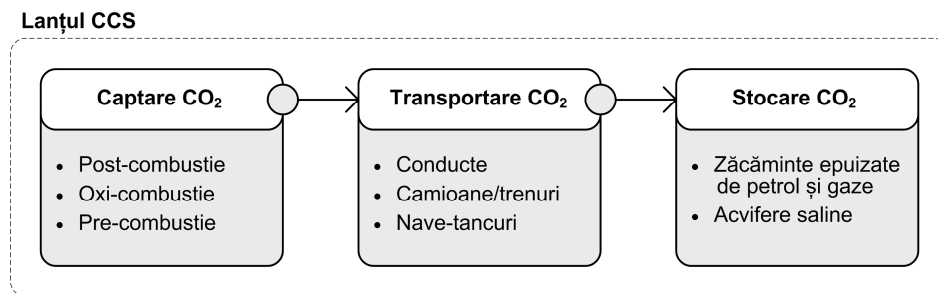


Figura 1.4. Opțiunile tehnologice de captare, transportare și stocare CO₂

1.3.1. Tehnologia post-combustie

În figura 1.5 este prezentată schema bloc a unei centrale termoelectrice pe cărbune integrată cu captarea post-combustie a CO₂. După cum se poate observa, instalația de captare CO₂ este amplasată după instalațiile de reducere a emisiilor de oxizi de azot, particule solide și oxizi de sulf.

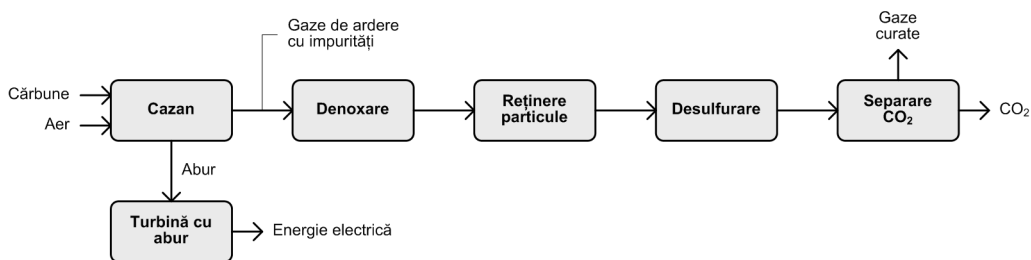


Figura 1.5. Schema bloc a unei centrale pe cărbune cu captarea CO₂ din gazele de ardere (metoda post-combustie).

Gazele de ardere înainte de a fi emise în atmosferă sunt trecute printr-un sistem de captare și separare CO₂. Dioxidul de carbon sechestrat este apoi dehidratat, comprimat și stocat, iar gazele rămase, cum ar fi N₂, O₂ și vapori de apă

¹ Carbon Capture and Storage.

sunt evacuate. Cea mai avansată tehnologie post-combustie se bazează pe utilizarea solvenților chimici, de exemplu monoetanolamina (MEA), într-un proces ciclic de absorbție-desorbție. Datorită concentrației joase a CO₂ în gazele arse, aproximativ 4% pentru centrale cu arderea gazului natural și ~15% cu cărbune, sistemele pe baza absorbției chimice sunt cele mai preferate. Din avantajele sistemelor de captare post-combustie se enumera acela că poate fi relativ ușor aplicat centralelor existente fără a influența procesul de ardere (MIT, 2007; Barchas și Davis, 1992). De asemenea, instalația de captare poate fi oprită de câte ori este nevoie. Aceasta va fi prima tehnologie utilizată la scară comercială în centralele pe cărbune.

1.3.2. Tehnologia oxi-combustie

Spre deosebire de post-combustie, în oxi-combustie aerul este înlocuit cu oxigen sau un amestec format din oxigen și CO₂ recirculat. În acest fel gazele de ardere produse nu vor conține azot, care poate constitui ~70% din volumul total al gazelor (NETL, 2010), ci în principal CO₂ și H₂O. După condensarea vaporilor de apă, CO₂ poate fi ușor sechestrat.

O termocentrală cu tehnologia oxi-combustie de captare CO₂, reprezentată în figura 1.6, este formată din trei componente principale (Zheng și Tan, 2013): instalație de separare a aerului pentru producerea de oxigen necesar arderii; generator de abur unde are loc arderea și transferul de căldură; și instalația de captare, purificare și comprimare CO₂. Deoarece, în oxi-combustie sunt necesare cantități mari de oxigen, în prezent, tehnologia criogenică de separare a aerului este preferabilă. Instalațiile comerciale disponibile pot produce până la 5000 tone de O₂ pe zi (Lockwood, 2014). Aceste cantități vor fi suficiente pentru operarea unei termocentrale cu o capacitate netă de 250 MWe. Pentru centrale cu capacități mai mari vor fi instalate mai multe unități de producere a oxigenului. În același timp, pe lângă oxigenul produs, o mare parte a gazelor de ardere produse trebuie să fie recirculată înapoi în camera de ardere pentru a controla temperatura de ardere, precum și pentru refacerea volumului de gaze, pentru a asigura transferul de căldură corespunzător.

Aplicarea tehnologiei oxi-combustie duce la reducerea emisiilor de NO_x, aceasta, în principal, datorită utilizării oxigenului pentru combustie, eliminând astfel azotul din aer, dar și efectului de re-ardere cu recircularea gazelor de ardere. De asemenea, există posibilitatea de a reține emisiile de sulf, azot și mercur din gazele de ardere într-un singur sistem de control, ceea ce ar reduce costurile.

Principalul dezavantaj al tehnologiei oxi-combustie este consumul semnificativ de energie, în principal, necesar separării oxigenului de azot în instalația de separare. Aceasta înseamnă costuri de investiții ridicate care duc la creșterea costurilor electricității pentru consumători finali. Consumul de energie a instalațiilor de separare a aerului cu tehnologia criogenică este de 200 kWh/t CO₂ captat.

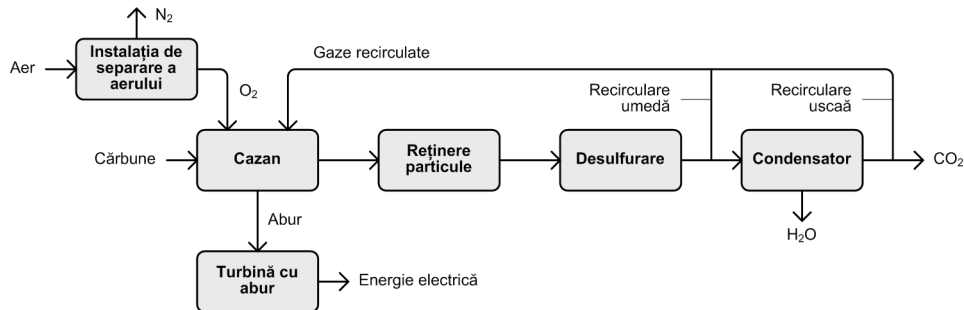


Figura 1.6. Schema bloc a unei centrale cu arderea cărbunului în oxigen (metoda oxicomustie).

1.3.3. Tehnologia pre-combustie

Metoda pre-combustie sau procesul de decarbonizare a combustibilului, constă în: combustibilul înainte de procesul de ardere este transformat cu ajutorul unei instalații speciale de gazeificare într-un amestec de monoxid de carbon și hidrogen – gaz de sinteză. Apoi monoxidul de carbon, prezent în amestecul gazos, reacționează cu apa în reactorul de cracare, rezultând dioxidul de carbon și hidrogen. Dioxidul de carbon este apoi separat de hidrogen care poate fi utilizat în calitate de „combustibil” la diferite aplicații, pentru a produce energie electrică sau termică. Este de menționat faptul că concentrația CO_2 în amestecul CO_2/H_2 este de 15-60% și presiunea parțială de până la 7MPa. Tehnologia de pre-combustie este, de obicei, aplicată la centrale cu ciclul combinat de ardere a cărbunului. Schema bloc este prezentată în figura 1.7. Aceasta include gazeificarea cărbunului și mai multe etape de purificare a gazului de sinteză, cu scopul de a reduce conținutul de cenușă, sulf și alte impurități. Deși, etapa inițială de conversie a combustibilului este mai complexă și mai costisitoare decât în post-combustie, pot fi utilizate tehnologii mai eficiente pentru separarea CO_2 , și anume tehnologii pe baza de solvenți fizici de absorbție (IPCC, 2005; MIT, 2007).

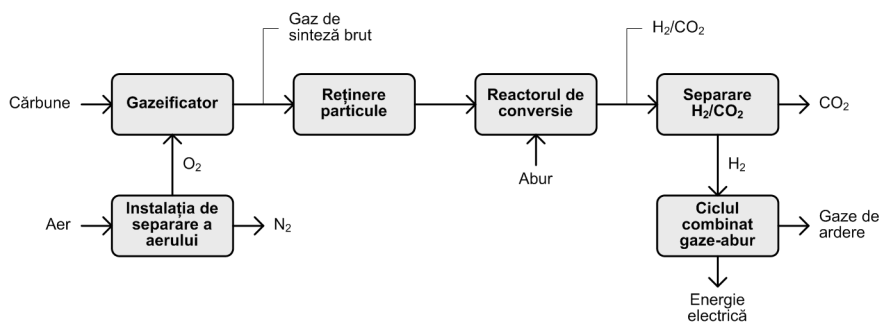


Figura 1.7. Schema bloc a unei centrale cu ciclul combinat cu gazeificare integrată a cărbunului cu captarea CO_2 înainte de ardere (metoda pre-combustie).

Tehnologiile post-combustie și oxicomustie pot fi aplicate termocentralelor existente. În post-combustie energia necesară pentru regenerarea solventului și

comprimarea CO₂ sunt principalii contributivi la reducerea eficienței. În centrale IGCC cu pre-combustie eficiența se reduce din cauza consumului mare de energie pentru producere de oxigen și comprimare CO₂. În oxi-combustie, de asemenea, producerea de oxigen și comprimarea CO₂ sunt principalii contributivi la penalitatea energetică. Dar, în oxi-combustie nu se emit poluanți în exterior, SO₂ și particulele solide sunt aproape în totalitate reținute din fluxul gazos, iar singurul flux gazos este azotul rezultat din separarea aerului.

1.4. Efectul captării CO₂

În figura 1.8 se arată efectul creșterii (îmbunătățirii) eficienței asupra emisiilor de CO₂ și consumului de combustibil la o centrală pe cărbune². După cum se poate observa, cu creșterea eficienței, atât cantitatea de CO₂ eliberată în atmosferă, cât și consumul de combustibil scad. O termocentrală cu o eficiență de 50% va emite cu aproape 34% mai puțin CO₂ decât o centrală cu o eficiență de 33%³. De asemenea, în figură este prezentat scenariul integrării unei tehnologii CCS pentru captarea CO₂ din instalația de ardere. Adăugarea tehnologiei CCS, cu o eficiență de captare de 90%, ar reduce emisiile de CO₂ cu >85% față de cazul de referință fără captare CO₂. În același timp, consumul de combustibil va crește, cu până la 50% față de cazul de referință. Această creștere se datorează în principal scăderii eficienței centralei (e.g., 10 puncte procentuale pentru centrale cu sisteme de captare post-combustie pe bază de amine), astfel pentru producerea aceleași cantități de energie, centralele cu captare CO₂ vor consuma mai mult combustibil.

În tabelul 1.1 sunt prezentate cele mai performante centrale pe cărbune din lume. Majoritatea centralelor utilizează tehnologia arderii cărbunelui pulverizat. Centrala Nordjylland 3 din Danemarca este în prezent cea mai performantă, cu o eficiență netă de 47%. Cea mai mare termocentrală la momentul actual, care utilizează tehnologia arderii cărbunelui în strat fluidizat circulant, este centrala termoelectrică supracritică Lagisza, din Polonia, cu o putere nominală de 460 MW (brut) și eficiență netă peste 43%. Aceasta are un cazan de abur dezvoltat de compania Foster Wheeler (Ostrowski și Goral, 2010). În prezent, termocentrale cu tehnologia CFB și care ar funcționa cu parametri ultrasupracritici ai aburului nu există. Conform (Constantin, 2012), eficiența medie a termocentralelor pe cărbune din România este de ~33%.

² Pentru generarea rezultatelor din figura 2.6 s-au considerat următoarele: centrala pe cărbune utilizează cărbune bituminos cu o putere calorifică inferioară de ~26,2 MJ/kg și un conținut de carbon de 0,64 (NETL, 2010); eficiența de captare CO₂ de 90% și penalități energetice de 10 puncte procentuale au fost aplicate în cazul integrării centralei cu tehnologia CCS.

³ Eficiența globală medie a termocentralelor pe cărbune (IEA, 2012).

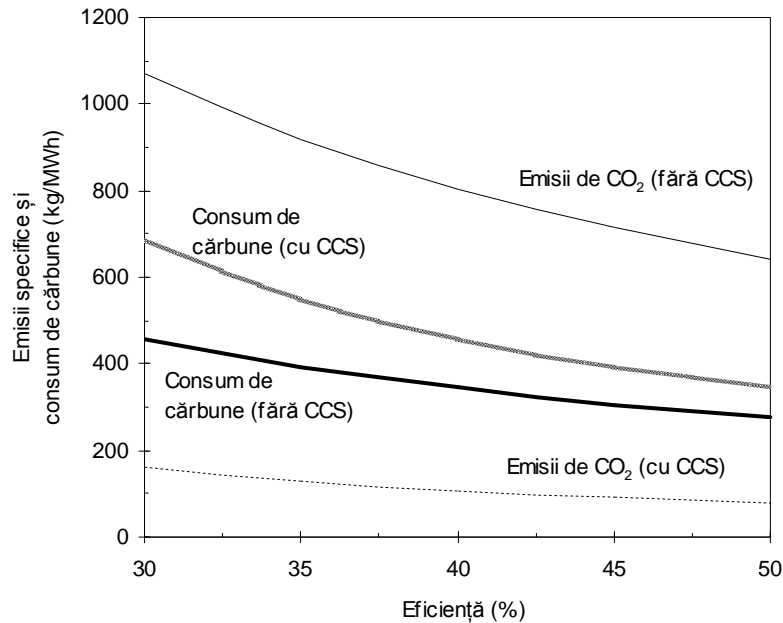


Figura 1.8. Efectul creșterii eficienței asupra emisiilor de CO₂ și consumului de combustibil.

Tabelul 1.1. Exemple de termocentrale pe cărbune performante.

| Denumire centrală (țară) | Tip centrală | Putere electrică netă produsă (MW) | Eficiența netă (%) | Parametrii abur (MPa/°C/°C) |
|--|-----------------------|------------------------------------|--------------------|-----------------------------|
| Nordjylland 3 (Danemarca) ⁽¹⁾ | USC ⁽²⁾ | 384 | 47 | 29/582/580 |
| Niederaussem K (Germania) | USC | 965 | 43,2 | 27,5/580/600 |
| Isogo 1 (Japonia) | USC | 568 | >42 | 25/600/610 |
| Genesee 3 (Canada) | SC ⁽³⁾ | 450 | 41,4 | 25/570/570 |
| Younghung (Coreea) | SC | 1548 ⁽⁴⁾ | 43 | 24,7/566/566 |
| Wangqu 1,2 (China) | SC | 1200 ⁽⁴⁾ | 41,4 | 24,2/566/566 |
| Lagisza (Polonia) | SC CFB ⁽⁵⁾ | 439 | >43 | 27,5/560/580 |

⁽¹⁾ Termocentrală cu o dublă supraîncălzire intermediară a aburului

⁽²⁾ USC: termocentrală cu parametrii ultrasupracritici (temperaturi ale aburului peste 580°C)

⁽³⁾ SC: termocentrală cu parametrii supracritici

⁽⁴⁾ Reprezintă puterea electrică totală; termocentralele Younghung și Wangqu au fiecare câte două blocuri energetice

⁽⁵⁾ Termocentrală cu tehnologia arderii cărbunelui în strat fluidizat circulant (CFB)

În tabelul 1.2 sunt prezentate cele mai poluante centralele din UE din punct de vedere al emisiilor de CO₂. Pe lângă emisiile anuale sunt prezentate și cele specifice, după cum se observă, arderea lignitului generează cele mai mari cantități de CO₂ per MWh.

Tabelul 1.2. Lista termocentralelor din EU care emit cele mai mari cantități de CO₂.

| Denumire centrală | Țară | Tip cărbune | Emisii de CO ₂ (Mt/an ₂₀₁₃) | Emisii specifice de CO ₂ (kg/MWh) |
|-------------------|----------|-------------|--|--|
| Belchatow | Polonia | Lignit | 37,18 | 1090 |
| Neurath | Germania | Lignit | 33,28 | 1150 |
| Niederaussem | Germania | Lignit | 29,58 | 1120 |
| Janschwalde | Germania | Lignit | 25,40 | 1200 |
| Boxberg | Germania | Lignit | 21,89 | 1100 |
| Drax | Anglia | Cărbune | 20,32 | 850 |
| Weisweiler | Germania | Lignit | 18,66 | 1180 |
| Agios Dimitrios | Grecia | Lignit | 13,11 | 1350 |
| Brindisi Sud | Italia | Cărbune | 11,81 | 890 |
| Lippendorf | Germania | Lignit | 11,73 | 950 |

1.5. Proiecte demonstrative de captare și stocare CO₂

Lista curentă a proiectelor demonstrative de captare CO₂ din sectorul energetic este arătată în tabelul 1.3 (GCCSI, 2015; MIT, 2015). După cum se observă, majoritatea proiectelor demonstrative sunt concentrate pe captarea CO₂ din centrale pe cărbune. Capacitățile de captare variază între aproximativ 1 și 5 milioane tone CO₂ pe an. Tehnologia post-combustie de captare CO₂ pe bază de amine sau alți solvenți chimici este/va fi aplicată în 9 proiecte demonstrative, oxicom bustie în 4 proiecte și pre-combustie în 8 proiecte. Conform bazelor de date internaționale GCCSI⁴ și MIT CC&ST Program⁵ (GCCSI, 2015; MIT, 2015), CO₂ captat va fi, în principal, utilizat pentru recuperarea secundară a petrolului (EOR⁶) (aplicat la 13 proiecte) sau stocat în formațiunile acvifere saline adânci (SA⁷) (4 proiecte), sau în zăcămintele epuizate de petrol și gaze (DGR⁸) (3 proiecte).

⁴ Global CCS Institute.

⁵ MIT Carbon Capture and Sequestration Technologies Program.

⁶ Enhanced Oil Recovery.

⁷ Deep Saline Aquifers.

⁸ Depleted Gas Reservoirs.

Tabelul 1.3. Lista proiectelor demonstrative CCS pentru sectorul energetic.

| Denumire proiect | Țara | Combustibil ⁽¹⁾ | Capacitate de captare (Mt CO ₂ /an) | Anul punerii în exploatare ⁽²⁾ |
|-------------------------|---------------|----------------------------|--|---|
| Captare post-combustie: | | | | |
| Boundary Dam | Canada | C | 1,0 (EOR) ⁽³⁾ | 2014 |
| WA Parish | SUA | C | 1,4 (EOR) | 2016 |
| Petra Nova | SUA | C | 1,4 (EOR) | 2016 |
| Sargas | SUA | C | 0,8 (EOR) | 2017 |
| Sinopec Shengli | China | C | 1,0 (EOR) | 2017 |
| ROAD | Olanda | C/B | 1,1 (DGR) | 2018 |
| Korea-CCS1 | Coreea de Sud | C | 1,0 (SA) | 2018 |
| Bow City | Canada | C | 1,0 (EOR) | 2019 |
| Peterhead | Scotia | GN | 1,0 (DGR) | 2019-20 |
| Captare oxi-combustie: | | | | |
| FutureGen 2.0 | SUA | C | 1,1 (DGR) | 2017 |
| Shanxi | China | C | 2,0 (ns) | 2020 |
| White Rose | Anglia | C | 2,0 (EOR) | 2020-21 |
| Daqing | China | C | 1,0 (EOR) | ns |
| Captare pre-combustie: | | | | |
| Kemper County | SUA | C | 3,5 (EOR) | 2016 |
| Captain | Anglia | C | 3,8 (SA) | 2018 |
| Dongguan | China | C | 1,0-1,2 (EOR) | 2019 |
| Don Valley | Anglia | C | 4,9 (SA) | 2019 |
| Killingholme | Anglia | C ⁽⁴⁾ | 2,5 (SA) | 2019 |
| TCEP | SUA | C | 2,0-3,0 (EOR) | 2019 |
| HECA | SUA | C ⁽⁵⁾ | 3,0 (EOR) | 2020 |
| GreenGen | China | C | 2,0 (EOR) | 2020 |

C: cărbune; B: biomasă; GN: gaz natural; ns: nu este specificat; EOR: recuperarea avansată a petrolului; DGR: zăcăminte epuizate de gaze naturale; SA: formațiune acvifere saline adânci;

⁽¹⁾ Tipul combustibilului de bază folosit la centrala termoelectrică.

⁽²⁾ Se referă la anul preconizat al punerii în funcționare a instalației de captare CO₂.

⁽³⁾ Tipul stocării.

⁽⁴⁾ De asemenea, se va utiliza cocsul de petrol și biomasă (până la 30% co-gazeificare).

⁽⁵⁾ De asemenea, se va utiliza cocsul de petrol pentru gazeificare.

Boundary Dam este primul și, în prezent, unicul proiect demonstrativ CCS operațional din lume pus în funcțiune de către SaskPower (Canada), unde tehnologia post-combustie de captare CO₂ pe bază de amine, dezvoltată de către Shell Cansolv, este aplicată. Boundary Dam este o centrală pe cărbune, cu instalație de captare CO₂, ce are o putere nominală de 120 MW și o capacitate anuală de captare CO₂ de 1 milion de tone (90% rata de captare). După captare, CO₂ este vândut și utilizat pentru recuperarea avansată a petrolului (EOR). O parte de CO₂, neutilizată în EOR, va fi injectată și stocată la o adâncime de peste 3 km în formațiuni saline (SA). Pe lângă captarea CO₂, cantitatea totală de SO₂ din fluxul de gaze de ardere este reținută și utilizată la producerea de acid sulfuric care, mai apoi, este vândut și folosit în industrie (Stephene, 2014). De asemenea, în cadrul proiectului s-a urmărit reducerea și a altor poluanți, astfel, emisiile de NO sunt reduse cu 27%, iar particule solide PM10 cu 90% și cele PM2,5 cu 70%. Cenușa rezultată în urma

procesului de ardere este vândută pentru producerea betonului. Toate acestea duc la reducerea costurilor legate de captare CO₂.

1.6. Obiectivele tezei de doctorat

Principalele obiective ale cercetării realizate sunt următoarele:

- Investigarea detaliată a procesului de absorbției-desorbție CO₂ din gazele de ardere rezultate din arderea cărbunelui cu ajutorul soluției de monoetanolamină și identificarea parametrilor care influențează procesul de absorbție-desorbție;
- Studiarea detaliată a schemelor de integrare a tehnologiei post-combustie de captare CO₂, bazat pe procesul de absorbție cu MEA, la centrale pe cărbune și identificarea soluțiilor de îmbunătățire a performanțelor energetice;
- Modelarea și simularea proceselor de (i) absorbție-desorbție CO₂ cu MEA, (ii) ardere diferitor tipuri de cărbune, (iii) epurare a gazelor de ardere, și (iv) modelarea ciclului apă-abur al centralei pe cărbune.

2. INTEGRAREA TEHNOLOGIEI POST-COMBUSTIE ȘI ÎMBUNĂTĂȚIREA PROCESULUI DE ABSORBȚIE-DESORBȚIE CO₂

2.1. Integrarea tehnologiei post-combustie pe baza procesului de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA. Extragerea aburului pentru regenerarea solventului și returnarea condensului din refierbător

În cazul sistemelor de absorbție-desorbție cu MEA, temperatura din refierbător nu trebuie să depășească 122°C pe parte de solvent (agent rece), deoarece, peste această limită, apar probleme legate de coroziunea și degradarea solventului. Presupunând că diferența de temperatură dintre agentul cald și cel rece este de 10°C, atunci temperatura agentului cald ar fi de 132°C. La această temperatură, presiunea de saturație a aburului este egală cu 2,8 bar. Înainte de a fi utilizat, aburul extras va fi răcit până la temperatura necesară.

Sanpasertparnich et al. (2010) au analizat trei opțiuni de extragere a aburului (figura 2.1) necesară pentru regenerarea MEA, și anume, extragerea aburului din (i) conducta de legătură dintre turbina de medie presiune și joasă presiune la presiunea de 9 bar, (ii) priza turbinei de joasă presiune la presiunea de 4,5 bar și (iii) priza turbinei de joasă presiune la presiunea de 3 bar. Condensul rezultat de la refierbător a fost returnat, în toate cazurile analizate, în degazor.

Rezultatele au arătat că extragerea aburului la presiune mai mare conduce la penalități energetice mai mari (Sanpasertparnich et al., 2010). Deși cantitatea de abur extras crește, extragerea aburului din priza turbinei la presiunea de 3 bar duce la cea mai mică penalitate energetică, aproape 290 kWh/tCO₂ captat față de 328 și 393 kWh/tCO₂ captat pentru cazurile cu extragerea aburului la 4,5 bar și, respectiv, 9 bar.

De asemenea, s-a observat că cantitatea de abur extrasă, necesară regenerării solventului, depinde de rata de captare CO₂ stabilită în coloana de absorbție (Sanpasertparnich et al., 2010). Astfel, cantitatea de abur extrasă crește exponențial cu mărirea gradului de captare CO₂. De exemplu, creșterea ratei de captare cu 10%, de la 70% până la 80% duce la creșterea aburului extras de aproximativ 2,6%, în timp ce mărirea ratei de captare de la 80% la 90% crește cantitatea de abur extrasă cu aproape 7%, ajungând la ~1,40-1,42 kg abur extras, la 9 bar, per kg CO₂ captat.

Cifre et al. (2009), dar și Aroonwilas și Veawab (2007), în lucrările sale, au menționat efectul negativ al extragerii aburului la presiune mare asupra performanțelor energetice. De exemplu, eficiența netă a centralei poate scădea aproape două puncte procentuale, dacă presiunea de extragere crește de la 2 bar până la 4 bar. Trebuie totuși menționat faptul că utilizarea aburului la o presiune atât de joasă (2 bar), deși benefică, duce la micșorarea temperaturii de lucru în refierbător (110°C), ceea ce la rândul său ar duce la creșterea gradului de încărcare al solventului sărac (la 0,24 mol CO₂/mol MEA). Această creștere nu este recomandată pentru că ar duce la mărirea debitului de solvent necesar reținerii aceleiași cantități de CO₂, ca și în cazul utilizării unui grad mai mic de încărcare.

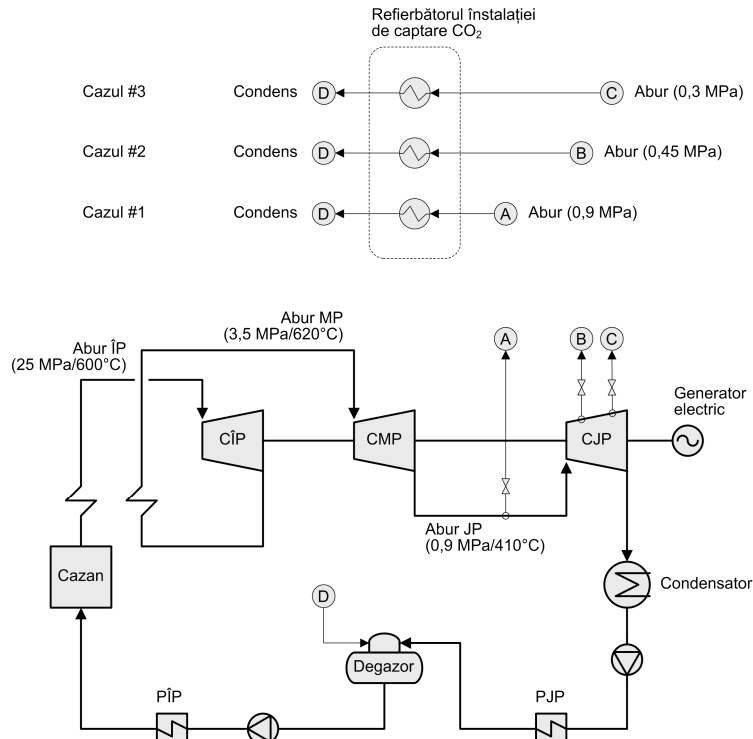


Figura 2.1. Unele opțiuni de integrare a instalației de captare CO₂ pe bază de MEA în circuitul apă-abur al termocentralei.

O altă opțiune este extragerea aburului din conducta de legătură dintre corpul de medie presiune și corpul de joasă presiune și introdus într-o turbină cu contrapresiune (Le Moullec și Kanniche, 2011). Astfel, presiunea aburului se va reduce până la parametrii necesari procesului de regenerare, iar energia produsă de turbină va fi folosită în proces. Condensul rezultat de la refierbător este utilizat pentru preîncălzirea apei de alimentare. Totuși, rezultatele obținute pentru diferite configurații ale sistemului de captare arată că eficiența netă a centralei scade semnificativ, cu 11-12 puncte procentuale.

Hanak et al. (2014) au analizat diferite scheme de integrare a aburului utilizat (condensul) în refierbător cu ciclul principal al centralei. Aburul extras necesar regenerării a fost același, din conducta de MP/JP la presiune de 2,98 bar. Rezultatele au arătat că cea mai eficientă opțiune ar fi trimiterea condensului direct la preîncălzitoare de joasă presiune. Astfel, puterea electrică brută produsă este cu ~17% mai mică față de cazul de referință. Cantitatea cea mai mare de energie produsă a fost obținută la returnarea condensului în cel de-al patrulea PJP (548,7 MWe, i.e., cu 0,4-2,2 MWe mai mult față de PJP1-3). Returnând condensul direct în degazor este mai puțin eficient și duce la o ușoară scădere a puterii produse. Acest lucru se datorează faptului că temperatura condensului este mai mică decât temperatura din degazor, ceea ce a dus la un consum mai mare de abur extras din turbina de MP pentru a menține temperatura de lucru din degazor. Simulările, de asemenea, au arătat că returnarea condensului direct în condensator este cea mai

ineficientă opțiune de integrare a condensului cu centrala care poate duce la o scădere a puterii electrice cu aproape 20%.

În tabelul 2.1 sunt sintetizate rezultatele integrării instalației de captare CO₂ pe bază de MEA și efectul asupra eficienței centralei. Pe baza acestor rezultate, se poate spune că, aburul extras trebuie să fie de cea mai joasă calitate, adică extras la o presiune cât mai mică, iar condensul să fie returnat în sistemul de preîncălzire a apei de alimentare pentru a minimiza pierderile energetice cauzate de procesul de captare CO₂.

Tabelul 2.1. Efectul locului de extragere a aburului și returnare a condensului asupra performanțelor energetice ale termocentralei.

| Studiu | Locul de extragere a aburului | Locul de returnare a condensului | Penalitatea energetică (%pt, %) |
|--------------------------------|---|--|--------------------------------------|
| Aroonwilas și Veawab (2007) | Turbina de JP (4 bar) | Condensator | 7,5 (16,1) |
| | Turbina de JP (~3 bar) | Condensator | 7,0 (15,1) |
| | Turbina de JP (2 bar) | Condensator | 5,5 (11,8) |
| Sanpasertparnich et al. (2010) | Conducta de MP/JP (9 bar) | Degazor | 12,7 (30,2) |
| | Priza turbinei de JP (4,5 bar) | Degazor | 10,6 (25,2) |
| | Priza turbinei de JP (3 bar) | Degazor | 9,5 (22,5) |
| Le Moullec și Kanniche (2011) | Conducta de MP/JP (5,9 bar) extins într-o turbină auxiliară (2,5 bar) | În unul dintre preîncălzitoare regenerative de apă de alimentare | 11,0-12,0 (24,0-27,0) ⁽¹⁾ |
| Hanak et al. (2014) | Conducta de MP/JP (2,98 bar) | Condensator | 19,76 ⁽²⁾ |
| | | PJP1 | 17,20 |
| | | PJP2 | 17,05 |
| | | PJP3 | 16,92 |
| | | PJP4 | 16,86 |
| | Degazor | 16,98 | |

⁽¹⁾ În (Le Moullec și Kanniche, 2011) au fost analizate diferite configurații ale procesului de captare CO₂. Penalitatea cea mai mare se referă la cazul de bază.

⁽²⁾ Arată diferența relativă dintre puterea electrică produsă (brută) în centrala fără captare și cea cu captare.

Spre deosebire de cele prezentate mai sus, în lucrarea (Romeo et al., 2008b) au fost analizate trei posibilități de integrare și alimentare cu abur a instalației de captare, cum ar fi: (i) utilizarea unui generator auxiliar de abur pentru a produce abur la presiunea și temperatura necesară procesului de desorbție CO₂, și astfel, evitându-se efectele negative asociate cu extracția aburului din centrala existentă; (ii) integrarea optimă a procesului de absorbție-desorbție CO₂ în ciclul termodinamic al centralei cu efecte minime asupra performanțelor din centrală; și, de asemenea, (iii) utilizarea unei turbine cu gaze pentru generarea de energie necesară. În urma analizei s-a constatat că eficiența netă a centralei scade cu mai bine de 10 puncte procentuale, în cazul aplicării primei opțiuni de integrare, iar în timp ce a treia opțiune ar avea cele mai mici penalități (~3%pt). Cu toate acestea,

studiul, de asemenea, arată că extragerea aburului direct din circuitul energetic al centralei ar avea cele mai mici costuri de captare (25,3 €/t CO₂ evitat, pentru 65% reținere CO₂ din gaze, față de 31,2 €/t CO₂ evitat în cazul celei de-a treia opțiuni și 60,6 €/t CO₂ evitat în cazul primei opțiuni).

Penalitățile energetice cauzate de procesul de captare CO₂ pot fi reduse prin recuperarea căldurii utile din instalația de comprimare CO₂ (Romeo et al., 2008a). Pentru a evita temperaturi excesive ale produsului comprimat, procesul de compresie CO₂, care funcționează în trepte, necesită răcirea intermediară. Astfel se obține un flux de căldură care poate fi integrat în circuitul energetic al centralei. Autorii subliniază că soluția optimă este obținută atunci când căldura recuperată este folosită la încălzirea agentului rece după pompa de condens și înainte de oricare preîncălzitor de joasă presiune. Prin procedeul de recuperare a căldurii se poate obține un plus la eficiența netă a centralei de ~1% față de cele fără recuperare (Romeo et al., 2008a).

În (Hanak et al., 2014), de exemplu, au fost analizate diferite scenarii de integrare și recuperare a căldurii destinate pentru (1) preîncălzirea apei de alimentare din circuitul principal al centralei și (2) preîncălzirea solventului bogat, utilizând căldura gazelor de ardere și/sau căldura utilă din instalația de comprimare CO₂. Cele mai bune performanțe au fost obținute în cazul utilizării căldurii gazelor de ardere pentru preîncălzirea apei de alimentare. În acest caz penalitatea energetică s-a redus cu 4,15% față de cazul de referință.

2.2. Îmbunătățirea procesului de absorbție-desorbție CO₂ cu amine

2.2.1. Efectul temperaturii gazelor de ardere la intrare în absorber

În figura 2.2 se arată efectul răcirii gazelor de ardere înainte de procesul de absorbție asupra consumului de energie termică pentru regenerarea solventului MEA (exprimat în MJ per kg CO₂ captat) (Kvamsdal et al., 2011). De asemenea, este prezentat și efectul răcirii gazelor combinat cu răcirea intermediară din absorber. Rezultatele prezentate reprezintă valori medii a diferitor cazuri de termocentrale pe cărbune/lignit. Concentrația CO₂ în gazele de ardere a variat între 12,0-13,5% vol%, iar temperatura inițială între 50-65°C. După cum se poate observa răcirea gazelor înainte de absorber combinată cu răcirea intermediară a soluției are un efect pozitiv asupra reducerii consumului de energie termică în rețeaua de instalații de captare CO₂. Astfel, cantitatea de abur extrasă necesară regenerare se va reduce.

Răcirea gazelor până la 30°C, înainte de procesul de absorbție CO₂, duce la o diminuare a consumului de energie termică în rețeaua de instalații cu 10%, iar combinarea acestuia cu procedura de răcire intermediară din absorber a soluției (la 30°C) poate duce la o scădere de 15% față de cazul de referință. De asemenea, gradul de încărcare CO₂ în soluția bogată crește de la ~0,45 mol CO₂/mol MEA până la ~0,53 mol CO₂/mol MEA, iar debitul soluției circulante se reduce cu 13-26%.

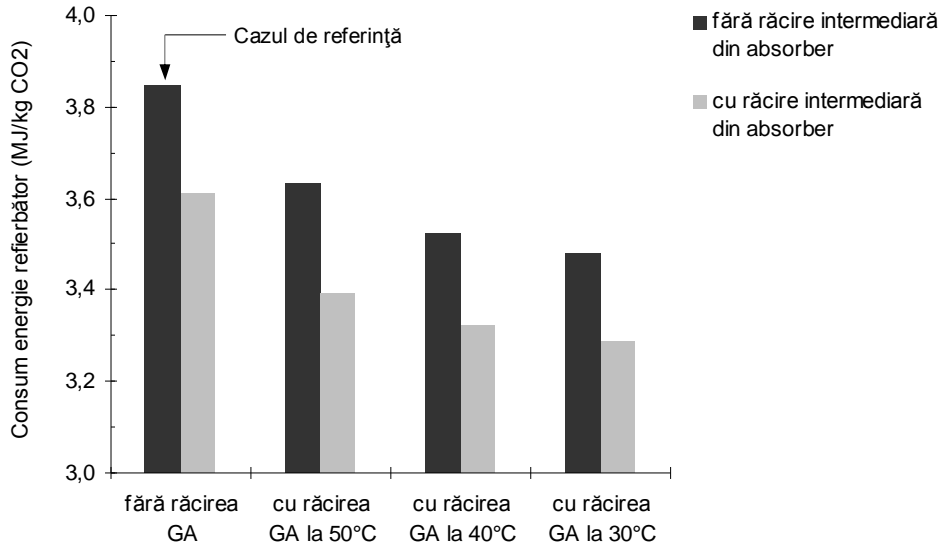


Figura 2.2. Efectul măsurilor de răcire a gazelor de ardere și a soluției din absorber asupra consumului de energie termică din refierbător.

Aplicarea acestor măsuri la procesele de absorbție CO₂ cu alți solvenți chimici, de asemenea, ar putea duce la scăderea necesarului de căldură pentru regenerarea solventului. De exemplu, consumul de energie termică scade până la 2,71 MJ/kg CO₂ captat în cazul folosirii unei soluții apoase de Pz cu o concentrație de 30 wt% (Kvamsdal et al., 2011). Aceasta reprezintă o reducere semnificativă față de cazul de referință, aproximativ 33%.

Deși, din punct de vedere al consumului de energie termică, cazul cu răcirea gazelor la 30°C este cel mai benefic, din punct de vedere economic, cel mai mic cost de captare CO₂ a fost identificat pentru cazul cu răcirea gazelor la 40°C (49,6-55,6 €/t CO₂ fără răcire intermediară față de 51,0-56,8 €/t CO₂ la 30°C și 48,2-54,2 €/t CO₂ cu răcire intermediară față de 49,6-54,7 €/t CO₂ la 30°C) (Kvamsdal et al., 2011). Costul captării CO₂ la cazul de referință variază între 54,4-66,4 €/t CO₂ fără răcire intermediară și 52,5-65,4 €/t CO₂ cu răcire intermediară). Acestea reprezintă valori calculate pentru captarea post-combustie de la termocentrale pe cărbune (lignit și cărbune bituminos).

2.2.2. Răcirea intermediară a soluției din absorber

După cum a fost prezentat mai sus, răcirea intermediară a soluției din absorber poate avea un efect pozitiv asupra reducerii consumului de energie. Schema procesului de absorbție-desorbție CO₂ cu răcirea intermediară a soluției din absorber este prezentată în figura 2.3.

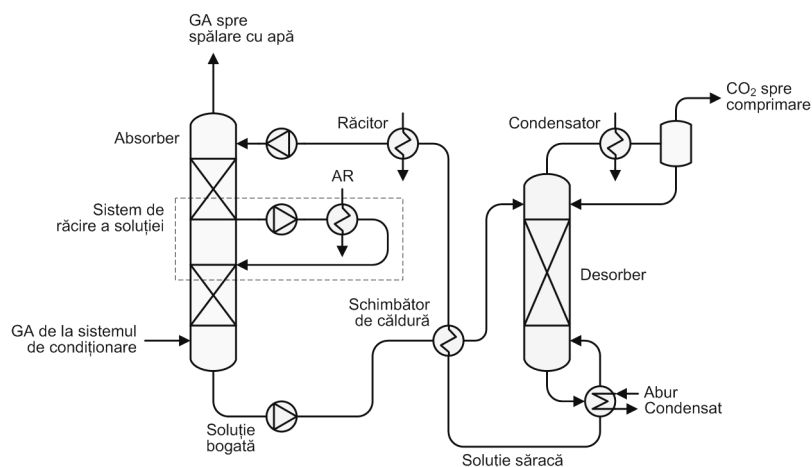


Figura 2.3. Răcirea intermediară a soluției din coloana de absorbție.

Procesul de absorbție CO₂ este un proces exoterm și căldura degajată duce la creșterea temperaturii a soluției din interiorul absorberului. Cu creșterea temperaturii intensitatea de absorbție scade și, prin urmare, capacitatea de reținere a solventului se reduce. Procesul de absorbție CO₂ este recomandabil să aibă loc în intervalul de temperaturi 40-60°C când sunt folosite soluțiile apoase de amine (e.g., MEA) (Aroonwilas et al., 2001).

Pentru a controla temperatura în interiorul coloanei de absorbție au fost propuse diferite modificări care ar putea îmbunătăți procesul de reținere CO₂. Una din metodele propuse de a controla profilul de temperatură din absorber a fost cea descrisă în (Aroonwilas și Veawab, 2007). Autorii susțin că prin aplicarea acestei modificări se poate obține un grad de încărcare CO₂ mai mare în soluția bogată față de cazul de bază (schema clasică). Modificările propuse sunt: (i) încălzirea în partea superioară din absorber pentru intensificarea transferului de masă; apoi (ii) răcirea intermediară în partea inferioară din absorber pentru a menține gradul înalt de încărcare CO₂ în soluție.

De asemenea, pentru îmbunătățirea întregului proces de absorbție-desorbție CO₂, Aroonwilas și Veawab (2007) au sugerat procedura de recuperare a căldurii. O parte a condensului, rezultată în urma procesului de separare gaz-lichid din fluxul de gaze (bogat în CO₂) care pleacă din coloana de desorbție, este folosită pentru răcirea fluxului înainte de procesul de separare. Iar, apoi, condensul încălzit este trimis la refierbător. Modelarea și simularea acestui proces a arătat că necesarul de căldură pentru regenerarea solventului scade cu mai bine de 50% față de cazul de bază. Acest consum redus, după cum susțin autorii, se datorează: (i) gradului de încărcare CO₂ mare în soluția bogată; și (ii) ratei de circulație mai mică a soluției.

În lucrarea (Cousins et al., 2011) s-a observat că răcirea soluției, în partea inferioară a coloanei de absorbție, are un efect mai bun decât răcirea sau încălzirea în secțiunile superioare ale coloanei. Autorii au analizat, de asemenea, efectul gradului de încărcare CO₂ în soluția săracă asupra consumului de energie necesar în refierbător, cu și fără răcirea intermediară din absorber.

2.2.3. Ramificarea fluxurilor

În această schemă coloana de absorbție și cea de desorbție sunt împărțite în două sau mai multe compartimente (figura 2.4).

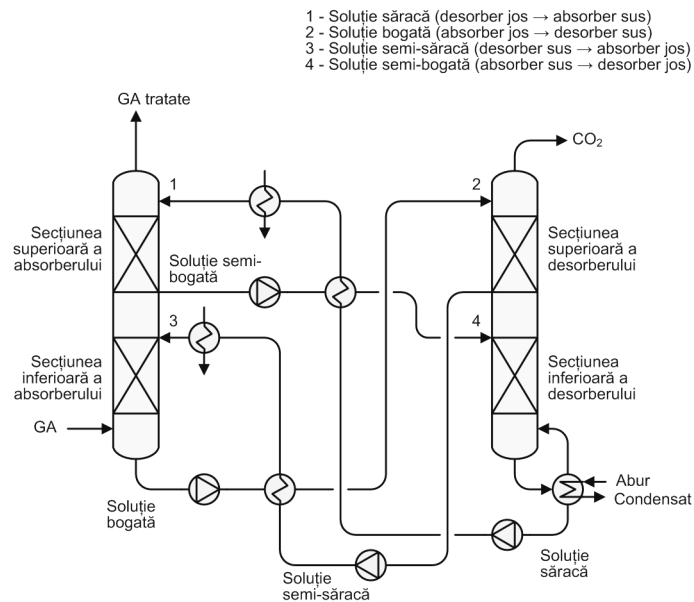


Figura 2.4. Ramificarea fluxurilor.

Soluția parțial încărcată (semi-bogată) este extrasă din zona superioară a coloanei de absorbție și introdusă în secțiunea inferioară a coloanei de desorbție. Soluția parțial regenerată (semi-săracă) este preluată lateral după secțiunea superioară a coloanei de desorbție și introdusă deasupra zonei inferioare a coloanei de absorbție. Soluția rămasă trece apoi prin secțiunea inferioară a desorberului unde vine în contact cu întreaga cantitate de abur din refierbător, astfel realizându-se o stripare mai bună a soluției. Această parte foarte bine stripată a soluției (soluție săracă) se reîntoarce la vârful coloanei de absorbție, trecând printr-un schimbător de căldură (flux soluție săracă/flux soluție semi-bogată) și un răcitor.

2.2.4. Încălzirea intermediară a soluției din desorber

Van Wagener et al. (2014) au analizat un proces de absorbție-desorbție CO_2 cu piperazină (40 wt% Pz), prevăzut cu o coloană de desorbție cu încălzire intermediară (figura 2.5), iar cea de absorbție cu răcire intermediară.

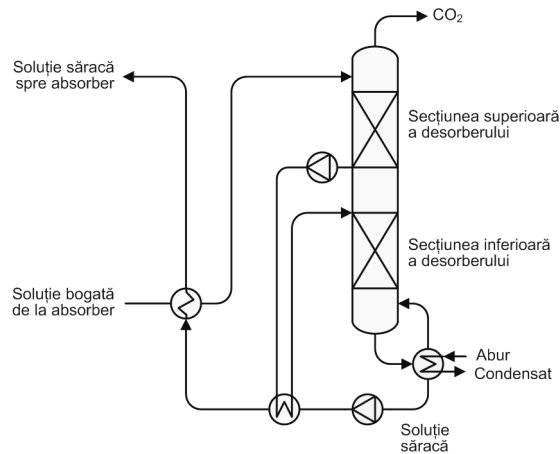


Figura 2.5. Schema coloanei de desorbție cu încălzire intermediară.

Rezultatele au arătat că penalitatea energetică este de aproape 8 puncte procentuale pentru configurația cu cel mai mic consum de energie necesar regenerării ($\sim 2,3$ MJ/kgCO₂ captat). Această valoare a fost obținută pentru raportul L/G de ~ 6 și temperatura de regenerare 120°C. În același timp, autorii au arătat că penalitatea scade până la 7 puncte procentuale dacă regenerarea solventului are loc la temperatura de 150°C și un raport L/G de ~ 5 . Aceste rezultate arată că performanțele centralelor pe cărbune integrate cu tehnologia post-combustie de captare, utilizând soluții de amine, vor depinde nu doar de consumul de energie în rețineră, ci și de diferiți parametri de lucru.

2.2.5. Schimb de căldură integrat în coloana de desorbție

Pentru reducerea penalităților energetice asociate cu regenerarea soluțiilor de amine, Leites et al. (2003) a propus integrarea procesului de schimb de căldură în coloana de desorbție. Acesta presupune ca schimbul de căldură dintre fluxul sărac și cel bogat să se realizeze complet în interiorul coloanei de desorbție. Autorii afirmă că utilizând acest concept la o instalație de amoniac, nou construită, pentru reținerea CO₂, a redus necesarul de căldură cu până la 50% față de procedeul convențional.

Reducerea consumului de energie prin modificarea constructivă a coloanei de desorbție a fost studiată și de alți cercetători. Figura 2.6 arată schema coloanei de desorbție analizată de Oyenekan și Rochelle (2007).

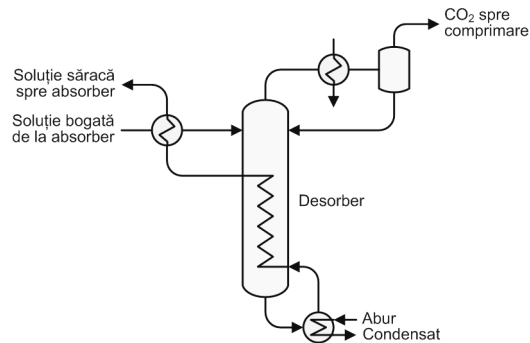


Figura 2.6. Coloana de desorbție integrată cu transfer de căldură.

Simulările efectuate de Oyenekan și Rochelle (2007) au arătat că consumul de energie scade cu 17% față de un proces cu funcționare convențională. Totodată, autorii menționează că reducerea consumului de energie prin modificarea coloanei de desorbție va duce la costuri de investiție și operare mai mari, precum și complexitatea procesului va fi ridicată.

2.2.6. Coloana de desorbție cu presiunea în trepte

O altă schemă propusă pentru reducerea consumului de energie necesar regenerării solventului este desorbția CO_2 în mai multe trepte la presiuni diferite (figura 2.7). Această schemă a fost analizată de Oyenekan și Rochelle (2006; 2007). În această configurație, vaporii rezultați în secțiune cu presiune inferioară sunt comprimați și utilizați ca agent de stripping în secțiune cu presiune superioară. După condensare, solventul și apa sunt reintroduse în coloană. Acest procedeu permite ca căldura latentă a apei să fie utilizată în procesul de desorbție. Iar CO_2 -ul rezultat în acest fel va fi la o presiune mai mare și deci consumul de energie pentru comprimare va fi mai mic față de configurațiile clasice.

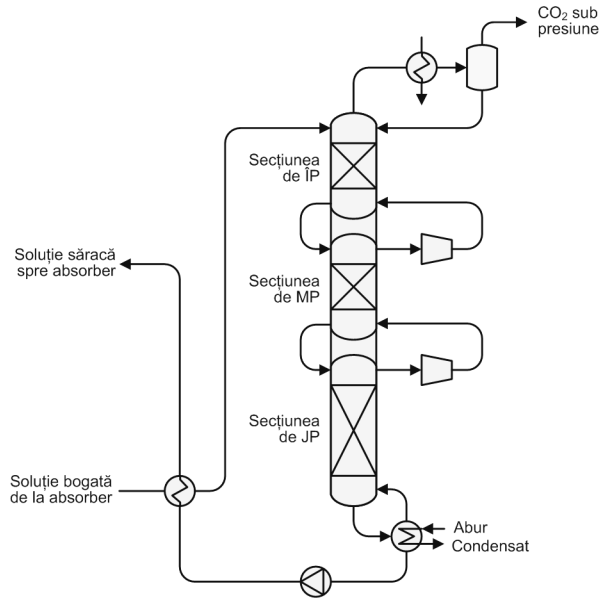


Figura 2.7. Schema coloanei de desorbție cu secțiuni multiple și presiuni diferite.

3. PURIFICAREA SOLUȚIEI DE AMINĂ ȘI CONTROLUL EMISIILOR

3.1. Degradarea și pierderea soluțiilor de amine

În procesul de absorbție-desorbție, în afara pierderilor de amină prin vaporizare și antrenare mecanică, au loc pierderi considerabile și datorită degradărilor termice și chimice ale aminelor din soluție, care conduc la deteriorarea calității acestora. Problema are o importanță deosebită în păstrarea capacității de absorbție a soluției și în funcționarea normală a instalației.

Deteriorarea soluțiilor de amină are loc prin: reacții de degradare oxidativă a aminelor, reacții de descompunere termică, și alte reacții.

3.1.1. Efectul oxigenului. Degradarea oxidativă

În condițiile din instalație, aminele se pot degrada oxidativ datorită oxigenului prezent în gazele de ardere, precum și a oxigenului solubilizat în soluția de amină din rezervorul de depozitare sau a oxigenului care ar putea pătrunde în instalație în cazul în care coloana de desorbție sau de purificare a soluției ar lucra sub vid (Bedell, 2009; Sexton și Rochelle, 2009; Supap et al., 2009).

Dintre aminele folosite, monoetanolamina pare să fie cea mai sensibilă la reacțiile de degradare oxidativă. Sunt posibile mai multe mecanisme de reacție. De exemplu, oxigenul reacționează cu hidrogenul sulfurat din gaz, formând sulf liber care reacționează cu amina, rezultând ditiocarbamați, tiouree și alți compuși care prin simpla încălzire nu mai pot fi transformați din nou în amină.

În prezența CO_2 și O_2 etanolamina se poate oxida la glicerină și acizii glicolic și oxalic. Acești acizi organici atacă suprafața oțelului din coloane și schimbătoare de căldură, formând săruri de fier din care, cele mai multe, suferă reacții de schimb cu CO_2 formând carbonat de fier care precipită din soluție și în felul acesta acidul organic rămas liber va reacționa cu noi cantități de fier. Alte mecanisme care explică cauza coroziunii sunt descrise în (Kohl și Nielson, 1997). Deși între aceste mecanisme și cel descris mai sus nu există concordanță deplină, se poate afirma cu certitudine că acesta constituie totuși una din cauzele coroziunii și că oxigenul este elementul dăunător soluției de amină.

Legat de acest proces complex de degradare oxidativă a aminelor au fost identificați și acizii formic și acetic. Aceștia se pot combina cu aminele formând săruri care, de asemenea, nu se pot regenera prin încălzire. Prezența acizilor în sistem deranjează, deoarece sunt capabili să neutralizeze într-un timp relativ scurt întreaga cantitate de soluție. Purificarea soluției de sărurile acestor acizi se poate realiza prin distilare în prezență de sodă calcinată.

Datorită faptului că toate aceste reacții de degradare oxidativă au loc numai datorită prezenței oxigenului în sistem, soluția evidentă pentru evitarea lor, respectiv a pierderilor de amină o constituie eliminarea acestuia deși folosirea unor inhibitori de oxidare este binevenită.

A fost estimat faptul că degradarea oxidativă într-o coloana de absorbție ar duce la un consum de MEA de 0,29-0,73 kg MEA/t CO₂ captat (Goff și Rochelle, 2004). Aceste valori sunt în intervalul celor raportate și la alte instalații pilot, cu consumuri cuprinse între 0,28 și 1,4 kg MEA/t CO₂ captat (Knudsen et al., 2009; Moser et al., 2011).

Produsul principal al degradării oxidative este amoniacul (NH₃). Testele pe instalația pilot Esjberg CASTOR au arătat că emisiile de amoniac reprezintă aproximativ 30% din consumul total de MEA. Pe de altă parte, la instalația pilot Niederaussem, acestea au reprezentat consumul total de MEA. De asemenea, și alte produse volatile în urma degradării oxidative, cum ar fi acizii volatili și aldehydele, au fost detectate în fluxul de gaze la ieșire din coloanele de absorbție și desorbție la cele două instalații mari pilot Esjberg CASTOR și Niederaussem. Aceste rezultate indică și confirmă că degradarea oxidativă contribuie semnificativ la degradarea și consumul solventului în instalații post-combustie pe amine.

3.1.2. Efectul temperaturii. Degradarea termică

După părerea multor autori există unele cauze reale care ar putea să explice descompunerea termică a aminelor. Dintre acestea se menționează supraîncălzirile locale din rețeaua de încălzire care au loc de obicei în acele rețeaua de încălzire care folosesc ca mediu de încălzire ulei cu temperaturi ridicate. Dacă totuși în coloana de desorbție se folosesc temperaturi peste cele normale pot apărea produși de descompunere termică ce contribuie și ei la coroziunea din instalație. Eliminarea acestor produși se face prin distilare. Dintre aminele folosite, monoetanolamina pare să fie cea mai stabilă, iar dietanolamina cea mai puțin stabilă termic.

3.1.3. Efectul SO₂

Efectul SO₂ din gazele de ardere asupra procesului de captare post-combustie pe bază de amină a fost studiat în mai multe lucrări (Supap et al., 2009; Kladaev et al., 2009; Uyanga și Idem, 2007). S-a constatat că SO₂ în gazele de ardere accelerează procesul de degradare oxidativă (Supap et al., 2009; Uyanga și Idem, 2007) și coroziune (Kladaev et al., 2009). Aceasta din urmă, la rândul său, poate accelera și mai departe degradarea oxidativă prin creșterea concentrației de metale de tranziție dizolvate. Interesant este faptul că utilizarea SO₂ și a produsului său de oxidare, sulfatul, au fost folosite în alte studii cu scopul de a împiedica procesul de degradare oxidativă a MEA, prin reacționarea în mod preferențial cu oxigenul dizolvat (Veawab et al., 1997; Xu și Rochelle, 2009).

La instalația pilot Esjberg s-a observat că SO₂ din gazele de ardere, cu concentrația de ~6 ppm la intrare în absorber, a fost aproape complet absorbit de solventul de lucru MEA, ~86% (Knudsen et al., 2009). Din totalul pierderilor de MEA, aproape 10% (0,15 kg MEA/t CO₂ captat) i se atribuie lui SO₂. Pe de altă parte, testele efectuate cu solventul CASTOR2 au arătat că mai puțin de jumătate din cantitatea de sulf, prezentă în gazele de ardere, a fost acumulată în solvent, ~40%.

Pentru a evita efectele negative cauzate de SO₂, instalațiile de captare post-combustie cu amine vor fi echipate cu sisteme de pretratare a gazelor de ardere (scrubere caustice), chiar dacă termocentralele existente sunt echipate cu instalații mari de desulfurare a gazelor, dar care nu micșorează nivelul SO₂ conform cerințelor necesare operării instalațiilor cu amine.

3.1.4. *Efectul cenușii*

Centralele existente pe cărbune sunt echipate cu instalații de desprăfuire/de îndepărtare a cenușii (electrofiltre sau filtre textile) cu posibilitate de reținere a particulelor cu eficiență de peste 98% (Ionel et al., 2006). Cu toate acestea, instalațiile de captare post-combustie cu amine vor opera un sistem suplimentar de condiționare a gazelor de ardere pentru reducerea semnificativă a particulelor (Mangalapally și Hasse, 2011; Moser et al., 2011; Knudsen et al., 2009). De asemenea, multe instalații pilot cu captare post-combustie filtrează o parte din solvent cu filtre mecanice și de carbon pentru a preveni acumularea de reziduuri solide (Knudsen et al., 2009; Moser et al., 2011). Chiar dacă aceste măsuri sunt luate, concentrații reduse de calciu și potasiu, de exemplu, au fost găsite în soluția săracă de MEA la instalația pilot din Trona și care au fost atribuite cenușii (Strazisar et al., 2003), deși alimentarea cu apă proaspătă ar putea fi o alta sursă de calciu și potasiu.

Compoziția cenușii zburătoare în gazele de ardere de la centrale pe bază de cărbune este foarte variabilă și conține, de obicei, minerale și cărbune nears. Mineralele cum ar fi silicați, sulfuri, sulfati, carbonați și cloruri pot contribui la eroziune, pe când cele ale metalelor de tranziție pot duce la degradarea oxidativă a MEA (Bedell, 2009; Chi și Rochelle, 2002; Goff și Rochelle, 2006; Sexton și Rochelle, 2009).

3.1.5. *Spumarea*

Soluțiile apoase de amină au tendință de spumare mai ales în instalațiile noi (Kohl și Nielson, 1997). Spumarea are loc în primul rând în coloana de absorbție, dar ea poate fi întâlnită și în coloana de desorbție. Această problemă este deosebit de importantă în exploatarea instalațiilor, deoarece spumarea produce antrenarea mecanică a soluțiilor de amină în gazul purificat, mărinde în felul acesta pierderile de amină, respectiv cheltuielile de exploatare. Una din cauzele spumării o constituie particulele fine din gaze.

Altă cauză a spumării o constituie prezența acizilor organici rezultați prin degradarea oxidativă a aminelor și care formează cu aceasta compuși capabili să producă spumarea. Ungerea pompelor și ventilelor poate constitui, de asemenea, o sursă de agenți de suprafață capabili de spumare.

Spumarea poate fi controlată prin îndepărtarea agenților de suprafață cu ajutorul fierberii sau prin adăugarea unor inhibitori de spumare sau agenți antispummanți. Dintre aceștia se menționează alcoolii cu masă moleculară mare (alcoolul oleic), siliconii și alchilfenoxietanolii (octilfenoxietanolul). Dietilenglicolul și trietilenglicolul acționează ca agenți antispummanți foarte activi.

Dintre inhibitorii cunoscuți, cei mai folosiți sunt siliconii. Ei se folosesc în stare pură sau sub forma unei emulsii cu apă; în general se prepară siliconi puri. Deoarece în instalație pierderile de inhibitori sunt continue, el trebuie adăugat în mod continuu, în așa fel încât concentrația lui în soluție apoasă de amină să fie de ordinul 10-15 ppm maxim 0.6% volum pentru a putea evita satisfăcător spumarea.

Cu toate acestea, nu au fost raportate probleme legate de spumare la instalațiile pilot post-combustie de captare CO₂. Aceasta, probabil, din cauza funcționării relativ scurte ale instalațiilor pilot și, de asemenea, lipsei de hidrocarburi condensate în gazele de ardere. Studiile de laborator au demonstrat că gradul de încărcare cu CO₂ al absorbantului, produsele acide de degradare, inhibitori de

coroziune folosiți, temperatura și debitul absorbantului sunt factori principali de formare a spumării absorbantului (Chen et al., 2011; Thitakamol et al., 2009; Thitakamol și Veawab, 2008).

3.1.6. Coroziunea

Coroziunea reprezintă una dintre cele mai serioase probleme ale instalațiilor de reținere CO₂ din gaze cu soluții apoase de amine.

În literatură sunt prezentate numeroase teorii privind mecanismul coroziunii. După Kohl și Nielsen (1997) principalii agenți de coroziune sunt tocmai gazele acide CO₂ și H₂S. Această ipoteză se bazează pe observația că odată cu creșterea concentrației gazelor acide în soluție, crește și coroziunea. Acest lucru este confirmat și de faptul că, în cazul folosirii unor soluții apoase mult mai concentrate în amină, coroziunea crește, deoarece, în acest caz, soluția absoarbe pe unitatea de volum o cantitate mai mare de gaz acid.

Reacția cu CO₂ produce coroziuni serioase, mai ales la temperaturi ridicate și la prezența apei. Se pare că mecanismul coroziunii în acest caz constă în reacția dintre fier și acidul carbonic cu formarea de bicarbonat de fier; prin încălzirea soluției, CO₂ este pus în libertate, iar fierul precipită sub formă de carbonat.

În instalațiile de eliminare a CO₂ din gaze cu soluții de amină, coroziunile predomină în acele locuri unde concentrația CO₂ în soluție și temperatura sunt mai mari. Din acest motiv, în cazul soluțiilor de MEA, partea din instalație cea mai susceptibilă la coroziune pare să fie reținerul, iar în cazul soluțiilor de DEA, TEA și MDEA a căror stripare este mult mai ușoară (deci concentrația gazului acid în soluția din reținer mult mai mică), coloana de desorbție va fi partea cea mai susceptibilă la coroziune; în cazul soluțiilor de glicol și amină, îndepărtarea practic totală a CO₂ se realizează în coloana de desorbție (deci, soluția regenerată nu va mai conține practic CO₂), concentrația cea mai mare de CO₂ la temperatura cea mai ridicată va fi în soluția de absorbant bogat în CO₂ din schimbătorul de căldură. De aceea, coroziunea cea mai mare va fi în zona cu temperaturi mai mari a acestui schimbător, pe partea absorbantului bogat în CO₂. Astfel, în cazul acestui sistem, zonele de coroziune din instalație vor fi mai mici în comparație cu cele din cadrul sistemelor de amine. Practica industrială arată totuși că, atât în cazul folosirii soluției de MEA cât și a soluțiilor de glicol și amină, tuburile schimbătorului de căldură sunt corodate pe ambele părți și, după cum era de așteptat, mai mult în zona cu temperaturi mai mari. În ceea ce privește mantaua schimbătorului de căldură, fabricată din oțel carbon, aceasta este foarte puțin susceptibilă la coroziune.

Coloana de desorbție este supusă și ea coroziunii, gradul de coroziune fiind în funcție de temperatura din coloană, de tipul absorbantului și de concentrația CO₂ în soluție. Folosirea unei temperaturi mari în desorbție conduce la creșterea coroziunii. Coroziunea are loc atât în spațiul vaporilor, cât și în cel al lichidului și este mult mai pronunțată în zona de sub punctul de alimentare, mai ales spre baza coloanei.

În ceea ce privește răcitorul soluției de amină și condensatorul vaporilor de la vârful coloanei de desorbție, acestea practic ar trebui să nu se corodeze. Totuși, în practică, se constată coroziuni și la răcitor pe partea soluției, mai ales în cazul când aceasta nu este stripată bine.

Coroziunea suprafețelor de metal a fost observată la instalațiile pilot de captare post-combustie pe amine și este accentuată prin acumularea sărurilor stabile termic (în special acid oxalic). Studiile de laborator și cele pe instalațiile pilot

au arătat că operarea la temperaturi înalte, prezența oxigenului, concentrația MEA, raportul CO_2/MEA și sărurile stabile termic cresc rata de coroziune în contact cu soluția apoasă de MEA (Tanthapanichakoon et al., 2006; Kittel et al., 2009; Nainar și Veawab, 2009; Soosaiprakasam și Veawab, 2008). Testele de laborator, de asemenea, au arătat că concentrațiile de MEA și CO_2 în proces au un impact mult mai mare asupra ratelor de coroziune decât concentrația de oxigen (Kittel et al., 2009).

Procesul de coroziune a fost investigat la instalația pilot Esjberg CASTOR din Danemarca, și la Centrul Internațional de Testare din Regina, Canada, unde au fost măsurate ratele de coroziune a oțelului carbon #1018 la intrare și ieșire din coloana de desorbție (Kittel et al., 2009). Ratele de coroziune, înregistrate în aceleași puncte de măsură, au fost sub $5 \mu\text{m}/\text{an}$. Acestea fiind considerate acceptabile pentru scopuri structurale. Cu toate acestea, în timpul testelor s-a observat că MEA dizolvă/extrage metale din oțelul inoxidabil #316 (Rochelle et al., 2011). Acest lucru are o implicație semnificativă și anume, necesitatea de materiale alternative în coloanele de absorbție și desorbție pentru a minimiza degradarea oxidativă a MEA cauzată de metalele dizolvate în tranziție.

Experimentele de laborator cu o soluție de 30 wt% MEA, grad de încărcare de 0,2 mol CO_2/mol MEA și temperatura de 80°C , au demonstrat că acidul oxalic este mai corosiv pentru oțelul carbon #1018 decât, de exemplu, acidul formic, acetic sau glicolic (Tanthapanichakoon et al., 2006). Pe de altă parte, acidul oxalic nu accelerează coroziunea oțelului inoxidabil #304, utilizat adesea în instalațiile de captare post-combustie (Tanthapanichakoon et al., 2006; Kittel et al., 2009). În general, oțelurile inoxidabile prezintă o bună rezistență la coroziune, dar prezența acizilor formic și oxalic duce la coroziune locală (Shreir et al., 1994). Măsurătorile efectuate la instalația de captare din Trona, California, au arătat că soluția săracă conține 0,16% clorură (Strazisar et al., 2003). Prezența clorurii a fost atribuită acidului clorhidric din arderea cărbunelui care s-a acumulat, în timpul procesului, în rețineri.

Pentru reducerea coroziunii în instalații se recomandă (i) folosirea unor temperaturi mai mici în rețineri și în coloana de desorbție, (ii) folosirea unor presiuni mai mici în coloana de desorbție pentru reducerea temperaturii din coloană, (iii) folosirea în zonele cele mai susceptibile la coroziune a unor oțeluri aliate. De asemenea, pentru a minimiza procesul de coroziune sunt folosiți inhibitori de coroziune cum ar fi NaVO_3 și CuCO_3 (Nainar și Veawab, 2009). Dar acestea pot fi, la rândul lor, surse de metale de tranziție dizolvate care ar putea accelera procesul de degradare oxidativă a MEA. De exemplu, utilizarea NaVO_3 n-a fost efectivă în timpul testelor de coroziune la instalația pilot Esjberg CASTOR, din contra, s-a observat o creștere a ratei de degradare a MEA (Kittel et al., 2009).

3.2. Purificarea și regenerarea soluției de amină

Pentru îndepărtarea sărurilor stabile termic și a altor produse de degradare din soluția de amină sunt folosite procedee pe bază de distilare, electro-dializă, schimb de ioni sau filtre cu carbon activ. Aceste tehnici de purificare au fost descrise detaliat în (Kohl și Nielsen, 1997). Pentru purificarea solventului, de exemplu, la instalațiile pilot Esjberg CASTOR și Niederaussem au fost instalate filtre mecanice și filtre cu carbon activ (Knudsen et al., 2009; Moser et al., 2011). La instalația

comercială de captare CO₂ IMC Chemicals soluția de amine se purifică cu ajutorul unui sistem pe bază de distilare (Strazisar et al., 2003).

Separarea solventului de reziduuri, prin procesul de distilare, este potrivită numai pentru MEA și alte amine, care sunt suficient de volatile și stabile la temperaturi necesare pentru a distila amina în vid, la presiunea atmosferică sau presiunea din desorber (Kohl și Nielsen, 1997). Prin distilare se vor îndepărta reziduuri solide suspendate (cum ar fi reziduuri de cenușă zburătoare), materiale anorganice dizolvate (cum ar fi metalele dizolvate) din solvent. Adăugarea unei baze tari, de obicei NaOH sau Na₂CO₃, eliberează amina din sărurile stabile termic, astfel, permițând aminei să distileze cu abur și să se întoarcă apoi la solventul de lucru. Prin procedeul de recuperare termică solventul este expus la temperaturi mari și, prin urmare, accelerează degradarea termică a solventului. Pierderile de MEA, din cauza degradării termice, pot fi semnificative (aproape 60% din totalul pierderilor de MEA) (Knudsen et al., 2009). De asemenea, consumul de energie, folosit la recuperarea termică, va crește penalitățile energetice a instalațiilor de captare post-combustie cu amine.

Spre deosebire de distilare, utilizarea filtrelor cu carbon activ, tehnicile cu electrodiализă și schimb de ioni nu necesită temperaturi ridicate pentru funcționare și, prin urmare, reduce posibilitatea de degradare severă a MEA (Kohl și Nielsen, 1997). Filtrele cu carbon activ sunt larg utilizate pentru reținerea produselor de degradare cu greutate moleculară mare și reducerea spumării în instalațiile de purificare a gazelor (Kohl și Nielsen, 1997). De asemenea, electrodiализă și schimbul de ioni au fost dezvoltate pentru și implementate în instalațiile de purificare a gazelor (Kohl și Nielsen, 1997). Ele sunt adesea însoțite și de procesul de filtrare pentru a elimina atât produsele solide în suspensie, cât și a moleculelor încărcate, cum ar fi sulfat, acid organic și metale dizolvate în tranziție.

Stabilirea unui sistem efektiv de purificare și recuperare a solventului va fi benefică în diminuarea corozivității solventului și alimentarea cu solvent proaspăt în timpul funcționării instalației de captare post-combustie prin (i) evitarea acumulării de săruri stabile termic, și (ii) reducerea efectului catalitic a metalelor de tranziție asupra degradării MEA. Atât sărurile stabile termic, cât și metalele de tranziție pot fi eficient controlate prin aplicarea tehnicilor cu electrodiализă și schimb de ioni. Aceste procedee/metode pot fi luate în considerare pentru exploatarea la scara comercială a viitoarelor instalații de captare post-combustie cu amine. Cu toate acestea, în urma procedeului de recuperare a solventului sunt generate deșeuri atât lichide, cât și solide care trebuie controlate/tratate corespunzător.

3.2.1. Distilare

Figura 3.1 prezintă schema regenerătorului termic pentru purificarea soluției sărace de MEA.

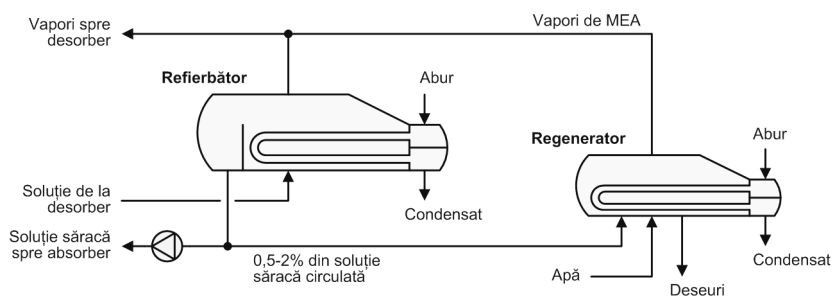


Figura 3.1. Schema regenerării termice.

O parte din soluție este extrasă la ieșirea din refierbător, neutralizată și trimisă la regenerarea termică. Neutralizarea se face pentru eliberarea aminei din sărurile stabile termic. Regenerarea MEA are loc, de obicei, la presiuni apropiate de cele din coloane de desorbție, permițând solventului vaporizat în regenerator să fie introdus direct în desorber sau amestecat în prealabil cu vaporii formați în refierbător. Pentru sistemele de captare CO_2 care folosesc soluții de amine secundare și terțiare (cum ar fi DEA și MDEA), distilarea se face sub vid, astfel încât temperatura de regenerare să nu depășească temperatura maximă admisă ($<204^\circ\text{C}$) la care amina degradează termic. Odată cu vaporizarea aminei și a apei, impuritățile din soluția contaminată se acumulează în regenerator ceea ce poate duce la (i) creșterea temperaturii de lucru și astfel, cauzând degradarea solventului și (ii) solidificare care poate duce la creșterea gradului de depunere și astfel accelerând deteriorarea suprafețelor din regenerator. Pentru a preveni problemele legate de acumularea impurităților, acestea sunt periodic eliminate din regenerator.

Schema propusă de Iijima et al. (2013) ar putea reduce pierderea de solvent în nămolul rezultat din regeneratorul termic. În comparație cu schema convențională de distilare termică, prezentată mai sus, instalația propusă include și o coloană cu umplutură deasupra fierbătorului, unde absorbantul intră în contact gaz-lichid cu abur. Instalația este prevăzută cu un sistem de distribuție a soluției. Iijima et al. (2013) susțin, printr-un exemplu, că prin utilizarea acestui procedeu nămolul din instalație va conține doar 1,0 wt% de absorbant, în timp ce conținutul de absorbant în nămolul din instalația convențională este de 7,3 wt%.

Recent, ElMoudir et al. (2014) au testat un nou tip de regenerator termic (denumit "Delta Reclaimer") pe o instalație de captare CO_2 . Rezultatele au arătat că gradul de recuperare a amine variază între 91%, pentru soluții puternic contaminate ($\sim 8,5$ wt% conținutul impurităților), și 98% pentru soluții de amine, având impurități cu concentrația de 1,5 wt% la intrare în regenerator. Necesarul de energie termică este aproximativ 1 kg de abur saturat ($\sim 2,8$ bar) pentru recuperarea 1 kg de solvent de amină.

Chapel et al. (1999) arată că aproximativ 3 litri de reziduuri per tonă CO_2 captat sunt generate în procesul comercial Econamine FG care utilizează o soluție de 30 wt% MEA cu inhibitori. În timp ce Thitakamol et al. (2007) estimează că purificarea aminei prin distilare va genera între 3,7 și 14,9 kg de deșeuri per tonă CO_2 captat. Aceste valori au fost calculate pentru diferite grade de extragere a soluției contaminate, și anume 0,5% și 2% din totalul soluției sărace.

Un studiu efectuat pentru IEAGHG (2014) arată că o centrală pe cărbune cu o putere de 900 MW, prevăzută cu instalație de captare CO_2 pe bază de MEA, ar genera aproximativ 406 kg/h de deșeu-nămol dacă soluția este purificată prin

distilare termică. Pierderile de MEA ar fi de 141 kg/h în timp ce 95% din totalul de MEA ar fi recuperate. Cantitatea pierdută de MEA este apoi adăugată în procesul de absorbție-desorbție pentru a menține concentrația aminei în soluție. Creșterea sau micșorarea volumului de MEA pierdută influențează direct costurile de operare a unei instalații de captare pe bază de amină. Astfel, pentru o centrală care funcționează 7400 ore pe an, cantitatea de MEA necesară pentru acoperirea pierderilor rezultate în urma procesului de distilare este de 1040 tone pe an. La un cost de 1,43 €/kg MEA (IEAGHG, 2014) cheltuielile vor crește cu aproape 1,5 milioane Euro. Costurile cu soluția de absorbție vor fi mai mari în cazul solvenților mai scumpi, cum ar fi de exemplu piperazina (~3,75 €/kg Pz) (IEAGHG, 2014). Rezultatele studiului IEAGHG (2014), de asemenea, arată că pentru sistemele de captare CO₂ pe bază de Pz sau amestec MDEA/Pz, cantitatea de deșeu-nămol generată este estimată la 634 kg/h și 951 kg/h, respectiv, iar pierderea de amină este de 351 kg/h și respectiv 586 kg/h. Prin urmare, costurile legate de pierderea de absorbant vor fi semnificativ mai mari decât cele pentru MEA.

3.2.2. Schimb de ioni

Schimbul de ioni este un proces reversibil de transfer de ioni dintre un lichid și un solid a cărui structură nu se modifică substanțial (Kohl și Nielson, 1997). În figura 3.2 este prezentată schema schimbătorului de ioni propusă pentru îndepărtarea sărurilor din soluția de amină compusă din două coloane, una umplută cu rășini schimbătoare de cationi, cealaltă cu rășini schimbătoare de anioni.

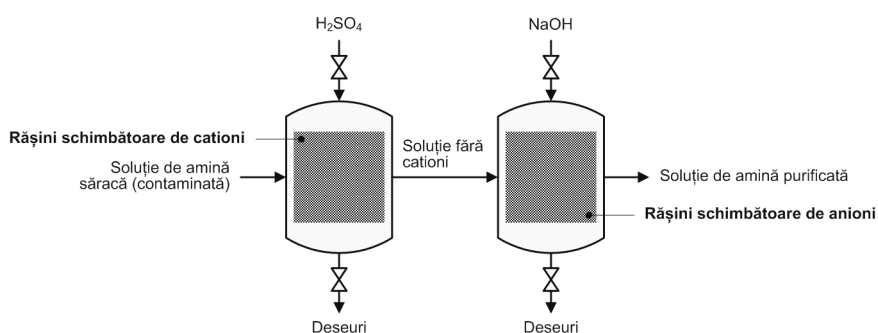


Figura 3.2. Schema de principiu a schimbătorului de ioni.

Ionii pozitivi din soluția de amină contaminată, de exemplu Na⁺, vor fi îndepărtați în coloana cu rășini schimbătoare de cationi, punând în libertate ionii de H⁺, iar ionii negativi, de exemplu Cl⁻, vor fi reținuți de rășina schimbătoare de anioni eliberând ionii de OH⁻. Procesul de reținere are loc până la momentul când nu se mai realizează schimbul ionic dintre lichid și solid. Rășinile "încărcate" sunt apoi regenerate. Regenerarea rășinii schimbătoare de cationi se face cu un acid, de exemplu o soluție de acid sulfuric (H₂SO₄) este injectată, unde ionii reținuți sunt înlocuiți cu protoni. Regenerarea rășinii schimbătoare de anioni se realizează cu o soluție de hidroxid de sodiu (NaOH), unde ionii reținuți sunt înlocuiți cu ioni hidroxid.

Temperaturile joase (sub 45°C) favorizează procesul de schimb ionic (Dumee et al., 2012), de aceea, instalația de regenerare cu schimb de ioni va fi montată după răcitorul pentru solventul sărac înainte de intrarea în absorber.

Soluția purificată este apoi introdusă în sistem, la presiune inferioară, înainte de pompa pentru solventul sărac. Utilizarea rășinii schimbătoare de ioni la temperaturi ridicate poate duce la degradarea termică a rășinii, reducând astfel capacitatea de schimb ionic (Dumee et al., 2012).

Consumul de substanțe chimice, folosite pentru regenerarea rășinii, a scăzut semnificativ în ultimii ani odată cu dezvoltarea schimbătoarelor de ioni. Dacă, de exemplu, acum două decenii consumul de sodă caustică a fost de 9-40 moli de NaOH per mol de sare stabilă termic atunci, în prezent, consumul este de aproximativ 1 mol NaOH/1 mol SST (Cummings et al., 2007). De asemenea, necesarul de apă pentru regenerare s-a redus în ultimii ani, folosind în prezent 20-75% din necesarul inițial (Cummings et al., 2007). Cu toate acestea, consumul de apă rămâne semnificativ, între 5-7 tone de apă pe oră sunt necesare pentru regenerarea rășinii schimbătoare de ioni (IEAGHG, 2014), pentru sisteme de regenerare, care procesează între 10-25 t/h de soluție de amină contaminată.

Pal și Banat (2014) au analizat performanțele diferitor tipuri de rășini comerciale pentru reținerea ionilor de metale grele (e.g., Cr, Fe, Pb, Mg, etc.) dintr-o soluție săracă de MDEA obținută de la un operator industrial. Acestea au fost comparate cu rășini cu un înveliș de chitosan. Rezultatele experimentale au arătat performanțe superioare la rășinile cu chitosan. Per total eficiența de reținere a ionilor de metal a fost de aproape 35% pentru rășini cu chitosan și între 8-16% pentru celelalte rășini investigate.

Schema procesului îmbunătățit de captare CO₂ Econamine FG Plus, dezvoltat de Fluor, include pe lângă un regenerator termic și un schimbător ionic pentru îndepărtarea sărurilor stabile termic din soluția de lucru. Acest proces a fost folosit în studiul NETL (2013) care arată că, de exemplu, o termocentrală pe cărbune, cu parametri subcritici, cu captare CO₂, are o eficiență netă de 27,1% față de 38,2% fără captarea CO₂. Această reducere drastică a eficienței (11 puncte procentuale) este cauzată de întregul sistem de captare și comprimare CO₂. Din păcate, datele tehnice și performanțele sistemului de regenerare, folosit în procesul Econamine FG Plus, nu au fost prezentate în studiul NETL (2013), de asemenea, aceste date nu sunt disponibile în literatura de specialitate, astfel încât, o evaluare corectă a sistemului de regenerare nu este posibilă.

Un studiu realizat pentru IEAGHG (2014) estimează că consumul de energie al schimbătorului ionic este cel mai mic dintre toate sistemele de regenerare analizate. Astfel, pentru îndepărtarea unui kilogram de sare de amină stabilă termic este necesar 0,1-0,2 kWh în timp ce sistemul de regenerare prin distilare consumă între 10,4-18,8 kWh/kgSST, iar cel prin electrodieliză între 6,8-26,6 kWh/kgSST. Aceste valori au fost obținute pentru procesul de captare CO₂, utilizând diferite tipuri de amine, și anume MEA, Pz și MDEA/Pz. De asemenea, studiul IEAGHG (2014) arată că cantitatea de solvent pierdută în procesul de schimb ionic este de 3-5 ori mai mică față de sistemele de regenerare prin electrodieliză și distilare.

3.2.3. Electrodializa

Electrodializa este un proces care reține ionii din soluția contaminată cu ajutorul curentului electric continuu și membranelor schimbătoare de ioni (Kohl și Nielson, 1997). O celulă de electrodieliză (figura 3.3) este compusă din perechi de membrane selective, de cationi și anioni, așezate între doi electrozi. Cationii sau ionii pozitivi din soluție (e.g., Na⁺) se vor mișca spre electrodul încărcat negativ (catodul), trecând prin membrane schimbătoare de cationi, iar anionii sau ionii

negativi (e.g., Cl^-) se vor îndrepta spre electrodul pozitiv (anodul), trecând prin membrane schimbătoare de anioni.

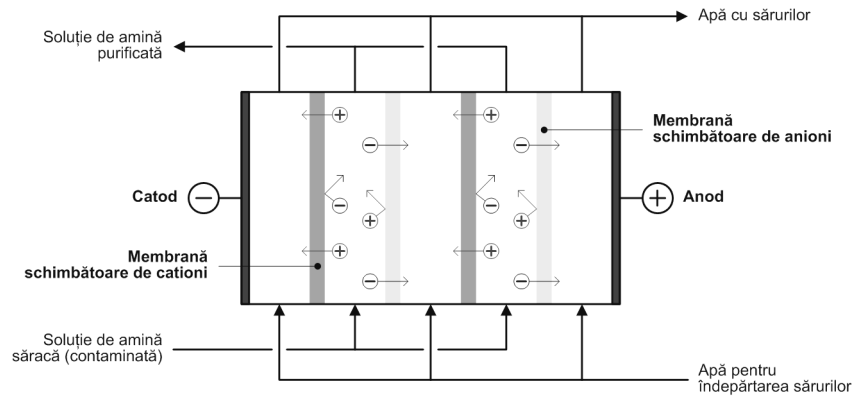


Figura 3.3. Schema de principiu a celulei de electrodiализă.

Performanțele unui sistem de electrodiализă, dezvoltat în cadrul proiectului European OCTAVIUS, au fost experimental studiate în laborator (Volkov et al., 2014) și, de asemenea, sistemul a fost testat în condiții reale de lucru la instalația pilot Heilbronn (capacitatea de captare 7,2 tCO₂/zi) (Bazhenov et al., 2014). Eficiența de reținere a SST din soluția contaminată a fost de 70% în condiții de laborator și aproape 65% în condiții reale. De asemenea, rezultatele experimentale arată că energia electrică necesară procesului de electrodiализă crește liniar cu creșterea gradului de încărcare al absorbantului în CO₂.

Rezultatele testelor de la instalația pilot de captare CO₂ din South Charleston (capacitate de captare ~5 tCO₂/zi), care utilizează un proces cu amine avansate (UCARSOL FGC3000), dezvoltat în parteneriat de Alstom și Dow, au arătat că sistemul de purificare al solventului prin electrodiализă este eficient în reducerea și menținerea nivelului de SST la valori mici (Vitse et al., 2011). După pornirea sistemului de electrodiализă, și al instalației de desulfurare, cantitatea totală de săruri prezente în solvent s-a micșorat de la aproape 4,5 wt% la sub 0,5 wt% din totalul soluției circulante (Vitse et al., 2011). Același sistem de purificare este în prezent instalat și încercat la instalația pilot EdF Le Havre cu o capacitate de captare CO₂ de 25 t/zi (Baburao et al., 2014). De asemenea, ambele instalații pilot sunt echipate cu o coloană de stripare a oxigenului din soluția de lucru pentru a reduce degradarea oxidativă a solventului (Vitse et al., 2011; Baburao et al., 2014).

Studiul IEAGHG (2014) estimează că pentru o centrală pe cărbune de 900 MW, cu captare CO₂, purificarea soluției contaminate prin procesul de electrodiализă va genera cantități semnificative de deșeuri 6-12 t/h, iar consumul de energie poate varia între 1 și 4 MWe (consumuri specifice de energie 6-27 kWh/kgSST reținut), funcție de solventul utilizat în procesul de captare CO₂. Pentru sistemele de captare pe bază de amestec MDEA/Pz deșeurile produse și necesarul de energie vor fi cele mai mari, aceasta se datorează, în principal, fluxului mare de soluție destinată purificării, urmată apoi de sistemele pe bază de Pz și MEA. Aceste valori au fost obținute pentru un proces de electrodiализă care recuperează 97% de amină și are o capacitate de reținere a SST de 91,5%. Astfel, aproape 3% din totalul de amină care intră în instalația de purificare se pierde.

Avantajele și dezavantajele proceselor de purificare ale soluției de amină, prezentate mai sus (e.i., distilare, schimb de ioni și electrodializă), sunt arătate în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Avantajele și dezavantajele sistemelor de purificare/regenerare ale soluției amine.

| | Avantaje | Dezavantaje |
|----------------|--|---|
| Distilare | <ul style="list-style-type: none"> - Toate particulele solide și substanțele nevolatile sunt reținute din soluție - Nu este nevoie de filtrare sau tratare specială a soluției înainte de regenerare - Cantitate de deșeu redusă (5-15% din totalul soluției circulare) | <ul style="list-style-type: none"> - Consumul mare de energie termică (~0,3 MJ/kgCO₂ captat) - Costuri ridicate - Probleme de coroziune |
| Schimb de ioni | <ul style="list-style-type: none"> - Rate de recuperare a aminei ridicate (~99%) - Cea mai bună tehnologie dacă concentrația sărurilor este mică - Consum mic de energie - Deșeurile sunt biodegradabile | <ul style="list-style-type: none"> - Imposibilitate de reținere a substanțelor neionice - Consumul mare de substanțe chimice și apă - Generare de cantități mari de deșeu |
| Electrodializa | <ul style="list-style-type: none"> - Rate de recuperare a aminei ridicate (~98%) - Cea mai bună tehnologie dacă concentrația sărurilor este mare | <ul style="list-style-type: none"> - Costuri de investiție ridicate - Imposibilitate de reținere a substanțelor neionice - Consumul mare de apă - Generare de cantități mari de deșeu |

3.3. Controlul emisiilor de la instalațiile post-combustie cu utilizarea aminelor

În procesul de absorbție-desorbție CO₂ cu amine, o cantitate semnificativă de amină se poate pierde prin vaporizare și antrenare mecanică. De aceea, instalațiile de captare CO₂ vor fi echipate cu sisteme de reținere a solventului din fluxul gazos înainte de eliminarea în mediul înconjurător. În continuare se prezintă sistemele și procesele de control ale emisiilor de amine și a altor compuși, rezultate din reacțiile cu amine.

3.3.1. Spălarea gazelor după procesul de absorbție

Figura 3.4a prezintă schema coloanei de absorbție clasice cu o singură secțiune de spălare, utilizând apa ca soluție circulantă, în partea superioară a coloanei. Gazul ascendent, din secțiunea de absorbție, conținând vapori de amine, trece printr-o zonă de contact unde este spălat înainte de evacuare. Concentrația aminei în soluția de spălare crește și astfel gradul de reținere a vaporilor de amine devine din ce în ce mai mic. Pentru a menține sau intensifica gradul de reținere a fost propusă metoda de spălare în mai multe etape (Mimura et al., 2004). În figura 3.4b este arătată schema instalației de absorbție cu mai multe secțiuni de spălare a gazelor înainte de ieșire din coloană.

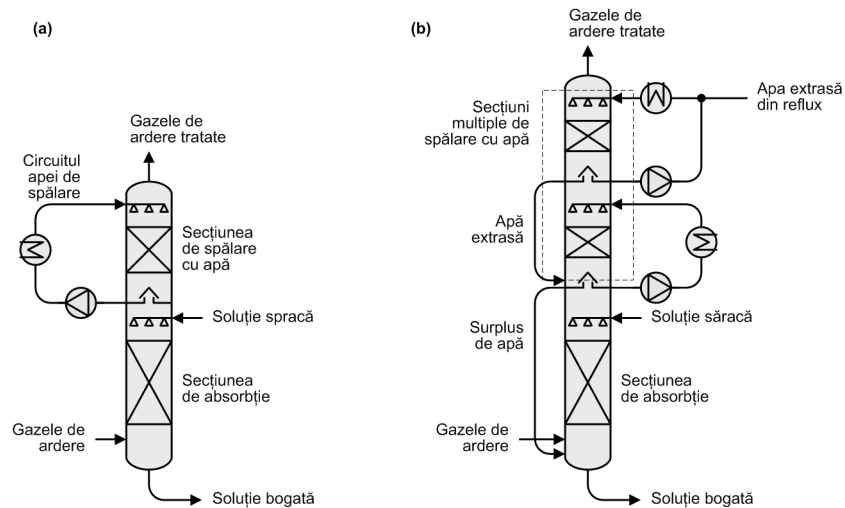


Figura 3.4. Schema coloanei de absorbție cu secțiunea de spălare a gazelor la vârful coloanei: a) o singura secțiune de spălare cu apă; b) multiple secțiuni de spălare.

După cum se poate observa din figura 3.4b, absorberul este împărțit în trei zone distincte. În prima are loc absorbția CO_2 din gazele de ardere în soluția de amine, iar în a doua și cea de-a treia zonă are loc reținerea vaporilor de amine din fluxul de gaze ascendent în soluția de spălare. Cea mai mare parte din compuși de amine este reținută în prima secțiune de spălare, acumulându-se în soluția circulantă. Pentru a micșora concentrația aminei în soluția circulantă, în prima etapă, o parte din soluție din cea de-a doua secțiune de spălare, având o concentrație de amine semnificativ mai mică, este extrasă și introdusă în secțiunea inferioară, iar surplusul de soluție este deversat și trimis în partea inferioară a absorberului. Gazul ascendent din prima secțiune de spălare trece apoi prin cea de-a doua secțiune de spălare, unde compușii de amine rămași sunt reținuți de o soluție aproape necontaminată. Pentru a păstra concentrația aminei în soluția de spălare din cea de-a doua etapă de spălare la un nivel redus, o parte din apa din reflux este extrasă, răcită și introdusă în cea de-a doua secțiune de spălare. Astfel, se pot obține eficiențe ridicate în ceea ce privește reținerea aminei prezente în gazele evacuate.

Concentrația aminei în gazele evacuate poate fi micșorată de la 25 ppm, în cazul coloanelor de absorbție cu o singură secțiune de spălare cu apă, la aproximativ 8 ppm pentru coloanele cu două etape de spălare (Mimura et al., 2004). Mai multe secțiuni de spălare cu apă instalate în coloana de absorbție ar putea reduce în mod semnificativ emisiile de amine din absorber, dar această procedură are anumite dezavantaje (IEAGHG, 2012), și anume: (i) pentru a menține concentrații joase de amină în soluția de spălare, precum și prevenirea formării excesive de vapori de amină, este nevoie de cantități mari de apă circulantă în sistemul de spălare; (ii) nivelul ridicat de vapori de amine poate genera presiuni excesive și astfel, întrerupând curgerea soluției de spălare în sistemul de recirculare care duce la emisii de amine în fluxul de gaze mai mare; (iii) necesitatea de debite și cantități mari de apă înseamnă echipamente mai mari și, respectiv, consumuri de energie mai mari pentru pomparea și răcirea apei; (iv) răcirea excesivă va reduce flotabilitatea fluxului gazos; (v) de asemenea, diluarea îmbunătățește doar extragerea compușilor care sunt fie condensabili sau solubili la temperatura apei de

spălare și nu este eficientă pentru impuritățile gazoase insolubile în apă și necondensabile.

O altă metodă care poate fi aplicată pentru reținerea aminei din gazele de ardere este spălarea acidă și constă în protonarea și stabilizarea aminei, și a altor produse de degradare alcaline în soluție (Graf et al., 2011). Schema instalației de absorbție cu spălare acidă este prezentată în figura 3.5. Gazele după ce sunt spălate cu apă trec în cea de a treia zonă de contact unde sunt spălate cu o soluție apoasă acidă. Pentru un proces eficient, este recomandat ca pH-ul soluției acide să fie între 4 și 6. Soluția acidă după spălarea gazelor este recirculată, iar o parte din soluție este extrasă și trimisă la instalația de regenerare pentru recuperarea aminei.

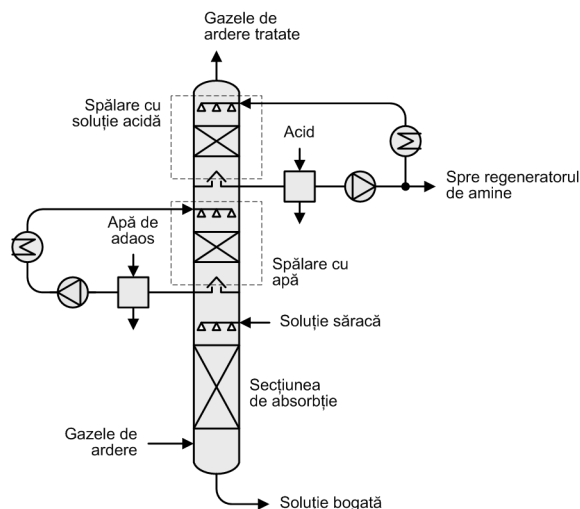


Figura 3.5. Schema instalației de absorbție cu spălarea gazelor ascendente cu soluție acidă.

Procesul de spălare cu soluție acidă a fost încercat de Graf et al. (2011) pe o instalație pilot de captare CO_2 . Rezultatele testelor au arătat că gazele de ardere după secțiunea de absorbție au o concentrație de MEA de 80-100 ppm care sunt reduse după secțiunea de spălare cu apă la aproximativ 0,7 ppm, concentrația de amoniac măsurată a fost de 30 ppm și, de asemenea, au fost detectate 0,4 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ de N-nitrozomorfolina. Adăugând acid sulfuric, pentru a reduce pH-ul sub 6 a apei recirculate, s-a observat că concentrația de MEA în fluxul de gaze evacuate a scăzut sub limita detectabilă (0,05 ppm). În același timp, concentrația de NH_3 a scăzut sub 1 ppm, iar emisia de N-nitrozomorfolina n-a fost detectată.

Acizi anorganici sau organici, e.g., acidul sulfuric (H_2SO_4), fosforic (H_3PO_4), azotic (HNO_3), acetic ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) pot fi utilizați în procesul de spălare a gazelor pentru reținerea emisiilor rezultate din absorbția cu amine (Graf et al., 2011).

Experimentele efectuate pe o instalație pilot de captare CO_2 , utilizând acid sulfuric ca soluție de spălare, au arătat că emisia de NH_3 poate fi redusă sub 5 mg/Nm^3 în gazele evacuate chiar și în cazul condițiilor extreme, atunci când concentrația NH_3 la intrare a fost de 150 mg/Nm^3 (Khakharia et al., 2014a). De asemenea, concentrația de MEA în gazele evacuate după spălarea acidă au scăzut la 1-3 mg/Nm^3 , având la intrare concentrații de $\sim 10 \text{ mg}/\text{Nm}^3$.

Un alt sistem propus, cu emisii zero, este cel dezvoltat de Mitsubishi Heavy Industries (IEAGHG, 2010). Această tehnologie folosește un reactiv special în

secțiunea de spălare pentru reținerea emisiei de amine, amine degradate, amoniac, formaldehide, acizi carbonici precum și nitrozamine. Sistemul MHI de captare CO₂ cu solventul KS-1 și tehnologia de spălare poate reduce concentrația aminei în gazele evacuate sub 0,1 ppm. De asemenea, produșii de degradare vor putea fi reduși sub 0,2 ppm (IEAGHG, 2010).

În cadrul programelor MHI de cercetare, dezvoltare și demonstrare a tehnologiilor post-combustie de captare CO₂ s-a observat că emisiile de amine cresc exponențial cu creșterea concentrației de SO₃ în gazele de ardere înainte de contact cu soluția de amine în absorber (Kamijo et al., 2013). Testele efectuate pe o instalație pilot (1 tCO₂/zi) indică o concentrație de amine în gaze la ieșirea din absorber de aproape 68 ppm dacă concentrația SO₃ la intrare este de 3 ppm. De asemenea, Kamijo et al. (2013) prezintă rezultate de la o instalație comercială, unde secțiunea de spălare a fost modificată pentru a controla emisiile de amine cauzate de SO₃. După modificare, emisia de amine s-a redus de 10 ori, iar consumul de solvent a scăzut de 4 ori față de rezultatele inițiale.

3.3.2. Reținerea vaporilor prin adsorbție

Procesul de adsorbție este inclus în studiul IEAGHG (2012) ca posibilă tehnologie de reținere a vaporilor de amine din fluxul gazos. Deși, în prezent nu există vreo referință în literatura de specialitate referitoare la captarea aminei și/sau îndepărtarea produselor de degradare a aminelor, există experiență în aplicarea tehnologiilor pe bază de adsorbție la îndepărtarea compușilor organici volatili, atât polari, cât și nepolari (IEAGHG, 2012).

Principalul avantaj al proceselor pe bază de adsorbție este consumul de energie redus. De asemenea, nu este nevoie de apă sau alte substanțe chimice în timpul procesului. În același timp, costul instalației va depinde, în principal, de nivelul emisiilor prezente în fluxul gazos și de gradul de reținere cerut. Deși este posibil de a reține aproape 99% de amine, amoniac sau alte produse de degradare prin aplicarea adsorbției, de obicei, procesele cu gradul de separare peste 90% devin costisitoare.

3.3.3. Reținerea vaporilor prin răcire și condensare

Vaporii și impuritățile din fluxul gazos pot fi îndepărtate cu ajutorul proceselor pe bază de uscare prin congelare (denumit și liofilizare) sau aplicând separarea criogenică (IEAGHG, 2012).

În procesul de uscare prin congelare, gazul este, de obicei, răcit până la temperaturi de 5-10°C pentru condensarea tuturor vaporilor ale căror temperatura punctului de rouă este peste acest interval. Sistemul de uscare prin congelare cuprinde un pre-răcitor unde are loc schimbul de căldură între gazul cu impurități și gazul purificat care a fost deja răcit într-un condensator. Acest proces, relativ simplu, poate fi eficient aplicat pentru îndepărtarea tuturor produșilor de degradare ale căror punctul de rouă este peste 5°C. De asemenea, o parte din vapori poate fi separată și îndepărtată din proces cu apa condensată.

3.3.4. Demistere pentru reținerea picăturilor de lichid

Picăturile de lichid din fluxul de gaze pot fi îndepărtate cu ajutorul unui separator de picături (sau demister) instalat după sistemul de injectare a soluției. Cu ajutorul demisterelor gradul de separare a picăturilor de lichid poate ajunge la 100% pentru picăturile peste 5 μm (IEAGHG, 2012). Îndepărtarea picăturilor mai mici, submicronice, necesită utilizarea unor fibre speciale în demister unde reținerea picăturilor are loc prin difuzie browniană.

Recent, un separator de picături brownian a fost testat la instalația pilot Maasvlakte de 6 tCO₂/zi (Khakharia et al., 2014b). Separatorul de picături testat a fost instalat după secțiunea de spălare. Măsurătorile au arătat că emisiile de MEA au scăzut aproape dublu, de la aproximativ 460 la 250 mg/Nm³, după procesul de spălare și, utilizând apoi, demisterul brownian a redus aceste emisii până la 1-4 mg/Nm³. Principalul dezavantaj al demisterului brownian este acela că cauzează pierderi mari de presiune ceea ce va duce la creșterea consumului de energie. Khakharia et al. (2014b) estimează o creștere a consumului de energie de 26% până la 52% ceea ce la rândul său va duce la creșterea costurilor.

4. CAPTAREA CO₂ CU MEA

4.1. Combustibili utilizați

În această lucrare, care are ca scop reținerea dioxidului de carbon din fluxul de gaze arse, s-au considerat trei tipuri de cărbune pentru procesul de ardere, și anume, cărbune bituminos, subbituminos și lignit. În tabelul 4.1 sunt prezentate caracteristicile cărbunilor selectați. După cum se poate observa, lignitul, de exemplu, este caracterizat prin a avea cea mai mică putere calorifică (14,8 MJ/kg) dintre combustibilii selectați, ceea ce înseamnă mai mult combustibil introdus pentru a genera aceeași cantitate de energie, și respectiv, debit mai mare al gazelor de ardere. De asemenea, lignitul are cel mai mic conținut de carbon (~40 wt%), dar cantitatea specifică de CO₂ produsă per combustibil introdus este cea mai mare, de 97,9 kg CO₂/GJ_{th}.

Tabelul 4.1. Proprietățile diferitor tipuri de cărbune considerate în această lucrare.

| Tip cărbune | Cărbune bituminos | Cărbune subbituminos | Lignit |
|---|-------------------|----------------------|--------|
| Analiza imediată (wt%, proba inițială) | | | |
| Carbon fix | 44,19 | 35,70 | 27,54 |
| Materii volatile | 34,99 | 30,34 | 26,52 |
| Cenușa | 9,70 | 8,19 | 9,86 |
| Umiditate | 11,12 | 25,77 | 36,08 |
| Analiza elementară (wt%, proba inițială) | | | |
| Carbon | 63,75 | 50,07 | 39,55 |
| Hidrogen | 4,50 | 3,38 | 2,74 |
| Oxigen | 6,88 | 11,14 | 10,51 |
| Azot | 1,25 | 0,71 | 0,63 |
| Clor | 0,29 | 0,01 | |
| Sulf | 2,51 | 0,73 | 0,63 |
| Puterea calorifică inferioară (MJ/kg) | 26,15 | 19,20 | 14,80 |
| Cantitatea CO ₂ specifică (kg/MJ _{th}) | 89,3 | 95,6 | 97,9 |

4.2. Descrierea instalației de ardere

În figura 4.1 este prezentată schema simplificată a centralei pe cărbune considerată în această lucrare. Centrala este prevăzută cu instalații de reținere a substanțelor poluante din gazele de ardere, și anume, pentru reducerea emisiilor de NO_x este utilizată tehnologia de reducere catalitică selectivă (SCR), particulele fine sunt reținute în electrofiltru (ESP), iar emisiile de SO₂ sunt îndepărtate din fluxul de gaze de ardere în instalația de desulfurare (FGD).

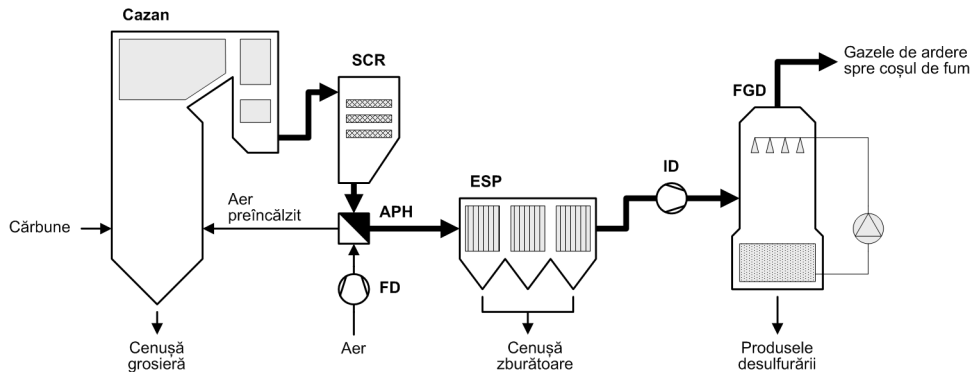


Figura 4.1. Schema simplificată a unei centrale pe cărbune.

În figura 4.2 este prezentată schema ciclului apă-abur al centralei supracritice pe cărbune considerată în această lucrare. Ciclul termic al centralei este format din (i) trei turbine cu abur, de înaltă (TA-ÎP), medie (TA-MP) și joasă presiune (TA-JP), (ii) condensator, (iii) patru preîncălzitoare de joasă presiune (PJP1-4), (iv) degazor, (v) trei preîncălzitoare de înaltă presiune (PÎP1-3), (vi) pompă de condens, și (vii) pompă de alimentare.

Aburul supraîncălzit de la cazan intră în TA-ÎP la presiunea de 242,3 bar și temperatura de 593,3°C. După destindere în TA-ÎP, aburul este re-supraîncălzit până la temperatura de 593,3°C și introdus în TA-MP la presiunea de 45,2 bar. În TA-MP aburul este destins până la presiunea de 9,3 bar și introdus în TA-JP unde este destins până la presiunea din condensator de 0,069 bar. Pentru preîncălzirea apei de alimentare, o cantitate de abur este extrasă din turbine. Temperatura finală a apei de alimentare la intrare în cazan este de ~291°C.

Centrala supracritică pe cărbune, fără captare CO₂, a fost proiectată pentru a genera o putere electrică brută fixă de 580 MW.

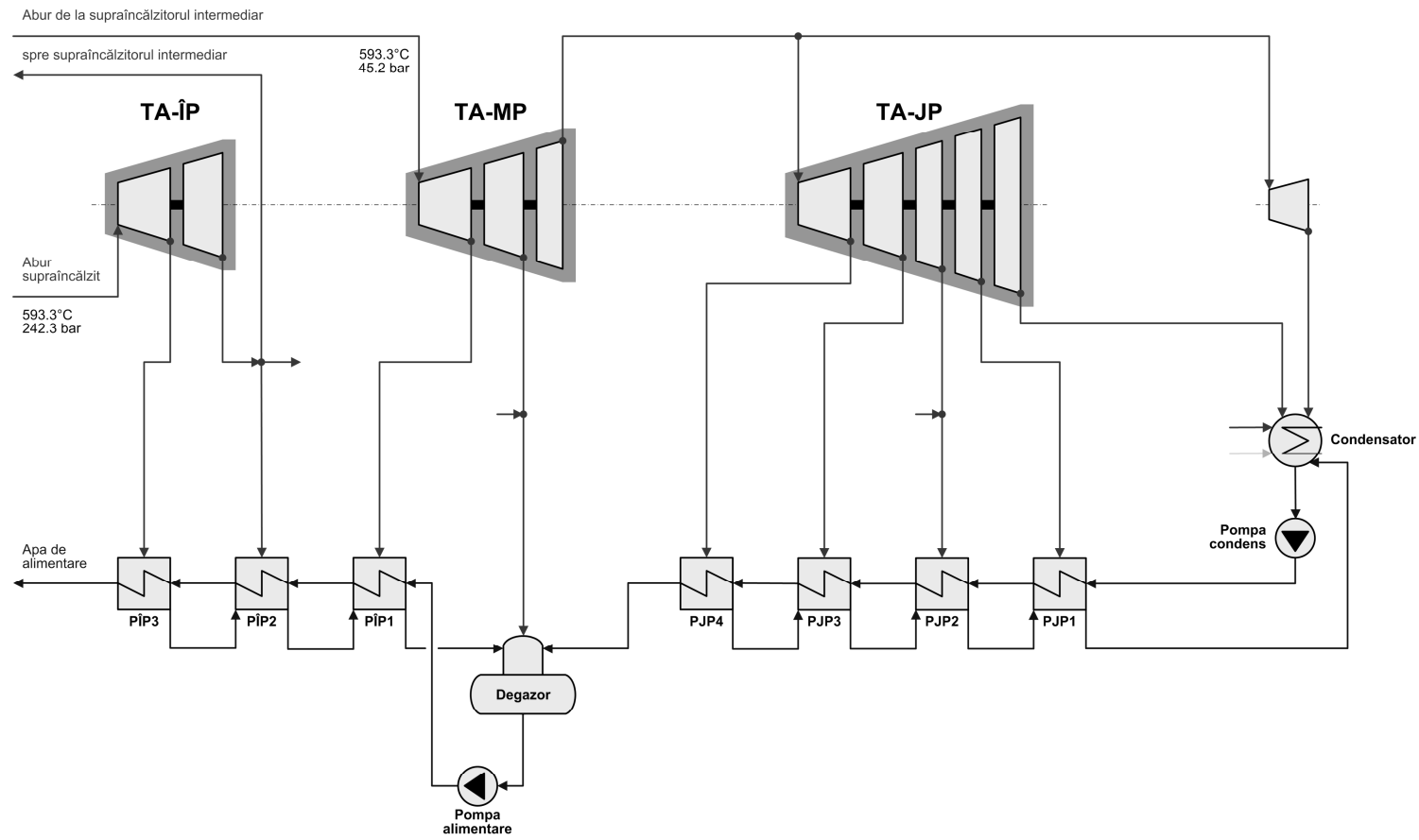


Figura 4.2. Schema ciclului apă-abur a termocentralei pe cărbune.

4.3. Descrierea instalației de captare CO₂ pe baza procesului de absorbție cu MEA

Instalația de captare CO₂ cu MEA este formată din următoarele echipamente principale de proces: coloana de absorbție pentru reținerea CO₂ din fluxul de gaze de ardere, coloana de desorbție pentru eliberarea CO₂ din soluția bogată, coloana de spălare cu apă pentru reținerea vaporilor de amină și a altor substanțe nocive rezultate din reacția cu MEA, coloana de răcire directă a gazelor de ardere, schimbător de căldură pentru transferul de căldură de la soluția săracă la soluția bogată, schimbător de căldură pentru răcirea soluției sărace înainte de intrare în coloana de desorbție.

În figura 4.3 este prezentată schema simplificată a procesului de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA. Gazele de ardere desulfurate înainte de a intra în coloana de absorbție sunt răcite cu apă într-o coloană de răcire cu contact direct. După răcire, gazele sunt introduse în coloana de absorbție unde intră în contact cu soluția săracă de MEA. CO₂-ul din gazele de ardere este absorbit de soluția săracă. Din absorber gazele sunt trimise la coloana de spălare cu apă pentru controlul emisiilor de amine, iar soluția bogată este trecută printr-un schimbător de căldură și introdusă în coloana de desorbție. În desorber, CO₂-ul din soluția bogată este eliberat. Soluția săracă este apoi returnată în coloana de absorbție pentru un nou ciclu.

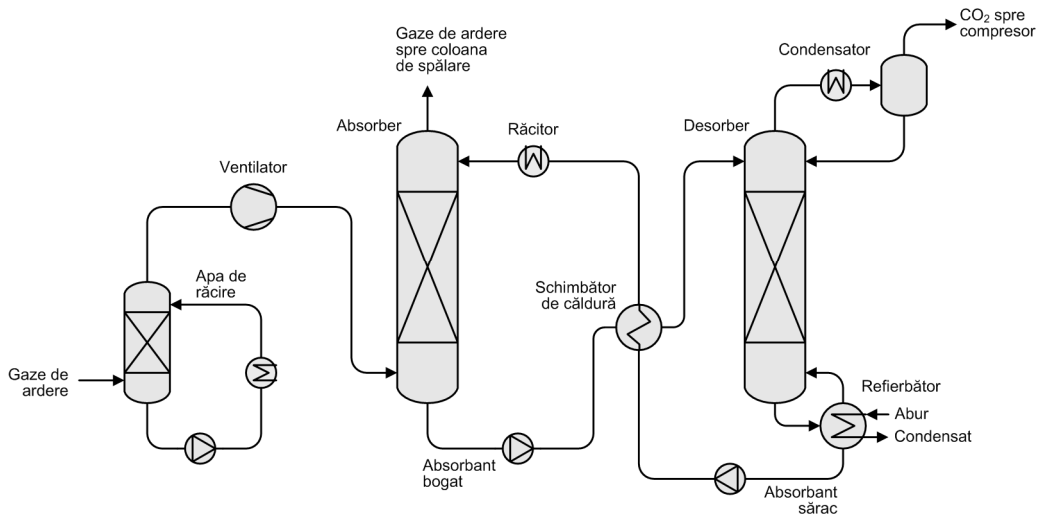


Figura 4.3. Schema procesului de absorbție CO₂ cu MEA.

4.4. Calculul teoretic al procesului de ardere a cărbunelui și produselor de ardere

Reacțiile de ardere completă a componentelor combustibile (i.e., carbon, hidrogen și sulf) din cărbune sunt:



Aceste reacții arată, de exemplu, că la arderea 1 kg de C se produc 3,66 kg de CO₂. Ținând cont că, în compoziția cărbunelui, există doar o anumită cantitate de C, cantitatea de CO₂ produsă va fi mai mică și egală cu 3,66C, în condiții ideale.

Primul pas, în efectuarea calculului teoretic al procesului de ardere a cărbunelui și produselor de ardere, este determinarea cantității de aer necesară arderii. Pentru aceasta se calculează, în primul rând, cantitatea de oxigen necesară pentru arderea completă a cărbunelui, folosind următoarea relație:

$$m_{O_2, aer} = \frac{M_{O_2}}{M_C} C + \frac{1/2 M_{O_2}}{M_{H_2}} H_2 + \frac{M_{O_2}}{M_S} S - O_2, \quad (\text{kg } O_2/\text{kg cărbune}) \quad (4.1)$$

în care M_i este masa molară a componentului combustibil i , iar C, H, S și O sunt componentele combustibilului, reprezentate în fracții masice.

Ținând cont că aerul uscat este format, în principal, din oxigen și azot, cu concentrații masice de 23,2% O₂ și 76,8% N₂, cantitatea de aer necesară pentru arderea completă a cărbunelui este:

$$m_{aer, uscat} = m_{O_2} \left(1 + \frac{N_{2, aer}}{O_{2, aer}} \right), \quad (\text{kg aer uscat/kg cărbune}) \quad (4.2)$$

Aerul atmosferic, de obicei, conține o anumită cantitate de apă. În conformitate cu (Ungureanu et al., 1998) conținutul de umezeală al aerului de 1% (i.e., 0,01 kg/kg aer uscat) poate fi considerat în calculele teoretice. Ținând cont de acest lucru, cantitatea teoretică de aer umed este egală cu:

$$m_{aer, umed} = m_{aer, uscat} (1 + 0.01), \quad (\text{kg aer/kg cărbune}) \quad (4.3)$$

Astfel, cu relațiile de mai sus, se calculează cantitatea teoretică (stoichiometrică) de aer necesară pentru arderea unui kilogram de cărbune. Totuși, în procese reale, pentru a asigura arderea completă a cărbunelui, se va introduce în camera de ardere o cantitate de aer mai mare decât cea teoretică. Cantitatea totală de aer se va obține din:

$$m_{aer, total} = \lambda m_{aer, umed}, \quad (\text{kg aer/kg cărbune}) \quad (4.4)$$

unde λ este coeficientul excesului de aer și poate avea valori cuprinse între 1,1-1,25 (i.e., 10-25%) pentru combustibilii solizi (Ungureanu et al., 1998).

Următorul pas, în calculul teoretic, este determinarea produselor de ardere. Pentru o ardere completă (ideală), gazele de ardere vor conține CO₂, SO₂, H₂O, N₂ și O₂. Cantitatea gazelor produse poate fi determinată cu ajutorul următoarelor relații:

$$m_{CO_2,ga} = \frac{M_{CO_2}}{M_C} C, \text{ (kg CO}_2\text{/kg cărbune)} \quad (4.5)$$

$$m_{SO_2,ga} = \frac{M_{SO_2}}{M_S} S, \text{ (kg SO}_2\text{/kg cărbune)} \quad (4.6)$$

$$m_{H_2O,ga} = \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} H_2 + H_2O + 0.01\lambda m_{aer,uscat}, \text{ (kg H}_2\text{O/kg cărbune)} \quad (4.7)$$

$$m_{N_2,ga} = 0.768\lambda m_{aer,uscat} + N_2, \text{ (kg N}_2\text{/kg cărbune)} \quad (4.8)$$

$$m_{O_2,ga} = 0.232m_{aer,uscat}(\lambda - 1), \text{ (kg O}_2\text{/kg cărbune)} \quad (4.9)$$

unde $m_{i,ga}$ este masa componentului i din gazele de ardere.

Astfel, cu ajutorul relațiilor prezentate mai sus, se pot determina teoretic debitele și compoziția gazelor de ardere, rezultate în urma procesului de ardere a cărbunelui. Acestea, de asemenea, pot fi folosite și pentru oricare alt combustibil solid (e.g., biomasă).

4.5. Modelarea și simularea proceselor în programul Aspen Plus

În această lucrare au fost dezvoltate și analizate cu ajutorul programului de simulare Aspen Plus⁹ modele pentru: (i) procesul de absorbție CO₂ din gazele de ardere cu ajutorul soluției apoase de monoetanolamină; (ii) procesul de ardere a diferitor tipuri de cărbune și purificarea gazelor de ardere înainte de captarea CO₂; (iii) ciclul termic al centralei pe cărbune cu parametri supracritici ai aburului viu; și (iv) procesul de comprimare CO₂.

4.5.1. Modelarea procesului de ardere

Pentru modelarea instalației de ardere și sistemului de control al poluanților au fost folosite următoarele blocuri de operare: "RYield" pentru descompunerea combustibilului în elemente; "Rgibbs" pentru simularea procesului de ardere; "Heater" pentru procesele de schimb de căldură; "SSplit" și "Sep" pentru controlul poluanților. În figura 4.4 este prezentat modelul de ardere și control al poluanților

⁹ Advanced System for Process Engineering.

construit în Aspen Plus, iar în tabelul 4.2 sunt prezentați parametrii de control al procesului/produselor de ardere.

Tabelul 4.2. Parametri de control al procesului/produselor de ardere.

| Parametru | Valoare |
|---|---------|
| Concentrația O ₂ după preîncălzitorul de aer (fracții molare): | |
| - arderea cărbunelui bituminos | 0,0247 |
| - arderea cărbunelui subbituminos | 0,0239 |
| - arderea lignitului | 0,0231 |
| Temperatura gazelor de ardere după preîncălzitorul de aer (°C): | |
| - arderea cărbunelui bituminos | 169 |
| - arderea cărbunelui subbituminos | 143 |
| - arderea lignitului | 143 |
| Infiltrări de aer în fluxul de gaze de ardere în preîncălzitorul de aer (%) | 5,5 |
| Cenușă grosieră/zburătoare (%) | 20/80 |

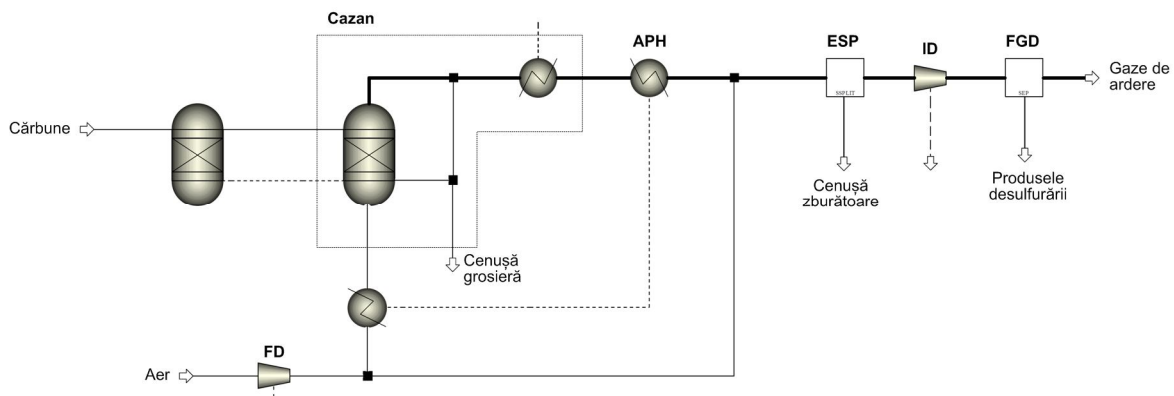


Figura 4.4. Modelul Aspen pentru arderea cărbunelui și epurarea gazelor de ardere înainte de procesul de captarea CO₂.

Următoarea relație a fost folosită pentru determinarea coeficientului de exces de aer din compoziția gazelor de ardere:

$$\lambda = \frac{O_{2,ga} - 0.5CO_{ga}}{\frac{O_{2,aer}}{N_{2,aer}} \cdot N_{2,ga} - (O_{2,ga} - 0.5CO_{ga})} \quad (4.10)$$

În tabelul 4.3 sunt prezentate rezultatele obținute prin simulare pentru procesul de ardere a cărbunelui bituminos și comparate cu datele din literatură de referință. De asemenea, sunt prezentate rezultatele calculului teoretic. După cum se poate observa, rezultatele simulării sunt în acord cu cele prezentate în (NETL, 2010).

Tabelul 4.3. Validarea rezultatelor simulării pentru fluxul de gaze arse rezultate din arderea cărbunelui bituminos.

| | Studiu de referință ⁽¹⁾ (NETL, 2010) | Studiu prezent ⁽²⁾ | |
|-----------------------------|---|----------------------------------|-----------------|
| | | Rezultatele simulării Aspen Plus | Calcul teoretic |
| Temperatura (°C) | 169 | 169 | |
| Presiune (bar) | 1,0 | 1,013 | |
| Debit (kg/s) | 562,85 | 565,41 | 565,33 |
| O ₂ | 14,96 | 15,02 | 14,99 |
| N ₂ | 388,26 | 389,94 | 389,88 |
| H ₂ O | 29,66 | 29,80 | 29,81 |
| CO ₂ | 120,76 | 121,30 | 121,30 |
| Cl ₂ | - | 0,15 | 0,15 |
| SO ₂ | 2,55 | 2,60 | 2,60 |
| Ar | 6,58 | 6,61 | 6,60 |
| Compoziție (fracții molare) | | | |
| O ₂ | 0,0247 | 0,0247 | 0,0247 |
| N ₂ | 0,7324 | 0,7323 | 0,7323 |
| H ₂ O | 0,0870 | 0,0870 | 0,0871 |
| CO ₂ | 0,1450 | 0,1450 | 0,1450 |
| Cl ₂ | - | 0,0001 | 0,0001 |
| SO ₂ | 0,0021 | 0,0021 | 0,0021 |
| Ar | 0,0087 | 0,0087 | 0,0087 |

⁽¹⁾ Cazul 11, fluxul 10 din (NETL, 2010), după preîncălzitorul de aer.

⁽²⁾ Condițiile de lucru au fost conform (NETL, 2010). Pentru calculul teoretic cantitatea de combustibil introdusă a fost egală cu cea rezultată din simulări. De asemenea, s-a ținut cont de infiltrările de aer în fluxul de gaze arse din preîncălzitorul de aer.

În tabelul 4.4 sunt prezentate rezultatele simulărilor pentru debitul și concentrația gazelor de ardere rezultate în urma arderii cărbunelui bituminos, subbituminos și lignitului. Rezultatele prezentate sunt pentru fluxul de gaze de ardere la ieșire din preîncălzitorul de aer. După cum se observă, arderea lignitului în centrală cu o putere fixă de 580 MW va produce cea mai mare cantitate de gaze de ardere urmată de centrală pe cărbune subbituminos și apoi de cea pe cărbune bituminos. Această cantitate de gaze produse va influența direct performanțele procesului de absorbție CO₂ cu MEA.

Tabelul 4.4. Debitul și concentrația gazelor de ardere.

| Tip cărbune | Cărbune bituminos | Cărbune subbituminos | Lignit |
|-----------------------------|-------------------|----------------------|--------|
| Debit (kg/s) | 565,41 | 600,16 | 647,65 |
| Compoziție (fracții molare) | | | |
| O ₂ | 0,0247 | 0,0238 | 0,0230 |
| N ₂ | 0,7323 | 0,7024 | 0,6734 |
| H ₂ O | 0,0870 | 0,1180 | 0,1530 |
| CO ₂ | 0,1450 | 0,1466 | 0,1417 |
| Cl ₂ | 0,0001 | | |
| SO ₂ | 0,0021 | 0,0008 | 0,0008 |
| Ar | 0,0087 | 0,0083 | 0,0080 |

4.5.2. Modelarea ciclului apă-abur al centralei

Modelul creat în Aspen Plus pentru ciclul apă-abur al centralei a fost construit cu ajutorul următoarelor blocuri de operare: "Compr" pentru modelarea turbinelor cu abur. Pentru că biblioteca programului nu conține un bloc special pentru reprezentarea turbinei cu abur cu prize, aceasta a fost modelată cu o serie de blocuri de operare "Compr"; "Heater" utilizat pentru procese de schimb de căldură. Modelul creat este prezentat în figura 4.5. Parametrii de lucru sunt prezentați în tabelul 4.5.

Tabelul 4.5. Parametri de lucru pentru ciclul apă-abur al centralei pe cărbune.

| Parametru | Valoare |
|--|----------------|
| Presiunea aburului viu (bar) | 242,3 |
| Temperatura aburului viu (°C) | 593,3 |
| Presiunea aburului supraîncălzit intermediar (bar) | 45,2 |
| Temperatura aburului supraîncălzit intermediar (°C) | 593,3 |
| Temperatura apei de alimentare (°C) | 291,3 |
| Presiunea din condensator (bar) | 0,069 |
| Temperatura apei de răcire (°C) | 16 |
| Eficiența izentropică a turbinelor cu abur, ÎP/MP/JP (-) | 0,83/0,88/0,93 |
| Eficiența mecanică a turbinelor cu abur (-) | 0,99 |
| Eficiența generatorului electric (-) | 0,985 |

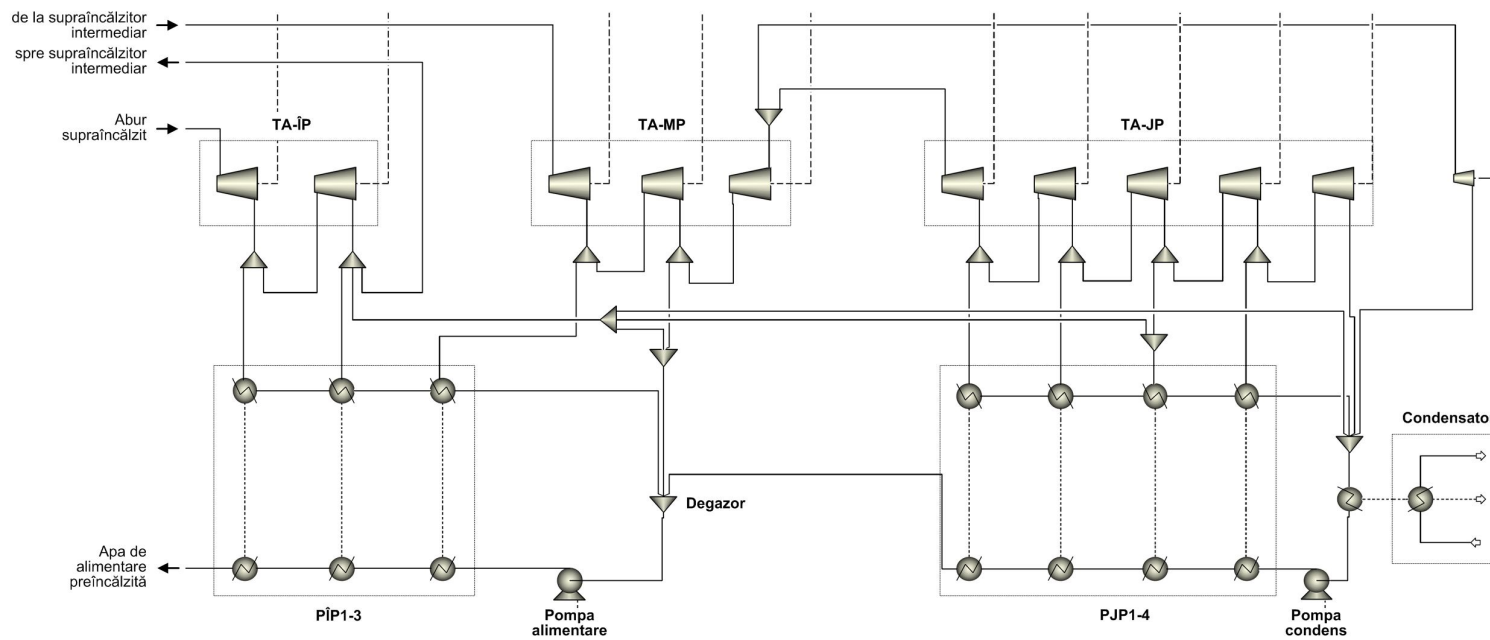


Figura 4.5. Schema ciclului apă-abur construită în Aspen pentru termocentrala supra-critică pe cărbune.

În figura 4.6 sunt validate rezultatele obținute prin simulare a ciclului apă-abur al centralei, iar în tabelul 4.6 sunt comparate rezultatele modelării cu cele din literatura de referință pentru cazul pe cărbune bituminos. După cum se poate observa rezultatele simulării sunt în acord cu datele din literatura de referință.

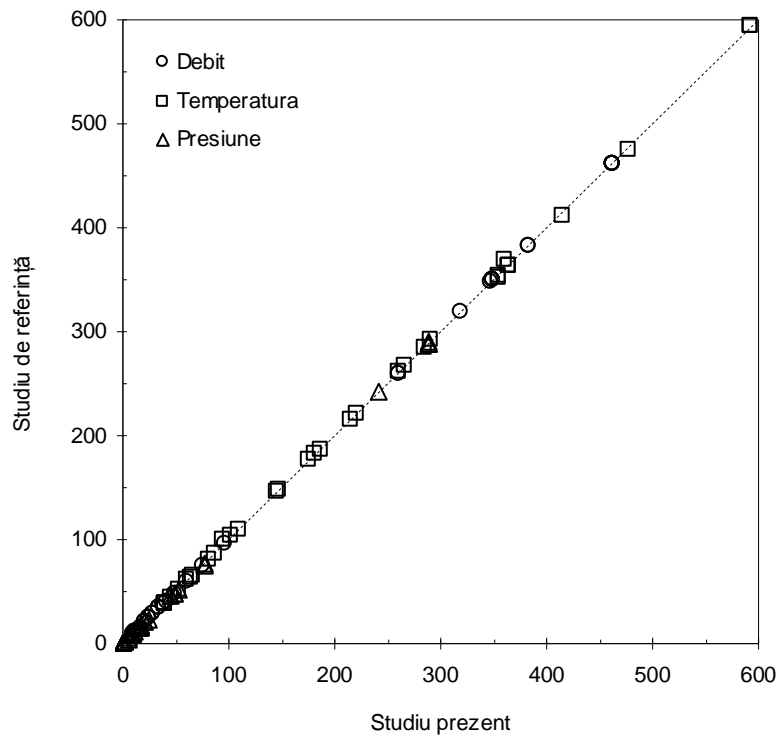


Figura 4.6. Validarea rezultatelor simulării pentru ciclul apă-abur al termocentralei.

Tabelul 4.6. Compararea rezultatelor pe cărbune bituminos.

| | Studiu de referință ⁽¹⁾ (NETL, 2010) | Rezultatele simulării Aspen Plus |
|---------------------------------------|--|-------------------------------------|
| Debit cărbune (kg/s) | 51,60 | 51,83 |
| Debit aer în cazan (kg/s) | 488,35 | 490,09 |
| Debit gaze de ardere (kg/s) | 562,85 | 565,41 |
| Debit CO ₂ (kg/s) | 120,76 | 121,30 |
| Abur supraîncălzit (°C/bar/kg/s) | 593,3/242,3/462,3 | |
| Abur re-supraîncălzit (°C/bar/kg/s) | 593,3/45,2/383,2 | |
| Apa de alimentare (°C/bar/kg/s) | 291,4/288,5/462,3 | |
| Căldură introdusă (MWth LHV) | 1349,38 | 1355,31 |
| Puterea electrică brută produsă (MWe) | 580,40 | 580,04 |
| Puterea electrică netă produsă (MWe) | 40,76 | 40,56 |

⁽¹⁾ Cazul 11 din (NETL, 2010).

Rezultatele simulărilor pentru centralele pe cărbune fără captare CO₂ sunt prezentate în figura 4.7. Comparând eficiența netă a centralelor, se poate observa că centrală pe cărbune bituminos este cea mai performantă, având eficiență netă de 40,6%, urmată de centrală pe arderea cărbunelui subbituminos și apoi de cea pe lignit. De asemenea, se poate observa că cantitatea specifică de combustibil consumată și emisiile specifice de CO₂ sunt cele mai mici în cazul centralei pe cărbune bituminos. Cantitatea de combustibil consumată în centrala pe lignit este aproape dublă față de cea pe cărbune bituminos iar cantitatea produsă de emisii de CO₂ este cu ~16% mai mare.

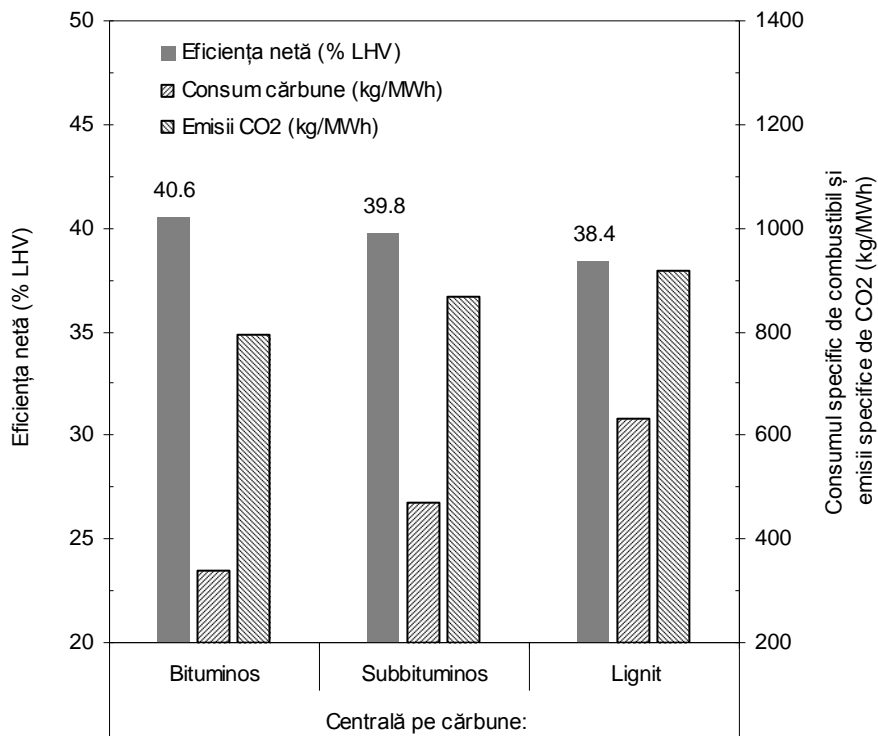
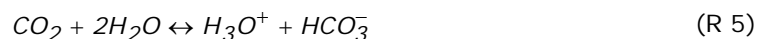
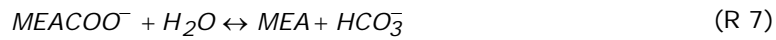
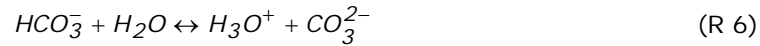


Figura 4.7. Rezultatele simulării pentru eficiență, consum de combustibil și emisii de CO₂ de la termocentralele pe cărbune fără captare CO₂.

4.5.3. Modelarea procesului de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA

Reacțiile de echilibru care au loc în timpul procesului de absorbție-desorbție implementate în model sunt:





Constantele de echilibru pentru reacțiile de mai sus sunt calculate cu următoarea relație:

$$\ln(K_{ech}) = A + B/T + C \ln(T) + DT \quad (4.11)$$

unde valorile coeficienților A, B, C și D sunt date în Tabelul 4.7.

Tabelul 4.7. Coeficienții A,B,C și D din relația (4.11) pentru determinarea constantelor de echilibru.

| Reacția R# | A | B | C | D |
|------------|-----------|-----------|----------|-------------|
| 4 | -3,038325 | -7008,357 | 0 | -0,00313489 |
| 5 | 231,465 | -12092,1 | -36,7816 | 0 |
| 6 | 216,049 | -12431,7 | -35,4819 | 0 |
| 7 | -0,52135 | -2545,53 | 0 | 0 |
| 8 | 132,899 | -13445,9 | -22,4773 | 0 |

Gradul de încărcare al soluției (mol CO₂/mol MEA) a fost calculat cu ajutorul relației:

$$\text{Grad de incarcare} = \frac{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{MEACOO}^-]}{[\text{MEA}] + [\text{MEA}^+] + [\text{MEACOO}^-]} \quad (4.12)$$

unde [...] sunt speciile molare.

Modelul pentru sistemul de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA a fost construit în programul Aspen Plus cu ajutorul următoarelor blocuri de operare: "RadFrac" pentru modelarea coloanelor de absorbție și desorbție; "Flash2" a fost utilizat pentru procesele de separare gaz-lichid; "Heater" pentru procesele de schimb de căldură; "Pump" pentru modelarea pompelor de lichid; și "Compr" pentru ventilatorul de gaze. Schema procesului de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA construită în Aspen Plus este prezentată în figura 4.8.

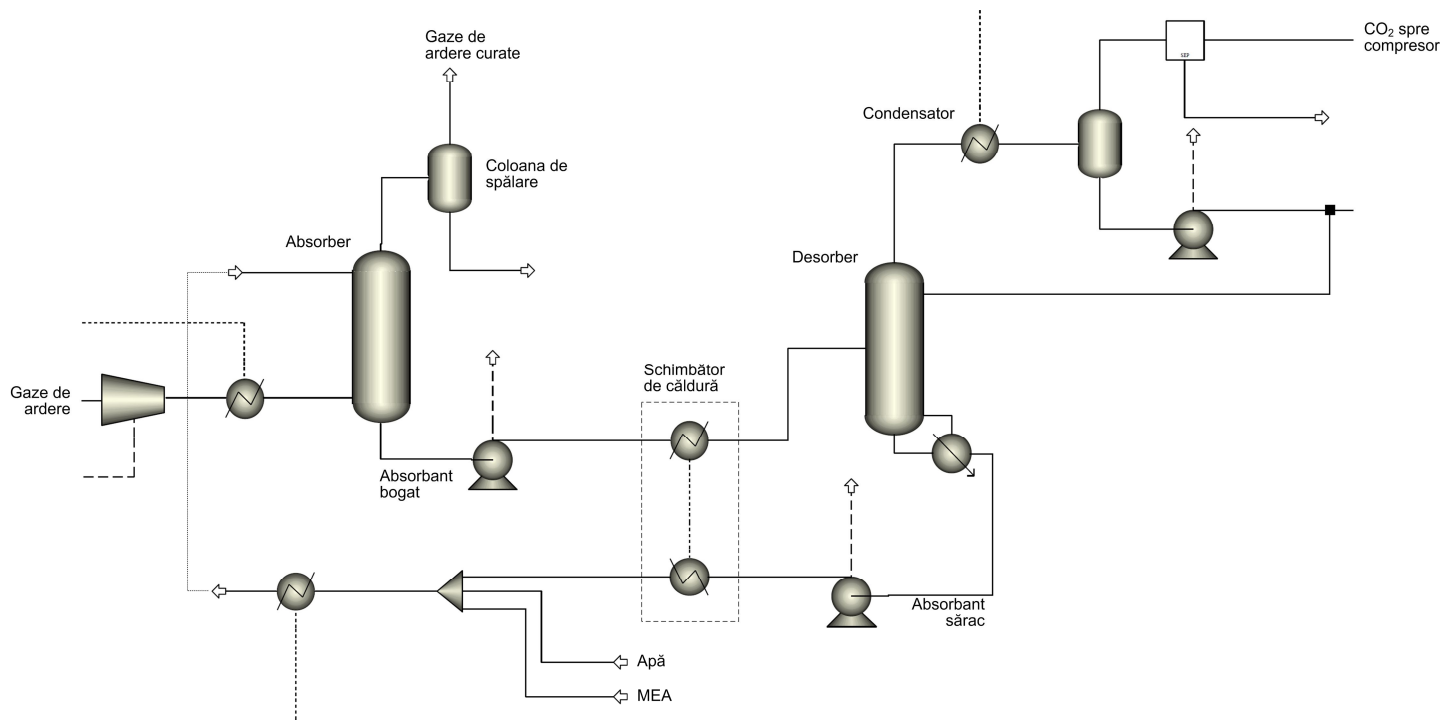


Figura 4.8. Schema procesului de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA construită în Aspen.

Parametrii de lucru pentru sistemul de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA sunt prezentați în tabelul 4.8.

Tabelul 4.8. Principalii parametri de lucru pentru sistemul de absorbției-desorbției CO₂ cu MEA.

| Parametru | Valoare |
|--|---------|
| Concentrația MEA (wt%) | 30 |
| Rata de absorbție CO ₂ (%) | 90 |
| Temperatura solventului sărac la intrare în absorber (°C) | 40 |
| Temperatura gazelor de ardere la intrare în absorber (°C) | 40 |
| Diferență de temperatură minimă din schimbătorul de căldură dintre soluția săracă și soluția bogată (°C) | 5 |
| Diferența de temperatură din rețierbător (°C) | 10 |
| Presiunea de lucru din absorber (bar) | 1,0 |
| Presiunea de lucru din desorber (bar) | 1,7 |
| Pierdere de presiune în absorber (bar) | 0,14 |
| Pierdere de presiune în desorber (bar) | 0,20 |
| Pierdere de presiune în schimbător (bar) | 0,20 |

În tabelul 4.10 sunt prezentate rezultatele validării procesului de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA cu datele din raportul NETL (2002). Fiecare coloană a fost modelată aparte, cu fluxurile de intrare egale cu cele din raport. După cum se poate observa, rezultatele obținute pentru fluxurile de ieșire sunt în acord cu cele prezentate în (NETL, 2002).

4.5.4. Modelarea procesului de comprimare CO₂

În dezvoltarea modelului pentru comprimarea CO₂ au fost folosite următoarele blocuri de operare: "Compr" pentru comprimarea fluxului gazos; "Heater" pentru răcirea fluxului, și "Flash2" pentru reținerea de lichid. În figura 4.9 este prezentată schema instalației de comprimare CO₂ construită în Aspen Plus.

Instalația de comprimare CO₂ este formată din 7 trepte. Fluxul gazos este răcit între trepte până la 30°C. Produsul de CO₂ este comprimat până la presiunea finală de 110. Parametrii de lucru setați în program pentru procesul de comprimare CO₂ sunt prezentați în tabelul 4.9.

Tabelul 4.9. Parametri de lucru pentru instalația de comprimare CO₂.

| Parametru | Valoare |
|--|---------|
| Presiunea finală a produsului comprimat (bar) | 110 |
| Numărul treptelor (-) | 7 |
| Raportul de comprimare, treaptă (-) | 1,81 |
| Răcirea intermediară (°C) | 30 |
| Eficiența izentropică (-) | 0,80 |
| Eficiența mecanică (-) | 0,95 |
| Pierdere de presiune în răcitoare intermediare (%) | 2 |

Rezultatele modelării și simulării procesului de comprimare CO₂ au arătat că consumul specific de energie electrică este de 85,1 kWh/t CO₂ captat. Această valoare este în acord cu datele raportate și în alte studii, de exemplu în raportul CAESAR (2011) este indicat un consum de 85,6 kWh/t CO₂ captat, iar în lucrarea Liu et al. (2015) a fost calculat un consum de 84,8 kWh/t CO₂ captat.

Tabelul 4.10. Validarea rezultatelor simulării pentru modelul de captare CO₂ pe bază de MEA cu datele din (NETL, 2002).

| | Gazele de ardere la ieșire din coloana de spălare | | Solventul bogat la ieșire din coloana de absorbție | | Solventul sărac la ieșire din coloane de desorbție | | CO ₂ la ieșire din coloana de desorbție | |
|-------------------------------|---|----------------|--|----------------|--|----------------|--|----------------|
| | NETL (291 ⁽¹⁾) | Aspen simulare | NETL (210) | Aspen simulare | NETL (218) | Aspen simulare | NETL (215) | Aspen simulare |
| Temperatura (°C) | 42,2 | 42,2 | 50,4 | 50,0 | 115,3 | 116,0 | 93,9 | 94,2 |
| Presiune (bar) | 1,00 | 1,00 | 1,14 | 1,14 | 1,98 | 1,98 | 1,77 | 1,77 |
| Debit (kg/s) | 9,21 | 9,26 | 54,70 | 53,71 | 52,82 | 52,67 | 2,29 | 2,12 |
| Fracție masică | | | | | | | | |
| H ₂ O | 0,052 | 0,054 | 0,798 | 0,799 | 0,826 | 0,828 | 0,242 | 0,248 |
| MEA | 2 ppb | 28 ppb | 0,019 | 0,020 | 0,100 | 0,092 | 213 ppm | 279 ppm |
| CO ₂ | 0,074 | 0,075 | 92 ppm | 95 ppm | 147 ppm | 172 ppm | 0,734 | 0,726 |
| HCO ₃ ⁻ | | | 0,011 | 0,012 | 0,004 | 0,003 | | |
| MEACOO ⁻ | | | 0,096 | 0,097 | 0,039 | 0,046 | | |
| MEA ⁺ | | | 0,070 | 0,071 | 0,027 | 0,031 | | |
| CO ₃ ⁻² | | | 312 ppm | 485 ppm | 15 ppm | 46 ppm | | |
| OH ⁻ | | | 371 ppb | 449 ppb | 1 ppm | 3 ppm | | |
| O ₂ | 0,041 | 0,041 | 113 ppm | 89 ppm | | | 0,003 | 0,003 |
| N ₂ | 0,832 | 0,830 | 881 ppm | 690 ppm | | | 0,021 | 0,023 |
| Ar | 126 ppm | 125 ppm | 366 ppb | 286 ppb | | | 9 ppm | 9 ppm |
| CO | 199 ppm | 199 ppm | 242 ppb | 190 ppb | | | 6 ppm | 6 ppm |

⁽¹⁾ Numărul fluxului din studiul original.

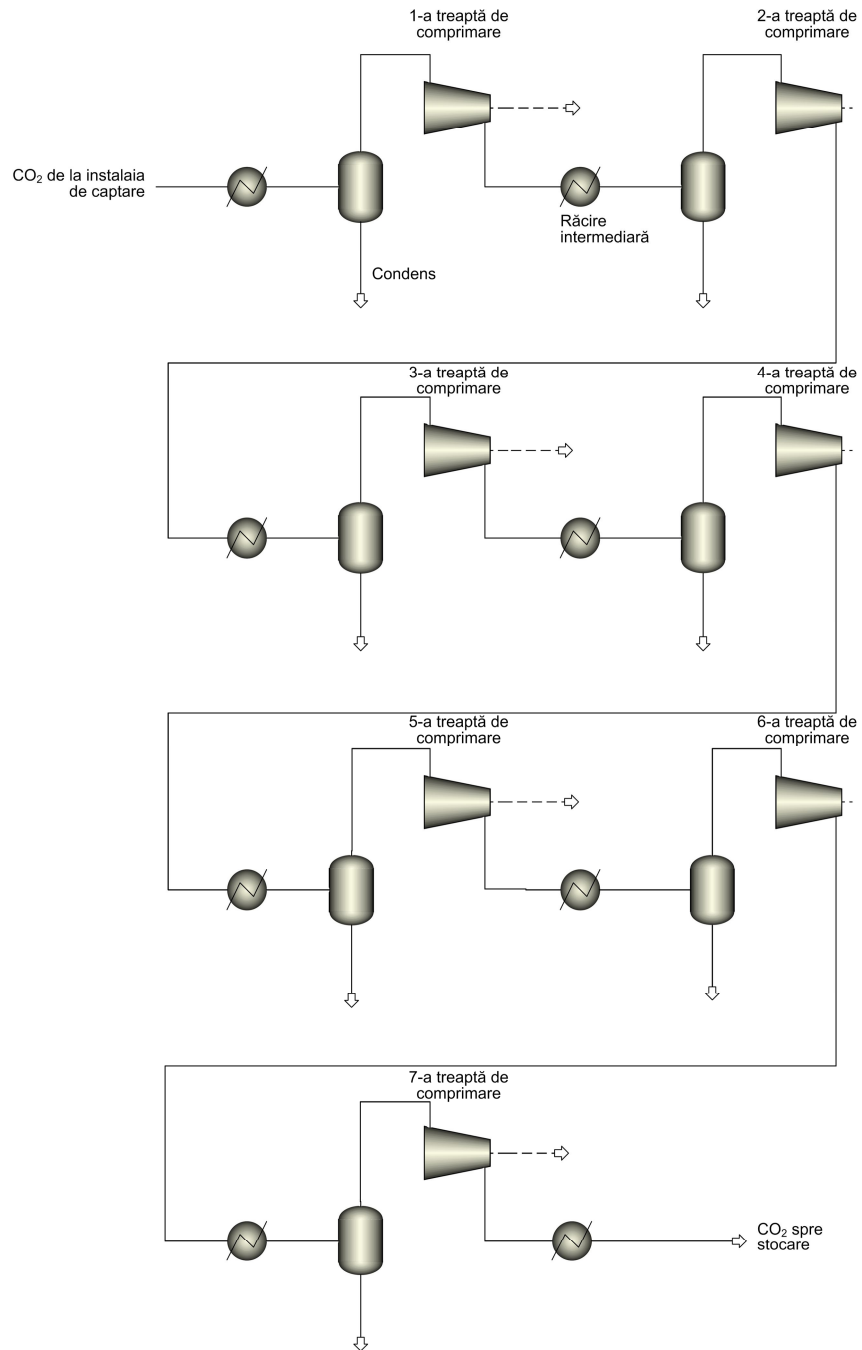


Figura 4.9. Schema instalației de comprimare CO₂ construită în Aspen Plus.

4.6. Indicatori de performanță

Performanțele centralelor pe cărbune cu și fără tehnologia post-combustie de captare CO₂ au fost comparate utilizând următorii indicatori de performanță:

Eficiența electrică netă a centralei:

$$\eta_{netă} = \left(\frac{P_{el,netă}}{m_{comb} \cdot LHV} \right) \times 100, (\%) \quad (4.13)$$

Penalitatea energetică exprimată în puncte procentuale:

$$\Delta\eta = \eta_{netă,ref} - \eta_{netă,CCS}, (\%pt) \quad (4.14)$$

Penalitatea energetică exprimată în procente relative:

$$PE = \left(1 - \frac{\eta_{netă,CCS}}{\eta_{netă,ref}} \right) \times 100, (\%) \quad (4.15)$$

Consum specific de combustibil:

$$C_{comb} = \frac{m_{comb} \cdot 3600}{P_{el,netă}}, (\text{kg/MWh}) \quad (4.16)$$

Emisii specifice de CO₂:

$$E_{CO_2} = \frac{m_{CO_2} \cdot 3600}{P_{el,netă}}, (\text{kg/MWh}) \quad (4.17)$$

Emisii de CO₂ evitate:

$$CO_2 \text{ evitat} = \left(1 - \frac{E_{CO_2,CCS}}{E_{CO_2,ref}} \right) \times 100, (\%) \quad (4.18)$$

unde $P_{el,netă}$ este puterea electrică netă produsă (MWe), $\eta_{netă,ref}$ este eficiența netă a centralei de referință, fără captare CO₂ (%), $\eta_{netă,CCS}$ este eficiența netă a centralei cu captare CO₂ (%), m_{comb} este consumul de combustibil (kg/s), LHV este puterea calorică inferioară a combustibilului (MJ/kg), m_{CO_2} este debitul emisiilor de CO₂ eliberate în atmosferă (kg/s).

5. REZULTATE ȘI INTERPRETĂRI

5.1. Efectul gradului de încărcare al absorbantului

Pentru a determina cantitatea minimă de energie necesară regenerării MEA a fost variat gradul de încărcare al absorbantului sărac circulat în sistemul de absorbție-desorbție CO₂. Gradul de încărcare al absorbantului este definit ca raportul molar dintre CO₂ și amină și calculat cu relația (4.11). Rata de absorbție CO₂ realizată în absorber a fost fixată la 90%. Temperaturile fluxurilor de intrare în absorber au fost de 40°C. Presiunea de lucru în desorber a fost de 1.7 bar.

După cum se observă din figura 5.1, consumul de energie (MJ/kg CO₂ captat) este mare pentru grade de încărcare mici ale absorbantului sărac (<0,2 mol CO₂/mol MEA). Acest lucru se datorează concentrației scăzute de CO₂ în absorbant, cerute după procesul de desorbție care duce la un consum mare de energie pentru strippingul CO₂ din absorbantul bogat. Cu creșterea gradului de încărcare, mai puțin CO₂ este stripat din absorbantul bogat și, prin urmare, consumul de energie scade. În același timp, capacitatea de absorbție a absorbantului¹⁰ scade ceea ce duce la debite de soluție mai mari pentru a reține aceeași cantitate de CO₂. Pentru grade de încărcare mai mari de 0.25 mol CO₂/mol MEA se observă o ușoară creștere a consumului de energie datorată, în principal, creșterii semnificative a debitului de absorbant circulat în sistem și necesarului de energie pentru a o încălzi.

Rezultatele modelării au arătat că pentru o soluție cu concentrație de 30 wt% MEA și grad de încărcare de 0,25 mol CO₂/mol MEA se obține cel mai mic consum de energie, 3,45 MJ/kg CO₂ captat, iar debitul soluției necesar absorbției 90% CO₂ din gazele de ardere este de 19,5 kg/kg CO₂ captat. Aceste valori se situează în intervalul raportat și în alte studii referitoare la absorbția CO₂ cu MEA (Abu-Zahra et al., 2007; CAESAR, 2011; Agbonghae et al., 2014; Liu et al., 2015). De exemplu, în cadrul proiectului CAESAR¹¹ au fost raportați următorii parametrii specifici de performanță pentru sistemul de captare CO₂ pe bază de MEA (CAESAR, 2011): grad de încărcare al absorbantului sărac de 0,27 mol CO₂/mol MEA; consum de energie termică de 3,73 MJ/kg CO₂ captat; și necesarul de soluție de absorbție de ~23 kg/kg CO₂ captat.

¹⁰ Capacitatea maximă de absorbție CO₂ în MEA este de 0,5 mol CO₂/mol MEA.

¹¹ Carbon-free electricity by sorption enhanced water gas shift: advanced materials, reactor and process design.

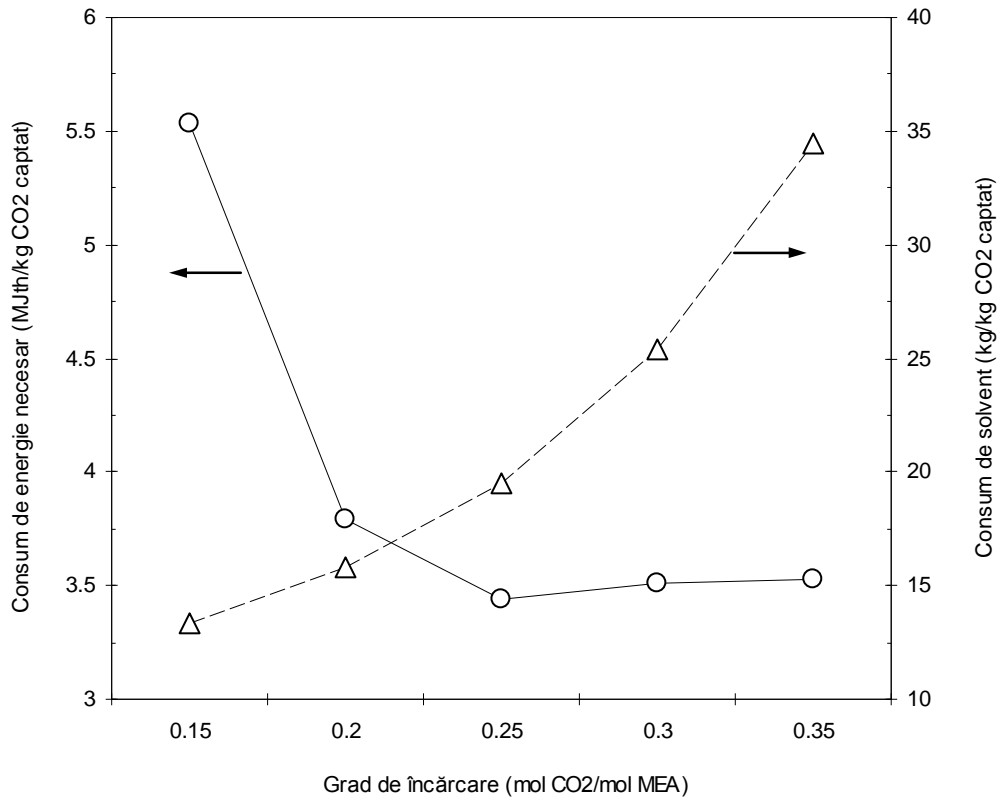


Figura 5.1. Efectul gradului de încărcare al absorbantului sărac asupra consumului de energie în reținer și necesarului de solvent pentru absorbția 90% CO₂.

În figura 5.2 sunt prezentate rezultatele pentru consumul de energie termică necesar în reținer și necesarul de soluție de absorbție pentru reținerea 90% CO₂ din gazele de ardere provenite din arderea a trei tipuri de cărbune, și anume din arderea cărbunelui bituminos, subbituminos și lignit. După cum a fost menționat mai devreme, cantitatea specifică de CO₂ din cărbune diferă. Pentru cărbune bituminos cantitatea specifică de CO₂ este de 89,3 kg CO₂/MJ_{th}, pentru cel subbituminos de 95,6 kg CO₂/MJ_{th} și pentru lignit este de 97,9 kg CO₂/MJ_{th}. Astfel, în urma procesului de ardere a lignitului se va produce cea mai mare cantitate de CO₂ per MJ_{th}.

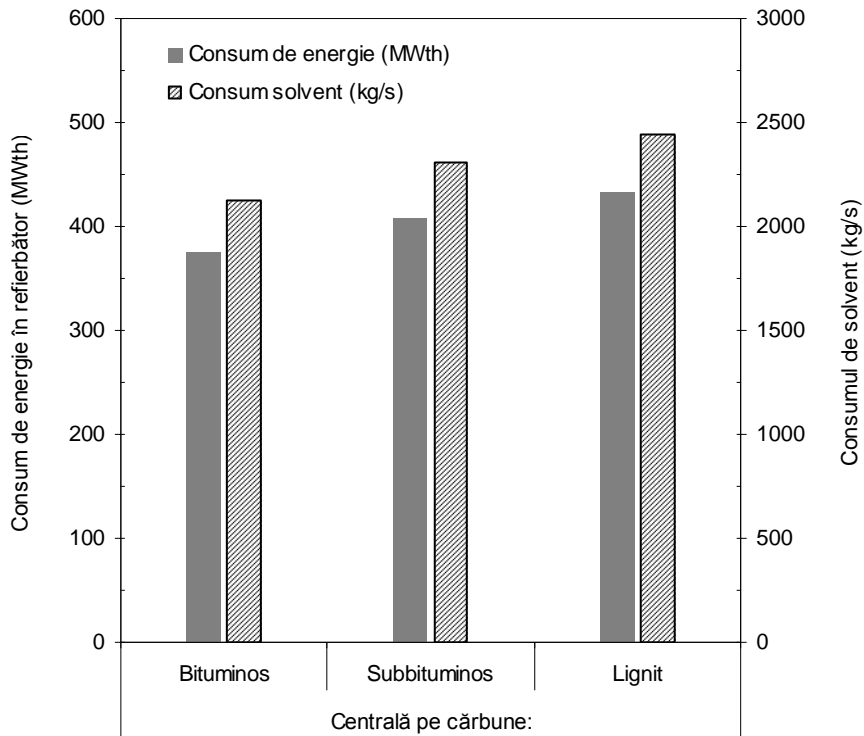


Figura 5.2. Consumul de energie și solvent pentru absorbția 90% CO₂ din gazele de ardere provenite din arderea diferitor tipuri de cărbune.

După cum se vede din figură, pentru cazul de absorbție CO₂ din gazele de ardere, rezultate din utilizarea lignitului, consumul de energie crește cu 15,4% și 6% față de cazurile pe arderea cărbunelui bituminos și, respectiv, subbituminos. Această creștere va avea un impact direct, prin extragerea cantităților mai mari de abur, asupra performanțelor energetice a centralei. De asemenea, odată cu creșterea debitului de gaz, tratat în absorber, consumul de soluție necesar absorbției 90% de CO₂ crește până la aproape de 2500 kg/s, i.e., 14,6% și 5,6% mai mult față de cazurile pe cărbune bituminos și, respectiv, subbituminos.

Pe lângă consumurile prezentate în figura 5.2, în procesul de captare și comprimare CO₂ se consumă cantități semnificative de (i) energie electrică, pentru funcționarea diferitor echipament de proces (e.g., ventilator de gaze, compresor CO₂, pompe), precum și, (ii) apă de răcire necesară răcirii fluxurilor de gaze și lichid din proces (e.g., răcirea intermediară a CO₂ din compresor). Astfel, instalația de captare CO₂ va avea următoarele consumuri de energie electrică și apă de răcire: 47,3 MW și ~7700 kg/s pentru cazul pe cărbune bituminos, 51,3 MW și ~9200 kg/s pentru cel subbituminos și aproape 55 MW și ~10700 kg/s pentru lignit. Din totalul de energie electrică consumată aproape 70% sunt utilizați la comprimarea CO₂ până la 110 bar, iar ~25% sunt consumați de ventilatorul de gaze pentru a acoperi pierderile de presiune din coloana de absorbție.

5.2. Efectul ratei de absorbție CO₂

În figura 5.3 se prezintă efectul gradului de absorbției CO₂ asupra consumului de energie termică în reținerător și necesarului de solvent în absorber. Rezultatele prezentate au fost obținute pentru absorbția CO₂ din gazele de ardere rezultate din arderea cărbunelui bituminos. Temperatura gazelor de ardere și solventului la intrare în absorber a fost de 40°C. Diferența minimă de temperatură în schimbătorul de căldură dintre soluția săracă și cea bogată a fost de 5°C.

După cum se poate vedea, cu reducerea gradului de absorbție CO₂ din gazele de ardere atât consumul de energie termică, cât și necesarul de solvent scad. Pentru un grad de absorbție CO₂ de 50%, consumul de energie termică scade cu 46,6%, iar necesarul de soluție de absorbție cu 47,4%. De asemenea, consumul total de energie electrică și necesarul de apă de răcire vor scădea.

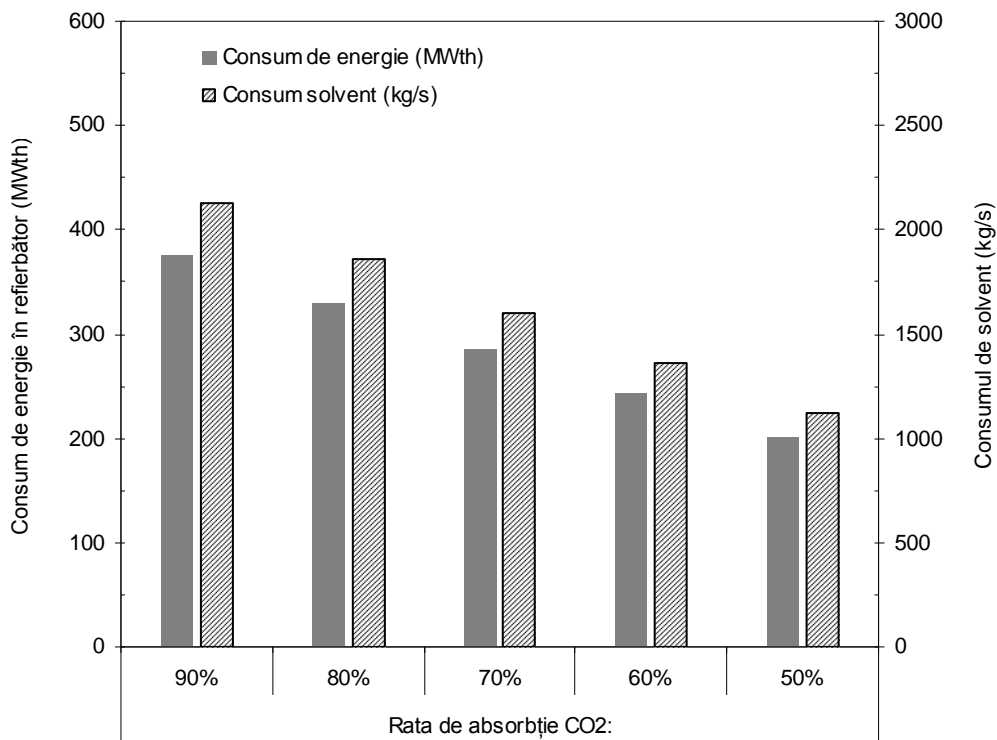


Figura 5.3. Efectul ratei de absorbție asupra consumului de energie termică și necesarului soluției de absorbție.

5.3. Efectul concentrației MEA

În figura 5.4 se prezintă efectul concentrației MEA în soluție asupra (i) consumului de energie termică în reținerător, (ii) necesarului de soluție de absorbție și (iii) necesarului de apă de răcire. Pentru acest caz gradul de absorbție CO_2 a fost de 90%, temperaturile fluxurilor de intrare în absorber au fost de 40°C , diferența minimă de temperatură în schimbătorul de căldură dintre soluția săracă și cea bogată a fost de 5°C și presiunea de lucru din desorber a fost de 1,7 bar.

Rezultatele simulării arată că creșterea concentrației MEA în soluție duce la scăderea consumului de energie termică, necesarului de absorbant și necesarului de apă de răcire. Consumul de energie termică scade cu aproape 10% cu creșterea concentrației MEA de la 30 wt% la 40 wt%. În același timp, necesarul de absorbant și cel de apă de răcire se reduc cu 17%. Cu toate acestea, deși este avantajos utilizarea unei soluții concentrate aceasta va duce la (i) intensificarea coroziunii, (ii) emisii de amină mai mari și (iii) temperaturi din reținerător mai mari ceea ce la rândul său va duce la accelerarea procesului de degradare termică a aminei.

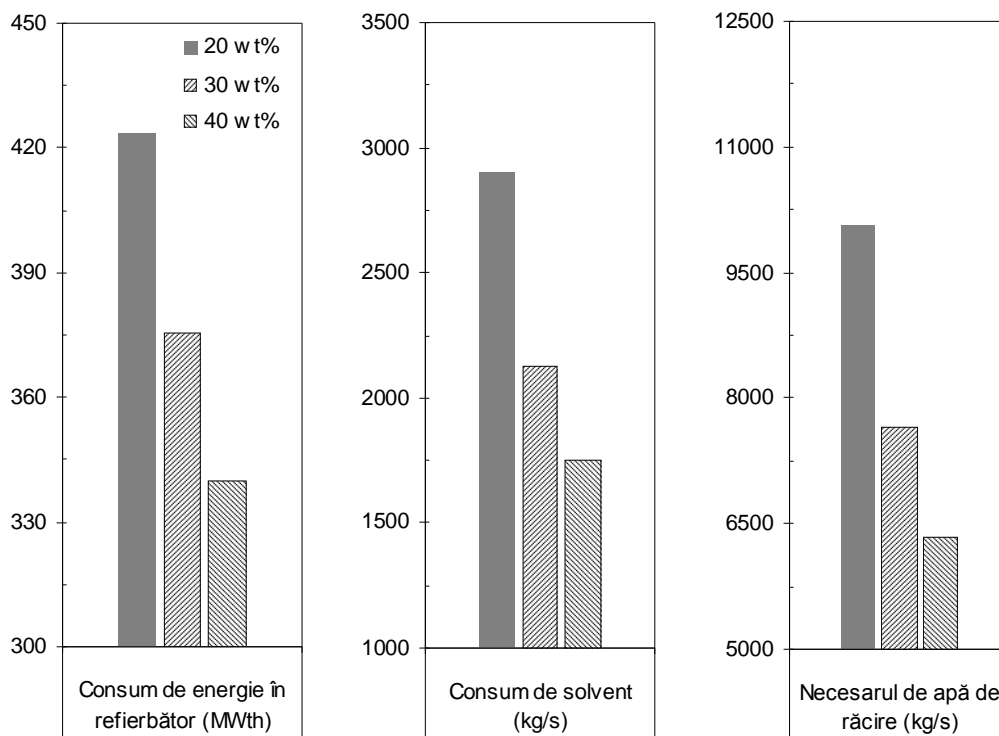


Figura 5.4. Efectul concentrației MEA în soluție asupra consumului de energie termică, necesarului de soluție de absorbție și necesarului de apă de răcire.

5.4. Efectul temperaturii absorbantului sărac

Figura 5.5 arată efectul temperaturii absorbantului sărac la intrare în absorber asupra (i) consumului de absorbant necesar absorbției 90% de CO_2 și (ii) necesarului de apă de răcire. În acest caz, temperatura absorbantului sărac la intrare în absorber a fost variată între 30-50°C. Temperatura gazelor de ardere a fost de 40°C. Diferența minimă de temperatură în schimbătorul de căldură dintre soluția săracă și soluția bogată a fost de 5°C.

Micșorarea temperaturii de lucru a solventului la intrare în absorber are un efect pozitiv asupra consumului de solvent necesar reținerii CO_2 . Aceasta datorită îmbunătățirii procesului de absorbție. Necesarul de solvent se reduce cu 20,3 kg/s, dacă temperatura solventului la intrare scade de la 40°C până la 30°C. În același timp, necesarul de apă de răcire crește substanțial de la aproximativ 7600 kg/s până la 9200 kg/s, dintre care mai bine de 40% sunt necesare pentru răcirea absorbantului sărac.

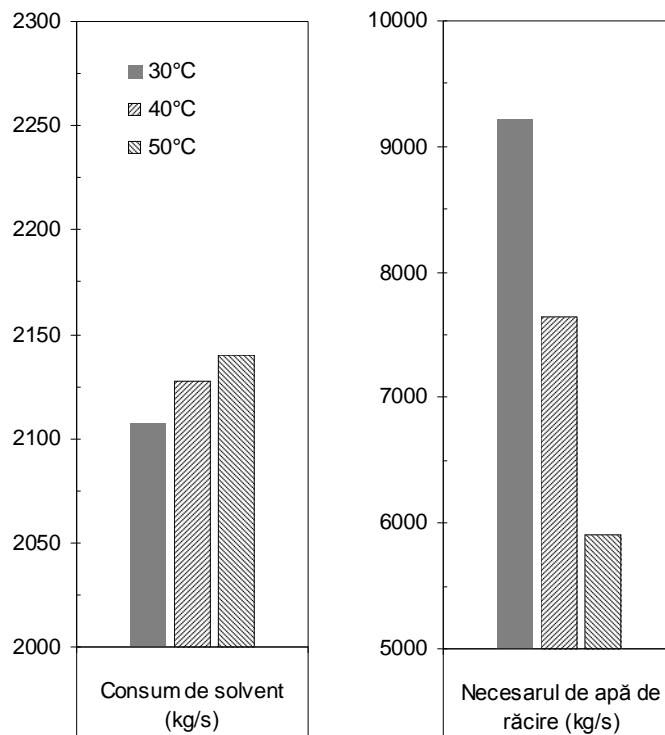


Figura 5.5. Efectul temperaturii absorbantului sărac la intrare în absorber.

5.5. Efectul temperaturii gazelor de ardere

În figura 5.6 se prezintă efectul temperaturii gazelor de ardere la intrare în absorber asupra (i) consumului de energie termică în reținerător, (ii) consumului de absorbant necesar absorbției 90% de CO₂ și (iii) necesarului de apă de răcire. În acest caz, temperatura gazelor de ardere a fost variată între 30-50°C, temperatura absorbantului a fost de 40°C, și diferența minimă de temperatură în schimbătorul de căldură dintre soluția săracă și soluția bogată a fost de 5°C.

După cum se poate vedea, temperaturile mici au efect pozitiv asupra consumurilor de energie, solvent și apă de răcire. Procesul de absorbție se intensifică la temperaturi mai mici, și prin urmare, necesarul de absorbant pentru reținerea 90% CO₂ scade. Consumul de absorbant se reduce cu ~2,7% la scăderea temperaturii gazelor de ardere cu 10°C. Consumul de energie termică scade cu ~1,8%, iar necesarul total de apă de răcire cu ~1,6%. Trebuie menționat aici că necesarul de apă de răcire destinat doar răcirii gazelor de ardere crește cu scăderea temperaturii gazelor la intrare în absorber. Dar, pentru că debitul soluției sărace scade, necesarul de apă de răcire scade și el. Această scădere este mai mare decât creșterea necesară răcii gazelor. De aceea, necesarul total de apă de răcire scade.

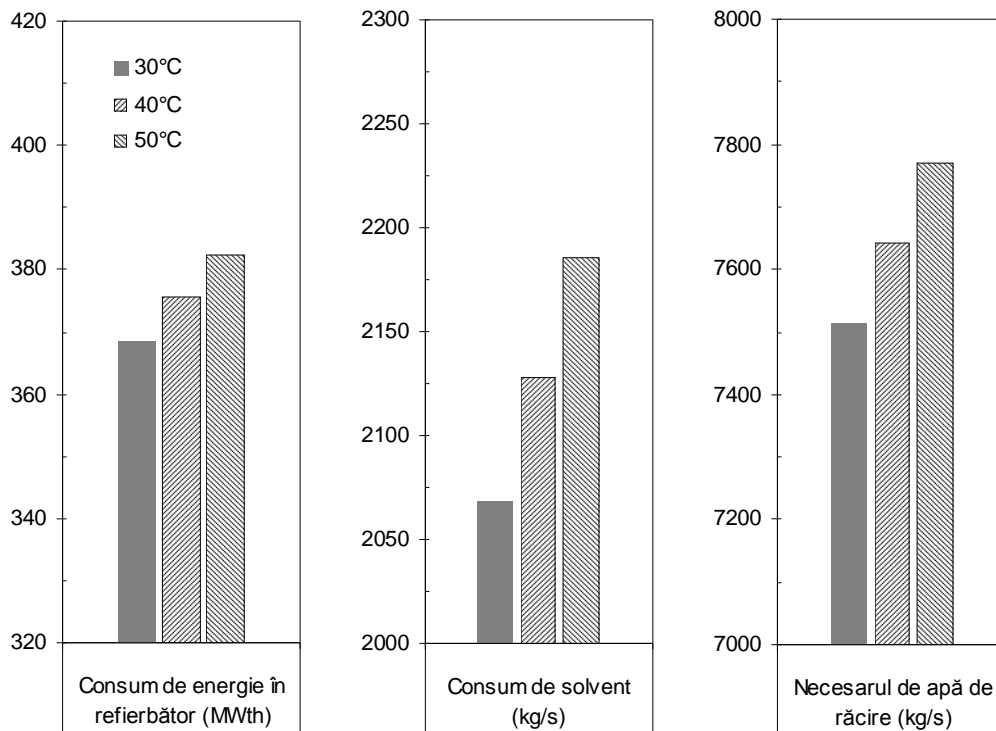


Figura 5.6. Efectul temperaturii gazelor de ardere la intrare în absorber.

5.6. Efectul diferenței de temperatură în schimbătorul de căldură dintre soluția săracă și soluția bogată

În figura 5.7 se prezintă efectul diferenței de temperatură în schimbătorul de căldură dintre soluția săracă și soluția bogată asupra (i) consumului de energie termică în refierbător și (ii) necesarului de apă de răcire. În acest caz, diferența de temperatură dintre soluția săracă (agentul cald) la ieșirea din schimbător și soluția bogată (agentul rece) la intrarea în schimbător a fost fixată la 5°C și 10°C. Temperatura gazelor de ardere și absorbantului la intrare în absorber a fost de 40°C. Gradul de absorbție CO₂ obținut în absorber a fost de 90%.

Cu creșterea diferenței de temperatură mai multă energie termică va fi necesară în refierbător pentru a încălzi și elibera CO₂ din soluția bogată. Pentru cazul cu diferență de 10°C în schimbător, temperatura soluției bogate la intrare în coloana de desorbție este cu 3 grade mai mică față de cazul cu diferență de 5°C în schimbător. Consumul de energie termică crește cu aproape 4%. De asemenea, necesarul de apă de răcire crește, în principal, pentru răcirea soluției sărace înainte de absorber.

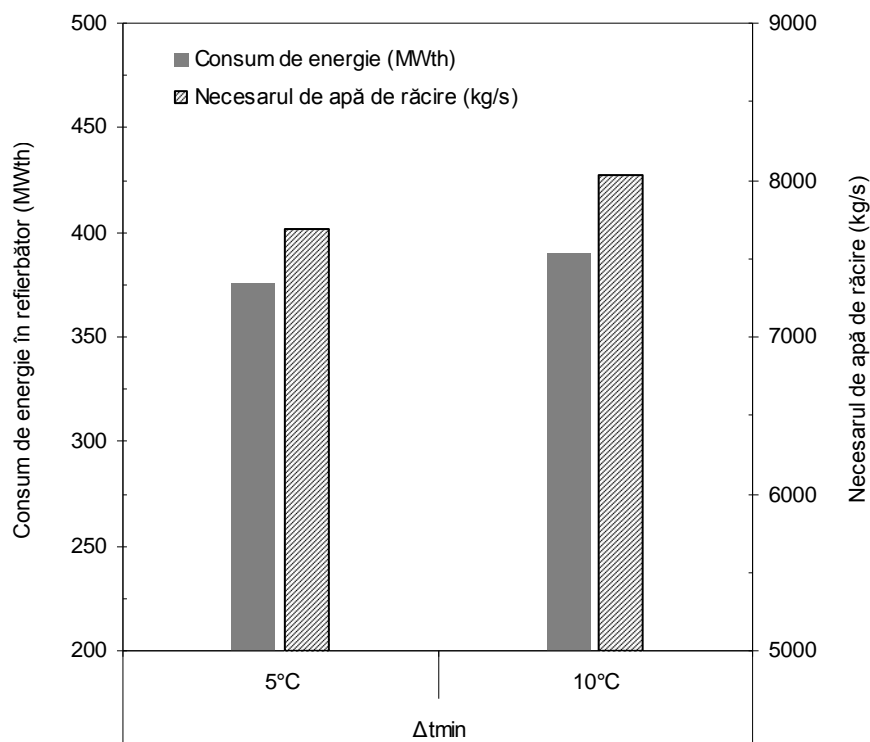


Figura 5.7. Efectul diferenței de temperatură în schimbătorul de căldură dintre solventul sărac și cel bogat asupra consumului de energie termică în refierbător și necesarului de apă de răcire.

5.7. Efectul presiunii de lucru din desorber

În figura 5.8 se prezintă efectul presiunii de lucru din desorber asupra (i) consumului de energie termică în refierbător, (ii) necesarului de apă de răcire și (iii) consumului specific de energie electrică pentru comprimarea CO₂ până la presiunea finală de 110 bar. În acest caz presiunea din desorber a fost variată între 1,5-1,9 bar. Gradul de absorbție CO₂ a fost fixat la 90%, concentrația MEA a fost de 30 wt%, temperaturile fluxurilor de intrare în absorber au fost de 40°C, diferența minimă de temperatură în schimbătorul de căldură dintre soluția săracă și cea bogată a fost de 5°C.

Din figură se observă că creșterea presiunii de lucru din desorber are un efect pozitiv asupra consumului de energie termică necesar în refierbător, necesarului de agent de răcire precum și consumului de energie electrică necesar comprimării CO₂. De exemplu, creșterea presiunii de lucru de la 1,7 bar la 1,9 bar reduce (i) consumul de energie termică cu 1,1%, (ii) necesarul de apă de răcire cu 1,5% și (iii) consumul de energie electrică pentru comprimarea CO₂ cu 3,3%.

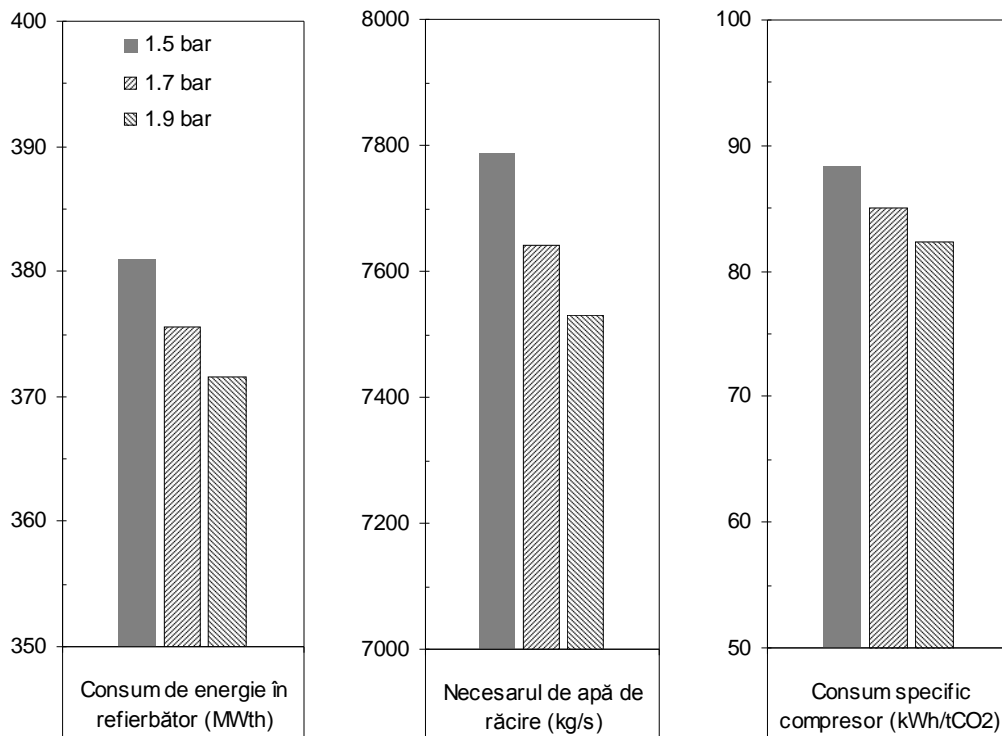


Figura 5.8. Efectul presiunii de lucru din desorber asupra consumului de energie termică în refierbător, necesarului de apă de răcire și consumului specific de energie electrică pentru comprimarea CO₂.

5.8. Efectul captării CO₂ asupra performanțelor energetice ale centralelor pe cărbune

Consumul de energie termică necesar regenerării solventului în procesul de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA influențează direct performanțele energetice ale centralelor pe cărbune prin extragerea aburului din circuitul principal al centralei. Cantitatea și calitatea aburului extras depind de condițiile de lucru din refierbătorul coloanei de desorbție. În refierbător, regenerarea solventului are loc la temperatura de 120°C. Ținând cont de diferența de temperatură dintre agentul rece și cel cald de 10°C, temperatura agentului cald trebuie să fie de 130°C. La această temperatură, presiunea de saturație a aburului este de 2,78 bar. Analizând ciclul apă-abur al centralei s-a constatat că nu există un punct din care aburul să fie extras la presiunea cerută. De aceea, singura opțiune considerată a fost extragerea aburului din conducta de legătură dintre turbina de MP și JP la presiune de 9,3 bar, extins într-o turbină auxiliară până la presiunea cerută și apoi desupraîncălzit până la temperatura de saturație. Această configurare va permite în viitor ca în cazul creșterii cererii de energie electrică, instalația de captare CO₂ să fie relativ ușor oprită pe acea perioadă. O altă opțiune ar fi fost extragerea aburului dintr-o priză fixă a turbinei cu abur de JP, de exemplu, din prima priza de 5,3 bar. Dar, conform proiectului, debitul extras din această priză este mult prea mic ca să asigure necesarul de abur trimis la refierbător.

În figura 5.9 se arată efectul direct al extragerii aburului asupra puterii electrice brute produse în centralele alimentate cu trei tipuri diferite de cărbune.

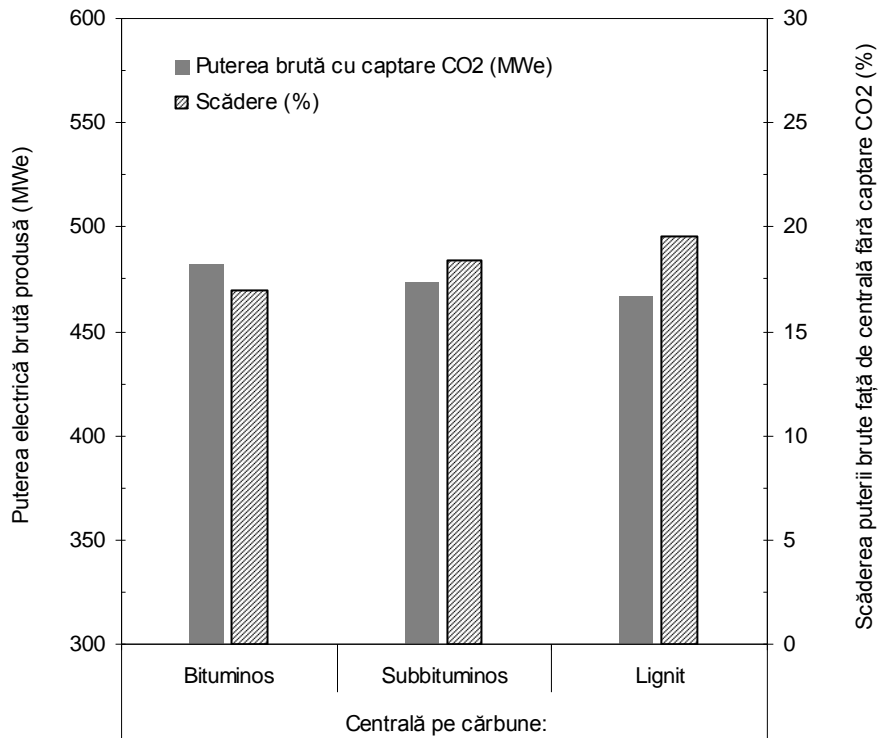


Figura 5.9. Efectul consumului de energie în refierbător necesar regenerării solventului asupra puterii electrice brute produse.

În acest caz de bază, condensul rezultat din refierbător a fost returnat în condensatorul principal al centralei. Puterea electrică brută a centralei fără captare CO₂ a fost de 580 MW. Prin adăugarea sistemului post-combustie de captare CO₂, bazat pe procesul de absorbție-desorbție cu MEA, puterea electrică brută se reduce cu 16,9%, până la aproape 482 MW, în cazul centralei pe arderea cărbunelui bituminos și cu 18,4%, până la 473 MW, în cazul centralei pe cărbune subbituminos. Impactul captării CO₂ asupra puterii electrice brute produse în cazul folosirii lignitului în procesul de ardere este cel mai mare, energia electrică brută scade cu 19,5%, până la 467 MW, față de centrală fără captare.

Cantitatea de abur extrasă necesară regenerării este semnificativă și reprezintă între 55% și 64% din debitul total de abur din conducta de MP/JP. Pentru centrală pe lignit cantitatea de abur extrasă este cu 15,4% mai mare față de cazul pe cărbune bituminos, iar în cazul centralei pe cărbune subbituminos cantitatea extrasă este de 8,9% mai mare.

În figura 5.10 sunt prezentate rezultatele pentru puterea electrică netă produsă a centralelor cu captare CO₂. Pe lângă reducerea cauzată de extragerea aburului, instalația de captare consumă cantități semnificative de energie electrică. Consumul specific de energie electrică al instalației de captare este de 120 kWh/t CO₂ captat, dintre care aproape ~70% sunt consumate de compresorul de CO₂.

Pentru centrala pe cărbune bituminos impactul captării CO₂ asupra performanței energetice va fi cel mai mic. Puterea electrică netă scade cu 26,5%,

până la 404 MW, față de centrala fără captare CO₂. În cazul centralei pe cărbune subbituminos puterea electrică netă produsă se reduce cu 28,9%, până la 389 MW, iar în cazul centralei pe lignit se reduce cu peste 30%, până la 377 MW. Diferența dintre eficiența centralei pe cărbune bituminos și cea pe lignit este de 3,3 puncte procentuale, iar față de cea pe cărbune subbituminos de 1,5 puncte.

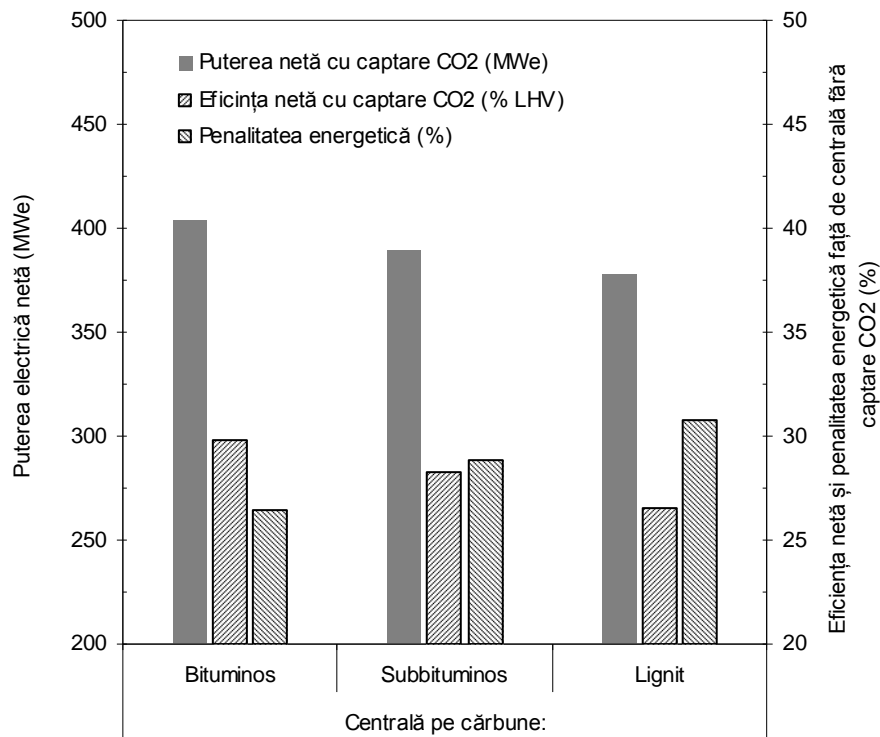


Figura 5.10. Efectul captării CO₂ asupra performanțelor energetice ale centralelor pe cărbune.

5.9. Efectul locului de returnare a condensului din refierbător

În această lucrare s-au analizat două opțiuni de integrare a aburului utilizat în refierbător cu circuitul apă-abur al centralei, și anume: (i) returnarea condensului direct în condensatorul principal al centralei și (ii) returnarea condensului în degazor. Efectul locului de returnare a condensului asupra puterii electrice brute produse este prezentat în figura 5.11. După cum se poate observa, trimiterea condensului direct în degazor, menținând diferențele de temperaturi din preîncălzitoarele de joasă presiune conform proiectului, are un efect pozitiv asupra puterii electrice brute produse. În medie se poate obține o îmbunătățire de 2,3%. De exemplu, în cazul centralei pe cărbune bituminos puterea electrică brută crește de la 482 MW până la 492 MW.

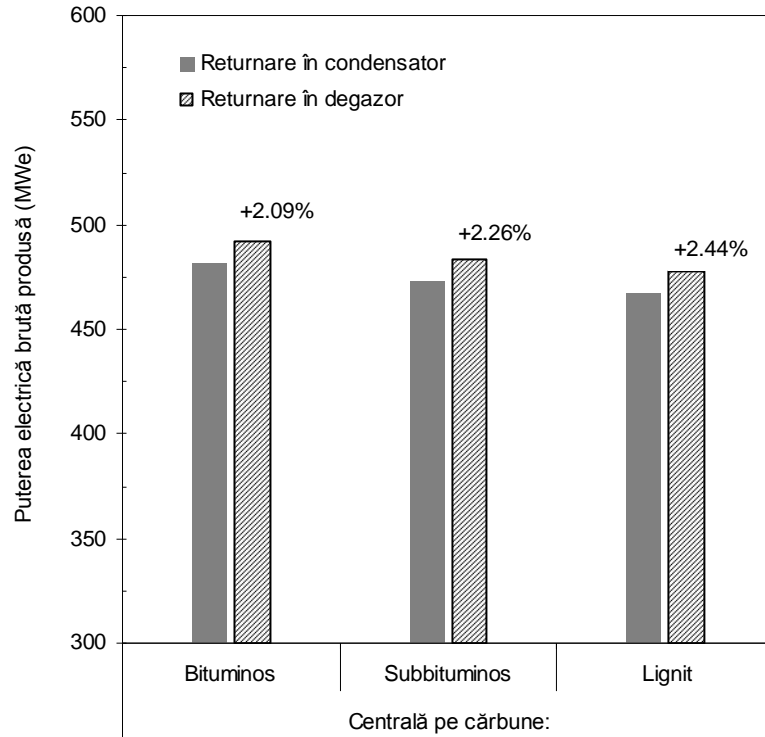


Figura 5.11. Efectul locului de returnare a condensului asupra puterii electrice brute produse.

Trebuie menționat aici că returnarea condensului direct în degazor duce la creșterea debitului de abur extras din turbina de MP și trimis în degazor pentru a menține temperatura de ieșire a apei de alimentare din degazor conform proiectului. Cantitatea de abur extrasă din corpul de MP este cu 28,4-38,3% mai mare față de valoarea de proiect. În cazul centralei pe lignit mai mult abur este extras, deoarece cantitatea de condens returnată este mai mare.

Efectul locului de returnare a condensului asupra eficienței nete a centralei este prezentat în figura 5.12. După cum se poate observa, eficiența crește cu 0,7-0,8 puncte procentuale, adică cu 10,0-11,5 MW. Această energie reprezintă 1/5 din consumul total de energie electrică necesar în instalației de captare și comprimare CO₂.

De asemenea, rezultatele arată că eficiența netă a centralei pe cărbune bituminos este cu 5,1% și 11,7% mai mare față de cea a centralelor pe cărbune subbituminos și, respectiv, lignit.

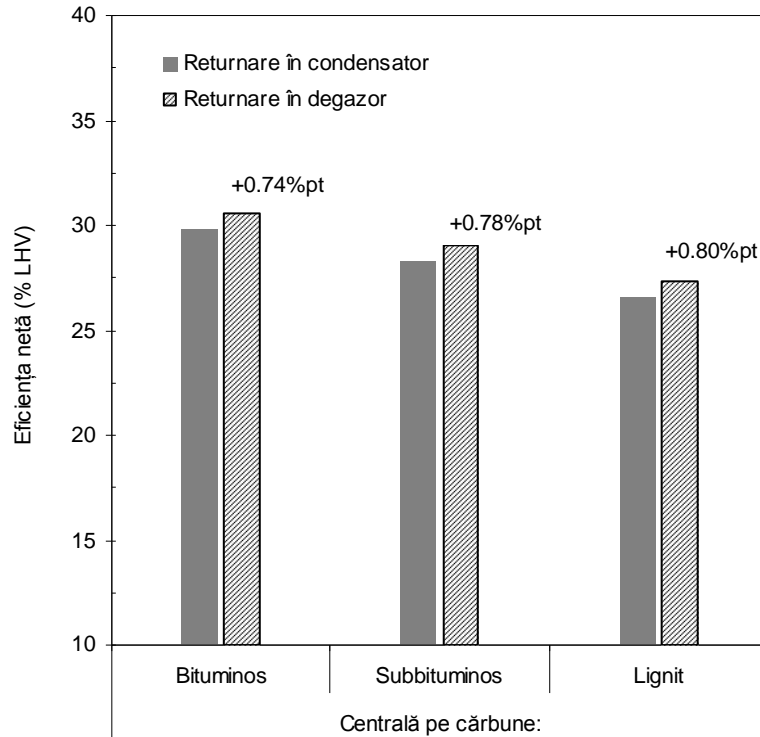


Figura 5.12. Efectul locului de returnare a condensului asupra eficienței nete a centralelor pe cărbune cu captare CO₂.

5.10. Compararea rezultatelor

În tabelul 5.1 sunt prezentați indicatorii de performanță ai centralelor pe cărbune cu și fără captare CO₂.

Din tabel se poate observa că centralele pe cărbune bituminos sunt cele mai performante, având eficiențe nete de 40,6% (fără captare) și 30,6% (cu captare), urmate de cele pe arderea cărbunelui subbituminos și apoi de cele pe lignit. În cazul centralelor pe lignit, adăugarea tehnologiei de captare post-combustie reduce eficiența netă a centralei cel mai mult, de la 38,4% până la 27,4%, adică o penalitate energetică de 11 puncte procentuale. După cum a fost discutat mai sus, principala cauză a acestor penalități este (i) extragerea aburului necesar regenerării solventului din circuitul principal al centralei și (ii) consumul intern de energie electrică al instalației de captare și comprimare CO₂.

Tabelul 5.1. Performanțele centralelor pe cărbune cu și fără sistemul post-combustie de captare CO₂ pe baza procesului de absorbție-desorbție cu MEA.

| Centrală pe cărbune: | Bituminos | Subbituminos | Lignit |
|--|-----------|--------------|-----------|
| <i>Performanțele centralelor fără captare:</i> | | | |
| Puterea electrică netă (MW) | 549,7 | 547,5 | 545,7 |
| Eficiența netă (% LHV) | 40,6 | 39,8 | 38,4 |
| Consum de combustibil (kg/MWh) | 339,4 | 471,2 | 633,5 |
| Emisii CO ₂ (kg/MWh) | 794,5 | 866,1 | 919,6 |
| <i>Performanțele centralelor cu captare:</i> | | | |
| Puterea electrică netă (MW) | 414,3 | 400,1 | 388,9 |
| Eficiența netă (% LHV) | 30,6 | 29,1 | 27,4 |
| Penalitatea energetică (%pt, %) | 10,0/24,6 | 10,7/26,9 | 11,0/28,7 |
| Consum de combustibil (kg/MWh) | 450,4 | 644,9 | 888,9 |
| Emisii CO ₂ (kg/MWh) | 105,4 | 118,5 | 129,0 |
| Emisii CO ₂ evitate (kg/MWh) | 689,1 | 747,6 | 790,6 |
| Emisii CO ₂ evitate (%) | 86,7 | 86,3 | 86,0 |

Comparând centralele din punct de vedere al consumului de combustibil se poate vedea că centralele pe cărbuni superiori vor avea consumuri de combustibil mai reduse decât cele pe utilizarea cărbunilor inferiori. De exemplu, pentru centrala pe lignit consumul de combustibil este aproape dublu față de o centrală pe cărbune bituminos. Aplicarea tehnologiei de captare CO₂ are un impact major asupra consumului de combustibil. Rezultatele arată că pentru generarea aceleași cantități de energie, centralele cu captare CO₂ vor consuma cu peste 30% mai mult cărbune față de cele fără captare CO₂. Cele mai mari creșteri se vor înregistra pentru centralele pe lignit, a căror consum specific de combustibil va crește cu 40,3%, de la 633,5 kg/MWh fără captare până la 888,9 kg/MWh cu captare. Comparând rezultatele obținute pentru trei cazuri diferite se poate observa că centralele pe arderea cărbunelui subbituminos și lignit vor avea consumuri specifice de combustibil cu 38,8% și, respectiv, 86,6% mai mari față de cazul pe cărbune bituminos. Adăugând instalația de captare CO₂, consumul specific de combustibil crește cu peste 40% și, respectiv, 95% față de centrala pe cărbune bituminos.

Comparând centralele din punct de vedere al emisiilor de CO₂ se poate observa că centralele pe lignit fără captare vor genera în atmosferă cea mai mare cantitate de CO₂ per MWh produs (919,6 kg CO₂/MWh). Aplicarea tehnologiei pe bază de absorbție CO₂ cu MEA ar putea reduce emisiile de CO₂ până la 129 kg CO₂/MWh, adică un grad de evitare al emisiilor de 86,0%. În schimb, centralele pe cărbune bituminos vor emite cel mai puțin CO₂ (794,5 kg CO₂/MWh fără captare și 105,4 kg CO₂/MWh cu captare). Astfel, pentru cazurile investigate, centralele pe cărbune subbituminos și lignit vor emite cu 9,0% și, respectiv, 15,7% (fără captare) și 12,4% și, respectiv, 22,4% (cu captare) mai mult CO₂ față de centrala pe cărbune bituminos.

În tabelul 5.2 sunt prezentați parametrii de performanță obținuți pentru sistemul de captare CO₂ pe bază de MEA. Acești parametri sunt apropiați de cele obținute și în alte studii referitoare la captarea CO₂ din gazele de ardere a centralelor pe cărbune (Abu-Zahra et al., 2007; CAESAR, 2011; Liu et al., 2015).

Tabelul 5.2. Parametrii de performanță ale sistemului de captare CO₂ cu MEA.

| Parametru | Valoare |
|---|-------------|
| Raportul L/G (kg/kg) | 3,8-3,9 |
| Grad de încărcare al solventului sărac (mol CO ₂ /mol MEA) | 0,25 |
| Debit de solvent (kg/kg CO ₂ captat) | 19,5 |
| Consum specific de energie termică (MJ/kg CO ₂ captat) | 3,45 |
| Consum total de energie electrică (kWh/t CO ₂ captat) | 120,2-121,5 |
| Necesar de apă de răcire (kg/kg CO ₂ captat) | 70,4-85,1 |

Rezultatele modelării au arătat că în procesul de absorbție CO₂ cu MEA, pentru un grad de încărcare al absorbantului sărac de 0,25 mol CO₂/mol MEA, se obține un consum specific de energie termică de 3,45 MJ/kg CO₂ captat. După cum a fost arătat, această valoare va influența direct performanțele energetice ale centralei. Dacă în procesul de absorbție-desorbție CO₂ s-ar utiliza solvenți chimici al căror necesar de energie termică pentru regenerare este mai mic, atunci impactul asupra performanțelor energetice ale centralei va fi mai mic. În tabelul 5.3 sunt prezentate performanțele centralelor pe cărbune integrate cu tehnologia de captare post-combustie CO₂, utilizând diferite soluții de amine. Comparând rezultatele se poate observa că penalitatea energetică scade cu reducerea consumului specific de energie termică.

Pentru a investiga efectul consumului de energie termică necesar regenerării solventului asupra performanțelor energetice ale centralei au fost simulate diferite cazuri, și anume, cu consumuri de energie, variind între 3,4 MJ/kg CO₂ captat (cazul de bază) până la 2 MJ/kg CO₂ captat (cazul cel mai optimist). Rezultatele simulărilor sunt prezentate în figura 5.13. După cum se vede, pentru sisteme de absorbție cu un consum de energie termică de 3,4 MJ/kg CO₂ captat, puterea electrică brută a centralei se reduce cu peste 15%, iar în cazul sistemelor cu consum redus de energie termică pentru regenerare, de 2 MJ/kg CO₂ captat, puterea electrică brută scade cu doar 8,8%. În același timp, cantitatea de abur extrasă din circuitul centralei se reduce de la ~54% până la ~30%, rezultând într-un consum final de 0,9 kg abur extras per kg CO₂ captat.

Tabelul 5.3. Performanțele centralelor pe cărbune cu și fără captare CO₂ utilizând diferite amine.

| Studiu | Aroonwilas și Veawab (2007) | Oexmann et al. (2011) | Sanchez Fernandez et al. (2014) | Van Wagener et al. (2014) |
|--|-----------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Tip centrală | USC | USC | USC | USC |
| Solvent | MEA/MDEA | MDEA/Pz | AMP/Pz | Pz |
| <i>Performanțele centralelor fără captare:</i> | | | | |
| Puterea netă (MW) | 500 | 1051 | 758,6 | 1015,4 ⁽¹⁾ |
| Eficiența netă (% LHV) | 46,5 | 45,6 | 45,3 | 45,5 ⁽¹⁾ |
| Emisii CO ₂ (kg/MWh) | 700,4 | 753,9 | 771,9 | 756,6 ⁽¹⁾ |
| <i>Performanțele centralelor cu captare:</i> | | | | |
| Puterea netă (MW) | 448-473 | 855,9 | 601,8 | 859,2 |
| Eficiența netă (% LHV) | 41,7-43,9 | 37,1 | 35,9 | 38,5 |
| Penalitatea energetică (%pt, %) | 4,8-2,6 | 8,46/18,6 | 9,4/20,7 | 7,0/15,4 |
| Emisii CO ₂ (kg/MWh) | 78,1-74,0 | 92,6 | 97,5 | 89,4 |
| Emisii CO ₂ evitate (kg/MWh) | 622,3-626,3 | 661,3 | 674,4 | 667,1 |
| Emisii CO ₂ evitate (%) | 88,8-89,4 | 87,7 | 87,4 | 88,2 |
| Consum de energie termică (MJ/kg CO ₂ captat) | 1,20-2,40 | 2,52 | 2,71 | ~2,4 |

USC: centrală cu parametri ultrasupracritici; MEA: monoetanolamină; MDEA: metildietanolamină; AMP: aminometilpropanol; Pz: piperazină.

⁽¹⁾ Din (Liebenthal et al., 2011).

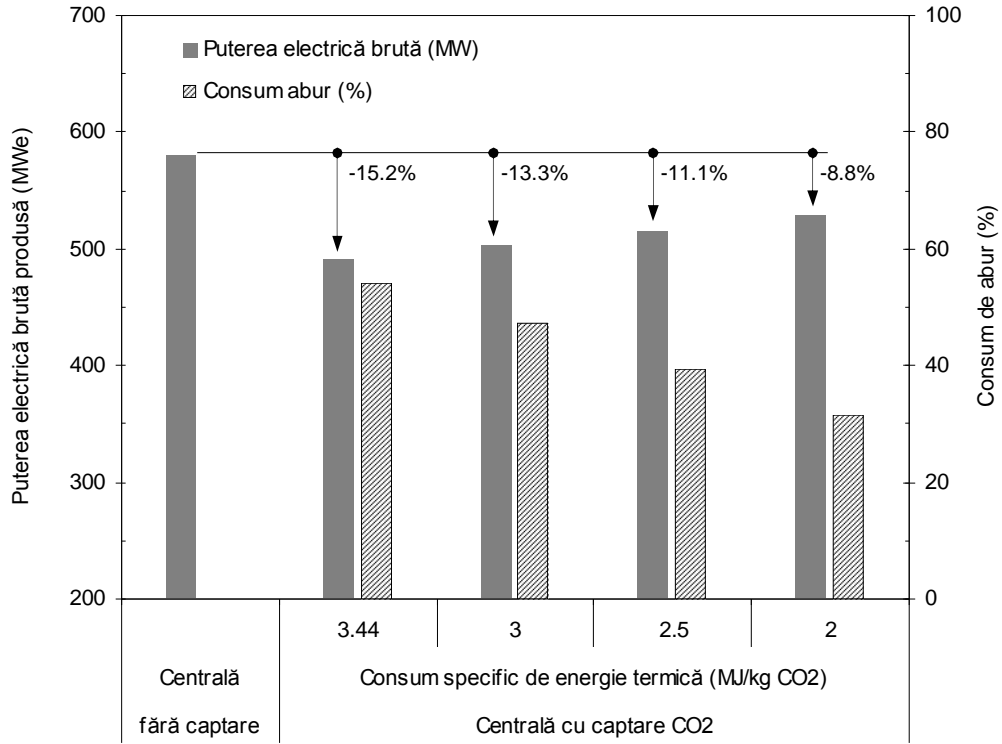


Figura 5.13. Efectul consumului specific de energie termică asupra puterii electrice brute produse și consumului de abur extras.

6. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

6.1. Concluzii privind rezultatele cercetării

Scopul principal al tezei a fost studierea și investigarea procesului de absorbție CO₂ din gazele de ardere cu ajutorul soluției apoase de monoetanolamină. Instalația de captare CO₂, pe baza procesului de absorbție-desorbție cu MEA, este formată în principal din coloana de absorbție pentru reținerea CO₂ din fluxul gazos, coloana de desorbție pentru eliberarea CO₂ din soluția bogată, coloana de spălare cu apă pentru reținerea vaporilor de amină, schimbător de căldură pentru realizarea transferului de căldură dintre soluția săracă și soluția bogată. Scopul a fost atins cu ajutorul programului de modelare și simulare Aspen Plus. Astfel, au fost create modele pentru (i) procesul de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA, (ii) procesul de compresie CO₂, (iii) procesul de ardere a cărbunelui și control al poluanților (NO_x, SO₂ și particule) și (iv) ciclul apă-abur al centralei pe cărbune. A fost studiat efectul diferiților factori care influențează performanța procesului de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA, și anume, gradul de încărcare al absorbantului sărac, rata de absorbție CO₂ realizată în absorber, concentrația MEA în soluție, temperatura fluxului gazos la intrare în absorber, temperatura fluxului lichid la intrare în absorber, precum și condițiile de lucru din schimbătorul de căldură având drept agenți soluția săracă și soluția bogată, și condițiile de lucru din desorber asupra performanțelor energetice ale centralelor pe cărbune. Modelele dezvoltate au fost analizate în detaliu și verificate teoretic și comparate cu datele disponibile în literatura de specialitate.

Efectele ce s-au demonstrat prin cercetarea efectuată se prezintă în continuare sistematizat, conturând astfel concluziile și scoțând în evidență particularitățile și contribuțiile aduse prin cercetare.

6.1.1. *Contribuții în legătură cu efectul parametrilor de lucru asupra procesului de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA*

Ca și concluzii majore dovedite prin cercetări se evidențiază:

- **Cantitatea de energie termică necesară regenerării solventului poate crește sau scădea funcție de gradul de încărcare al absorbantului.** S-a observat că pentru grade de încărcare foarte mici consumul de energie este mare. Odată cu creșterea gradului de încărcare necesarul de energie scade. Totuși, peste o anumită valoare, consumul de energie începe iarăși să crească. Rezultatele modelării au arătat că, pentru o soluție cu concentrație de 30 wt% MEA și grad de încărcare de 0,25 mol CO₂/mol MEA, se obține cel mai mic consum specific de energie termică, de 3,45 MJ/kg CO₂ captat. Acest aspect este evidențiat în figura 5.1.

- **Gradul de încărcare al absorbantului, de asemenea, influențează necesarul de soluție introdus în absorber pentru obținerea unei rate de absorbție cerută.** Cu creșterea gradului de încărcare, capacitatea de absorbție a absorbantului scade, ceea ce duce la creșterea consumului de absorbant. Pentru cazul cu cel mai mic consum de energie termică, obținut la un grad de încărcare de 0,25 mol CO₂/mol MEA, debitul specific al soluției necesar absorbției 90% CO₂ din gazele de ardere trebuie să fie de 19,5 kg/kg CO₂ captat.
- **Comparând rezultatele pentru trei cazuri diferite analizate în această lucrare** (și anume, absorbția CO₂ din gazele de ardere rezultate din utilizarea cărbunelui bituminos, subbituminos și lignit), **s-a dovedit creșterea consumului de energie termică în procesul de absorbție-desorbție CO₂ din gazele de ardere provenite din utilizarea lignitului**, în particular atingând valorile maxime. Principala cauză se consideră că este tratarea unui volum mai mare de gaze care necesită consumuri de resurse mai mari față de cazurile pe cărbune bituminos și cel subbituminos, caz în care, consumul de energie crește cu 15,4% și, respectiv, 6%, iar necesarul de soluție de absorbție pentru reținerea 90% de CO₂ crește cu 14,6% și, respectiv, 5,6%.
- **Reducerea gradului de absorbție CO₂ duce la scăderea consumului de energie termică și necesarului de solvent.** Pentru un grad de absorbție CO₂ de 50%, consumul de energie termică scade cu 46,6%, iar consumul de solvent cu 47,4%. De asemenea, consumul total de energie electrică și necesarul de apă de răcire vor scădea.
- **Creșterea concentrației MEA duce la scăderea consumului de energie termică în reținer, necesarului de solvent și necesarului de apă de răcire.** Consumul de energie termică scade cu aproape 10% iar necesarul de absorbant și cel de apă de răcire cu 17% dacă concentrația MEA crește de la 30 wt% la 40 wt%.
- **Micșorarea temperaturii absorbantului sărac la intrare în absorber determină îmbunătățirea procesului de absorbție CO₂.** Dacă temperatura solventului la intrare scade de la 40°C până la 30°C, necesarul de solvent se reduce cu 20,3 kg/s. În același timp, necesarul de apă de răcire crește substanțial, de la aproximativ 7600 kg/s până la 9200 kg/s. Mai mult de 40% din necesarul total de apă de răcire va fi destinat răcirii absorbantului sărac.
- **Micșorarea temperaturii gazelor de ardere la intrare în absorber, de asemenea, are un efect pozitiv asupra procesului de absorbție-desorbție CO₂.** Scăderea temperaturii gazelor de ardere cu 10°C rezultă la reducerea consumului de energie termică cu ~1,8%, necesarului de absorbant cu ~2,7%, și necesarului total de apă de răcire cu ~1,6%.
- **Creșterea diferenței de temperatură din schimbătorul de căldură dintre soluția săracă și soluția bogată influențează consumul de energie termică din reținer.** Pentru cazul cu diferență de 10°C în schimbător, față de 5°C în cazul de referință, a fost necesară mai multă

energie pentru încălzirea și eliberarea CO₂ din soluția bogată. Se dovedește în consecință creșterea consumului de energie termică cu aproape 4%.

- **Creșterea presiunii de lucru din desorber are un efect pozitiv asupra consumului de energie termică în refierbător, necesarului de apă de răcire precum și asupra consumului de energie electrică necesar comprimării CO₂.** Consumul de energie termică se reduce cu 1,1%, necesarul de apă de răcire cu 1,5% iar consumul de energie electrică pentru comprimarea CO₂ cu 3,3% dacă presiunea din desorber crește de la 1,7 bar la 1,9 bar.

6.1.2. Contribuții în legătură cu efectul captării CO₂ cu MEA asupra performanțelor energetice ale centralelor pe cărbune

- **Prin adăugarea tehnologiei post-combustie de captare CO₂, pe baza procesului de absorbție-desorbție cu MEA, puterea electrică brută a centralei se reduce cu 16,9%, până la aproape 482 MW, în cazul centralei pe arderea cărbunelui bituminos și cu 18,4%, până la 473 MW, în cazul centralei pe cărbune subbituminos.** Impactul captării CO₂ asupra puterii electrice brute produse în cazul folosirii lignitului în procesul de ardere este cel mai mare, energia electrică brută scade cu 19,5%, până la 467MW, față de centrala fără captare.
- **Cantitatea de abur extrasă, necesară regenerării solventului, este semnificativă și reprezintă între 55% și 64% din debitul total de abur din conducta de MP/JP.** Pentru centrala pe lignit cantitatea de abur extrasă este cu 15,4% mai mare față de cazul pe cărbune bituminos, iar în cazul centralei pe cărbune subbituminos cantitatea extrasă este de 8,9% mai mare.
- **Impactul implementării tehnologiei post-combustie de captare CO₂ asupra puterii electrice nete produse este mai mare în cazul centralelor pe arderea cărbunilor inferiori.** În cazul centralei pe lignit puterea electrică netă se reduce cu peste 30%, până la 377 MW, pentru cea pe cărbune subbituminos cu 28,9%, până la 389,4 MW, și pentru centrală pe cărbune bituminos cu 26,5%, până la 404 MW. Diferența dintre eficiența netă a centralei pe cărbune bituminos și cea pe lignit este de 3,3 puncte procentuale, iar față de cea pe cărbune subbituminos de 1,5 puncte.
- **Rezultatele simulării au arătat că returnarea condensului în degazor are un efect pozitiv asupra puterii electrice brute produse.** În această lucrare s-au analizat două opțiuni de returnare a condensului din refierbător, și anume, returnarea condensului direct în condensatorul principal al centralei și returnarea condensului în degazor. În medie, s-a obținut o îmbunătățire de 2,3% a puterii electrice brute produse față de cazurile cu returnarea condensului în condensator. Iar eficiența netă a centralei a crescut cu 0,7-0,8 puncte procentuale, adică

cu 10,0-11,5 MW. Această energie reprezintă 1/5 din energie electrică consumată de instalația de captare și comprimare CO₂.

- **Dacă în procesul de absorbție-desorbție CO₂ s-ar utiliza solvenți chimici, ale căror necesar de energie termică pentru regenerare va fi mai mic, atunci impactul asupra performanțelor energetice ale centralei va fi mai mic.** Pentru sisteme de absorbție cu un consum de energie termică de 3,4 MJ/kg CO₂ captat, puterea electrică brută a centralei se reduce cu peste 15%, iar în cazul sistemelor cu consum redus de energie termică, pentru regenerare, de 2 MJ/kg CO₂ captat, puterea electrică brută scade cu doar ~9%. Cantitatea de abur extrasă din circuitul centralei se reduce de la ~54% (din debitul total al aburului în conducta de MP/JP) până la ~30%, rezultând într-un consum specific de abur de 0,9 kg/kg CO₂ captat.
- **Performanțele energetice ale centralelor pe cărbune cu și fără captare CO₂ depind de tipul cărbunelui utilizat în procesul de ardere** (figura 6.1). Comparând eficiența netă a centralelor, se poate observa că centralele pe cărbune bituminos sunt cele mai performante, având eficiențe nete de 40,6% (fără captare) și 30,6% (cu captare), urmate de cele pe arderea cărbunelui subbituminos și apoi de cele pe lignit. În cazul centralelor pe lignit, adăugarea tehnologiei de captare post-combustie reduce eficiența netă a centralei cel mai mult de la 38,4% până la 27,4%, adică o penalitate energetică de 11 puncte procentuale (28,7%). Această penalitate se datorează în principal (i) extragerii aburului pentru regenerarea solventului și (ii) consumului de energie electrică al instalației de captare și comprimare CO₂.
- **Efectul captării CO₂ de la centralele pe cărbune asupra consumului de combustibil este semnificativ** (figura 6.2). Rezultatele arată că pentru generarea aceleiași cantități de energie, centralele cu captare CO₂ vor consuma cu peste 30% mai mult cărbune decât centralele fără captare CO₂. Cele mai mari creșteri vor avea centralele pe lignit, a căror consum specific de combustibil va crește cu 40,3%, de la 633 kg/MWh fără captare până la 889 kg/MWh cu captare. În cazul centralelor pe arderea cărbunelui bituminos, efectul captării CO₂ este semnificativ mai mic, cu consumuri aproape în jumătate față de cele pe lignit. Comparând rezultatele obținute pentru trei cazuri diferite se poate observa că, centralele pe arderea cărbunelui subbituminos și lignit vor avea consumuri specifice de combustibil cu 38,8% și, respectiv, 86,6% mai mari față de cazul pe cărbune bituminos. Adăugând instalația de captare CO₂, consumul specific de combustibil crește cu peste 40% și, respectiv, 95% față de centrală pe cărbune bituminos.

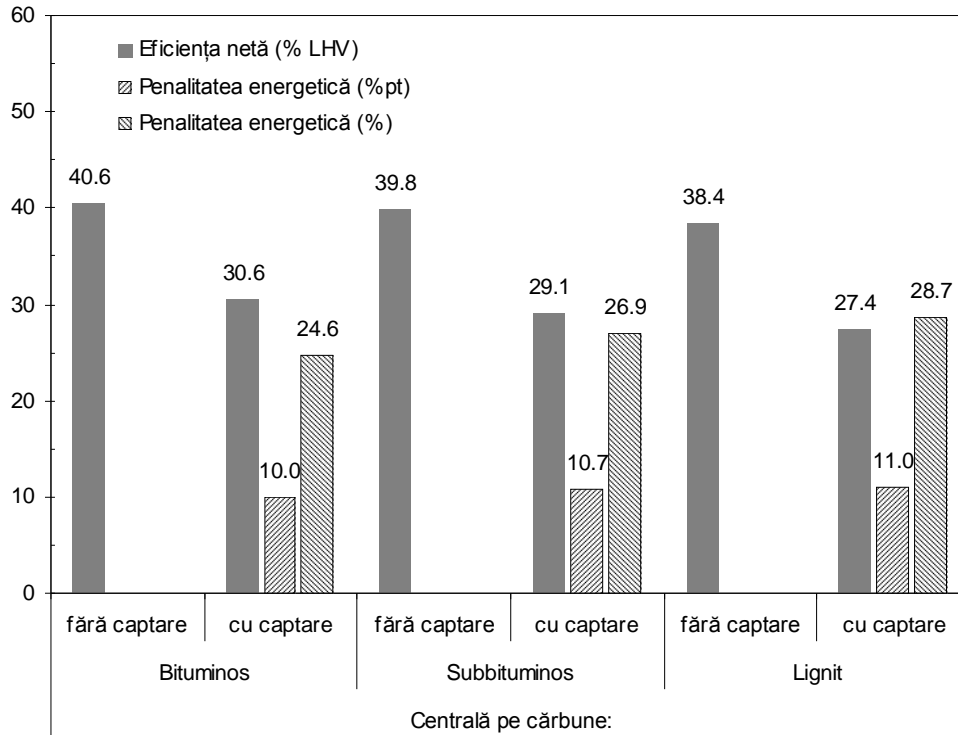


Figura 6.1. Performanțele energetice ale centralelor pe cărbune cu și fără captare CO₂.

- Aplicarea tehnologiei post-combustie de captare CO₂, pe baza procesului de absorbție cu MEA, rezultă în reduceri substanțiale de emisii de CO₂** (figura 6.2). Astfel, pentru centrala pe arderea cărbunelui bituminos cu captare CO₂ emisiile de carbon se reduc până la 105 kg CO₂/MWh față de 794 kg CO₂/MWh fără captare, ceea ce înseamnă 86,7% din emisii sunt evitate. Pentru centralele pe arderea cărbunilor inferiori, emisiile specifice de CO₂ sunt mai mari. Centralele pe lignit vor genera în atmosferă cea mai mare cantitate de CO₂ pe MWh produs (920 kg CO₂/MWh). După captare, emisiile de CO₂ pot fi reduse până la 129 kg CO₂/MWh, adică 86,0% din emisii vor fi evitate. Comparând rezultatele pentru trei tipuri de cărbune utilizați în procesul de ardere, centralele pe cărbune subbituminos și lignit vor emite cu 9,0% și, respectiv, 15,7% (fără captare) și 12,4% și, respectiv, 22,4% (cu captare) mai mult CO₂ decât centrala pe cărbune bituminos.

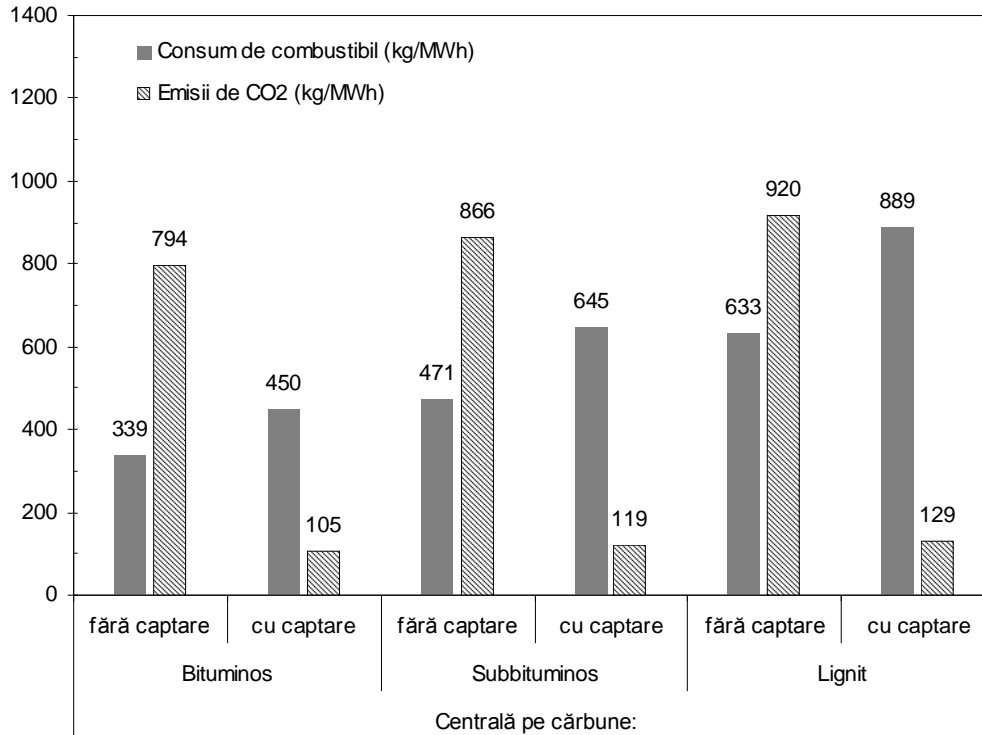


Figura 6.2. Consumul specific de combustibil și emisii specifice de CO₂ cu și fără captare CO₂.

- Pe lângă reducerea CO₂, se poate concluziona și că centralele pe cărbune integrate cu sisteme post-combustie de captare CO₂ pe baza absorbției cu amine vor emite cantități semnificativ mai mici de emisii de NO_x, SO₂ și particule.** Aceasta deoarece, prezența acestor poluanți în fluxul gazos la intrare în instalația de captare poate afecta procesul de absorbție CO₂ cu amine, reacționând cu aceștia, și formând săruri stabile termic și alți produși de degradare care duc la pierderea de amină. De aceea, centralele cu captare CO₂ vor fi echipate cu instalații îmbunătățite sau adiționale, pe lângă cele existente, de control al emisiilor înaintea procesului de captare. De asemenea, instalațiile de captare CO₂ pe bază de amine vor fi prevăzute cu (i) sisteme de purificare, regenerare și recuperare a solventului și (ii) sisteme de control ale emisiilor de amine, amoniac și alte substanțe după procesul de absorbție. Purificarea și recuperarea aminei se va face, în general, cu ajutorul procedurii termice de regenerare, iar pentru controlul emisiilor din instalația de captare se vor folosi în principal coloane de spălare.

6.2. Contribuții personale

Contribuțiile principale întreprinse de autor pentru realizarea tezei de doctorat sunt următoarele:

- Investigarea detaliată a procesului de absorbție-desorbție CO₂ cu MEA prin simulare. Efectul unor parametrii, cum ar fi, gradul de încărcare al absorbantului, rata de absorbție, temperaturile de lucru asupra procesului de absorbției, consumului de energie termică și electrică, necesarului de solvent și agent de răcire au fost investigate.
- Investigarea detaliată a performanțelor energetice ale centralelor pe cărbune cu și fără tehnologia post-combustie de captare CO₂ cu MEA. Efectul consumului de energie termică, necesar regenerării solventului, asupra puterii electrice brute produse de centralele pe arderea a trei tipuri diferite de cărbune au fost analizate. De asemenea, identificarea celei mai bune opțiuni de integrare a condensului din refierbător cu efecte minime asupra performanțelor energetice ale centralelor.
- Stabilirea unui plan de lucru pe baza unor studii de caz și a unei strategii de cercetare care să scoată în evidență influența factorilor majori asupra procesului de absorbție CO₂.
- Crearea și validarea modelelor Aspen pentru arderea cărbunelui bituminos, subbituminos și lignit cu datele raportate în literatura de specialitate pentru centrale pe cărbune pulverizat. De asemenea, efectuarea calculului teoretic al procesului de ardere și verificarea modelelor dezvoltate. Rezultatele obținute pentru fluxurile de intrare și ieșire au fost în acord cu rezultatele teoretice și cele din literatură.
- Crearea și validarea modelului Aspen pentru ciclul apă-abur al centralei cu datele raportate din literatura de specialitate pentru o centrală cu parametrii supracritici ai aburului viu (242,3 bar/593,3°C). Rezultatele obținute pentru debitul, presiunea și temperatura agentului de lucru, precum și puterea electrică brută produsă au fost în acord cu datele din literatură.
- Crearea și validarea modelului Aspen pentru absorbția CO₂ din gazele de ardere cu ajutorul soluției de MEA cu datele raportate în literatura de specialitate. Rezultatele obținute au arătat că modelul creat este în acord cu cazul de referință și poate fi folosit la simularea procesului de absorbție CO₂. De asemenea, parametrii de performanță rezultați, în urma simulării procesului integrat de absorbție-desorbție CO₂, corespund celor obținute în alte studii referitoare la captarea CO₂ cu MEA.
- Modelele dezvoltate pot fi utilizate atât separat, pentru investigarea anumitor parametrii de proces, cât și în combinației, pentru investigarea performanțelor centralelor cu și fără captare CO₂, și identificarea oportunităților de îmbunătățire a întregului lanț. De asemenea, permite cuplarea lor la diferite centrale sau procese de captare CO₂.

- Studierea detaliată a schemelor de integrare a tehnologiei post-combustie de captare CO₂, bazat pe procesul de absorbție cu MEA, la centrale pe cărbune și identificarea soluțiilor de îmbunătățire a performanțelor energetice.
- Prezentarea și descrierea schemelor de îmbunătățire ale procesului de absorbție CO₂ și reducerea consumului de energie termică.
- Prezentarea și descrierea detaliată a schemelor și proceselor de purificare, regenerare și recuperare a aminei.
- Prezentarea și descrierea sistemelor de control ale emisiilor de amine, amoniac și alte substanțe nocive rezultate în urma proceselor de captare CO₂ cu amine.
- Prezentarea și descrierea efectului diferitor poluanți asupra degradării și pierderii de amină în timpul procesului de absorbție-desorbție CO₂.

SUMMARY OF PHD THESIS

Title

The absorption process of CO₂ from flue gases

by

Ing. Viorica CEBRUCEAN

Scientific advisors:

Prof.dr.ing. habil Ioana IONEL
Politehnica University of Timisoara

Timisoara, 25 September 2015

Introduction

Fossil fuel power plants generate significant amounts of CO₂ emissions into the atmosphere (>12 GtCO₂/year), which are believed to be the main cause of climate change. According to the International Energy Agency, the electricity production from fossil fuels will increase by about 30%, by 2035, which will inevitably lead to more CO₂ emitted into the atmosphere.

Coal-fired power plants generate the largest amount of these emissions while providing more than 40% of the global electricity. Several strategies can be applied in order to mitigate the emissions of CO₂ from coal-fired power plants, such as, increasing the efficiency of the plant, co-firing biomass with coal, capturing carbon from the process and storing it underground. Among these options, the only technology that can significantly reduce the energy related CO₂ emissions is carbon capture and storage.

Carbon capture technologies

There are three main technology options to capture CO₂ from fossil fuel power generation plants, namely:

- **Post-combustion:** This technology involves the separation of CO₂ from the flue gas after combustion. Before discharging to the atmosphere, the flue gas stream is passed through a system in which most of the CO₂ is separated. The captured CO₂ is then dehydrated, compressed and transported to a storage site while the remaining gases, such as N₂, O₂ and vapors are discharged directly to the atmosphere. The most advanced post-combustion carbon capture technology is based on the absorption process using chemical solvents, such as, monoethanolamine. Since the concentration of CO₂ in the flue gas is low, e.g., 4% (by volume) in the flue gas from natural gas combustion and about 15% from coal combustion, the chemical absorption process is the most preferred one, offering high capture efficiency and selectivity. One of the advantages of post-combustion capture is that it can be easily retrofitted onto existing power plants without influencing the combustion process. In addition, the capture plant can be shut down whenever needed. This will be the first technology applied at commercial scale to coal-fired power plants.
- **Oxy-fuel combustion:** Unlike post-combustion, in oxy-fuel combustion, the combustion air is replaced by oxygen or a mixture of oxygen and recycled flue gas, producing a gas stream containing mainly CO₂ and H₂O. After condensation of water vapor, the CO₂ can be readily sequestered. A power plant with oxy-fuel combustion technology for CO₂ capture is mainly formed of three components: the air separation unit for oxygen production, the steam generator where combustion and heat exchange take place, and the CO₂ capture and compression unit. Since, oxy-fuel combustion needs large quantities of oxygen, currently, the technology based on cryogenic separation is the most preferred one for oxygen production. Now commercially available units can produce up to 5000 tO₂/day, which is sufficient for a plant with a net capacity of 250 MWe. In addition to oxygen production, a large portion of the flue gas

should be recycled back to the boiler in order to control the combustion temperature and to reconstitute the gas volume. One of the advantages of oxy-fuel combustion is that it leads to a reduction in the emissions of NO_x . This is mainly due to the use of oxygen for combustion, eliminating nitrogen from air, and to the re-burning effect with flue gas recycling. The main disadvantage of oxy-fuel combustion is that a large quantity of oxygen is needed, which is expensive, both in terms of capital costs and energy consumption.

- **Pre-combustion** (or fuel decarbonization): In this process the fuel is partially oxidized by oxygen or air, and/or steam, producing a gas composed mainly of carbon monoxide and hydrogen. The resulting gas is then shifted in a catalytic reactor, producing CO_2 and H_2 . After that, the CO_2 is removed from the CO_2/H_2 mixture by means of physical or chemical solvents while the H_2 -rich gas is used as fuel. Chemical solvent processes are used for removing the CO_2 from the shifted syngas by means of a chemical reaction and partial pressures below 1.5 MPa. While physical solvent processes are mostly applicable to gaseous streams which have a high CO_2 partial pressure. When coal is used as feedstock there will be employed several stages of gas purification in order to remove solid particles, sulfur compounds and other impurities before the capture unit. Removing CO_2 before combustion offers some advantages. First, CO_2 is not yet diluted by the combustion air. Second, the concentration of CO_2 in the stream can range from 15% up to 60% and the total pressure is typically between 2-7 MPa, which allows for easier removal of CO_2 . However, the capital cost of coal gasification plants is much higher than that of conventional pulverized coal power plants.

Among CO_2 capture technologies, post-combustion CO_2 capture is the most advanced one that can be relatively easily integrated into existing or new power plants without altering the combustion process. Currently, post-combustion capture with chemical absorption using an aqueous amine solution is the most selected process, offering high capture efficiency and selectivity.

Effect of efficiency improvement and carbon capture

Figure 1.8 shows the effect of efficiency improvement on the emissions of CO_2 from a coal-fired power plant. At 50% efficiency, the power plant will emit up to 34% less CO_2 than a plant with a thermal efficiency of 33%. The addition of carbon capture technology will further reduce the emissions of CO_2 by more than 85% in comparison with the reference plant without carbon capture. However, to achieve such a reduction, the capture unit may consume up to 30% of the energy produced by the plant, which means more fuel should be burnt in order to generate the same amount of energy as the plant without carbon capture.

Examples of the most efficient coal-fired power plants, without carbon capture, are given in Table 1.1 and a list of the EU most CO_2 -polluting coal-fired power plants is presented in Table 1.2.

Objectives of PhD study

- Detailed investigation of the CO₂ absorption process from the coal-derived flue gas by means of an aqueous solution of monoethanolamine and identification of parameters that influence the process.
- Integration of post-combustion capture technology to a coal-fired power plant and identification of solutions to improve the energy performance.
- Development and validation of models for the (i) CO₂ absorption process with MEA, (ii) coal combustion process, (iii) flue gas cleaning system, and (iv) steam cycle of the power plant.

Emission control and solvent purification

Amine emission control

In amine-based capture systems, a significant amount of amine can be lost by vaporization and mechanical entrainment. In order to control the amine emissions from the capture units several methods have been proposed, for instance, by washing the exit gas stream with water and/or an acid. In this design the absorption column is equipped at the top with a single or multiple washing sections. For example, by washing the exit gas stream in a two stage washing section, the concentration of amine can be reduced from 25 ppm to around 8 ppm. Another method proposed for the amine emission control is based on the adsorption process. Low energy consumption and no need for water or other chemical substances during the process are the main advantages. The cost of adsorption-based technology will depend mainly on the concentration of amine/ammonia emissions in the exit gas stream and the required removal rate to be achieved. Furthermore, the use of demisters can be effectively used to remove liquid droplets from the gas stream. It was shown that the droplets with sizes above 5 μm can be completely retained. In order to remove smaller droplets, special fibers will be used in the demister. Recently, a Brownian-type demister was tested at pilot scale achieving high emission removal rates. However, the main disadvantage of this type of demisters is high pressure drop that leads to increased energy consumption.

Amine purification

The following technologies can be applied to purify amine solutions:

- **Thermal reclaiming:** In this process, heat is used to purify the amine solution. Figure 3.1 shows a thermal reclaiming process. A small amount of lean amine solution is extracted from the reboiler bottom and sent to the reclaimer where the amine and water are vaporized while the impurities are retained in the reclaimer. By applying this process high removal efficiency of degradation products as well as that of non-volatile substances can be achieved. In addition, there is no need for additional upstream pre-treating processes. The amount of wastes generated is very low. However, low amine recovery rates, high thermal energy requirements, corrosion issues as well as high cost are the main disadvantages of this process. In order to improve the process, different

schemes as well as new types of thermal reclaiming have been proposed that can achieve better performances (e.g., higher amine recovery rates).

- **Ion exchange:** This is a reversible process involving the exchange of ions between a liquid and a solid phase. A simplified scheme of the ion exchange process proposed for the removal of undesirable ions from the amine solution is shown in Figure 3.2. It consists of two columns, one packed with cation exchange resins while the other one with anion exchange resins. Positively charged ions from the contaminated amine solution (e.g., Na^+) will be removed and replaced by a hydrogen ion (H^+) in the column with cation exchange resins while negatively charged ions (e.g., Cl^-) will be removed and replaced by a hydroxide ion (OH^-) in the column with anion exchange resins. The process continues until all exchange sites on the resin are filled with a contaminant ion. The loaded resin is then regenerated. Cation exchange resins are regenerated with an acid (e.g., by treatment with sulfuric acid), while anion resins are regenerated with a base (e.g., by using sodium hydroxide). Ion exchange is best for low feed salt concentration, has a low energy consumption, and its wastes are biodegradable. However, impossibility of removing non-ionic species, high consumption of chemical substances and water, high equipment costs make the process unattractive.
- **Electrodialysis:** Within this process a direct current and ion exchange membranes are used to remove ions from the degraded amine solution. A typical electrodialysis cell consists of a stack with alternating cation and anion selective membranes located between two electrodes as schematically shown in Figure 3.3. When a current is applied, the cations will move toward the negative electrode passing through cation exchange membranes while the anions will move toward the positive electrode passing through anion exchange membranes. The main advantages of an electrodialysis process are lower chemical and water consumption than ion exchange, can achieve high amine recovery rates and better if the salt concentration in the feed is high. But, high power consumption, generation of large amounts of waste, leaving uncharged contaminants in the solution after the process, high costs of membranes are some of the disadvantages when considering electrodialysis.

CO₂ capture process description and simulation

CO₂ absorption process

A simplified process flow diagram of a MEA-based process investigated in this study is shown in Figure E 1. The flue gas after pre-treating, with reduced temperature and low impurities content, enters the absorber column where it contacts, counter-currently, with the aqueous amine-based solution. The CO₂ from the flue gas reacts with the absorbent forming a CO₂-rich solution, which is then pumped to the desorber column, via a lean/rich heat exchanger. The clean flue gas exits the absorber and is further washed in the washing section to remove any amine residues. In the desorber, the CO₂ is released from the liquid absorbent as a result of the heat provided by the low pressure steam in the reboiler. The CO₂-lean

solution from the desorber bottom is then sent back to the absorber column for the next cycle. The CO₂ product stream from the desorber column is further compressed, dehydrated and transported to a storage site.

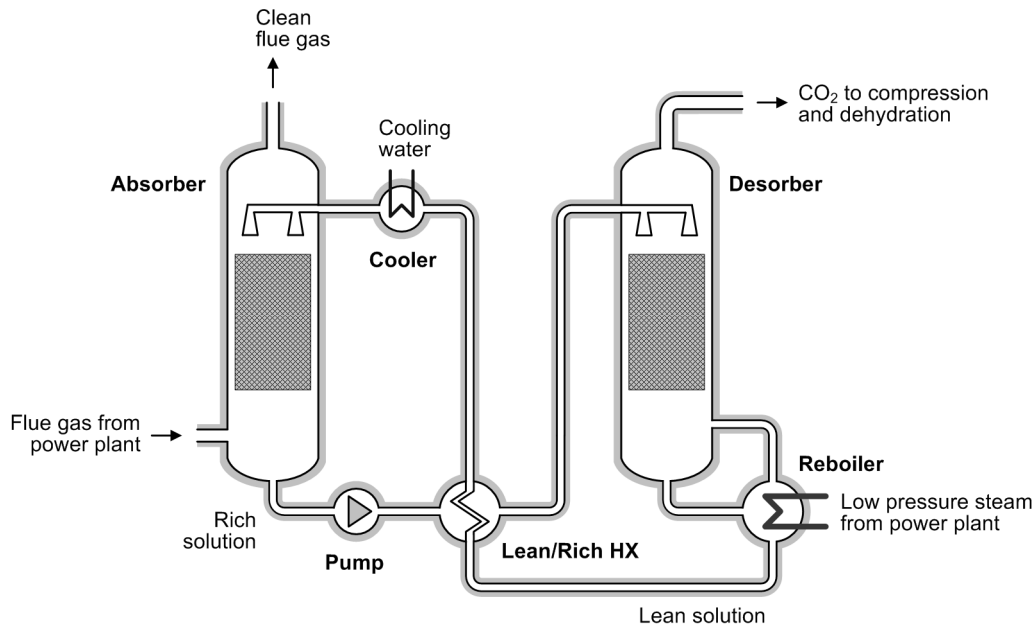


Figure E 1. Simplified flow diagram of MEA-based chemical absorption process.

The flue gas treated in the capture unit is derived from the combustion of three different coal types, namely, from the combustion of a bituminous coal, subbituminous coal and lignite. Their properties are given in Table 4.1.

Simulation

Figures 4.4, 4.5, 4.8 and 4.9 show the process flow diagrams developed in Aspen Plus for the coal combustion process and flue gas cleaning, the steam cycle, the CO₂ absorption process and the compression process, respectively.

To model and simulate different processes the following main unit operation blocks were used: "RYield" for fuel decomposition; "RGibbs" was used for the combustion process; "Compr" was used for modeling the steam turbine operation and gas compression; "Heater" blocks were used for modeling heat exchangers; with "RadFrac" columns both the absorber and the desorber were modeled.

The following property methods were used: PR-BM (Peng-Robinson equation of state with the Boston-Mathias alpha function) for the combustion process, STEAMNBS (NBS/NRC steam table) method for the water-steam cycle and ELECNRTL (Electrolyte NRTL model with Redlich-Kwong equation of state) for the CO₂-MEA absorption process.

The main assumptions used to model and simulate the CO₂ absorption process integrated into a coal-fired power plant are summarized in Table E 1.

Table E 1. Key assumptions used for modeling the coal-fired power plant with CO₂ capture plant.

| Parameter | Value |
|--|-----------------------------------|
| Combustion: | |
| O ₂ content in flue gas after APH (mol/mol) | 0.0247/0.0239/0.0231 ^a |
| Flue gas temperature after APH (°C) | 169/143/143 ^a |
| Air leakage in APH (%) | 5.5 |
| Ash distribution, BA/FA (%) | 20/80 |
| Steam cycle: | |
| Live steam pressure/temperature (bar/°C) | 242.3/593.3 |
| Reheat pressure/temperature (bar/°C) | 45.2/593.3 |
| Boiler feed water temperature (°C) | 291.3 |
| Condenser pressure (bar) | 0.069 |
| Cooling water temperature (°C) | 16 |
| Turbine isentropic efficiency, HP/IP/LP (-) | 0.83/0.88/0.93 |
| Turbine mechanical efficiency (-) | 0.99 |
| Generator efficiency (-) | 0.985 |
| CO₂ capture: | |
| MEA concentration (wt%) | 30 |
| CO ₂ absorption rate (%) | 90 |
| Lean/rich heat exchanger temperature difference (°C) | 5 |
| Lean solvent inlet temperature (°C) | 40 |
| Flue gas inlet temperature (°C) | 40 |
| Reboiler temperature difference (°C) | 10 |
| Absorber/desorber operating pressure (bar) | 1.0/1.7 |
| Absorber/desorber pressure drop (bar) | 0.14/0.20 |
| CO₂ compression: | |
| Final delivery pressure (bar) | 110 |
| Number of stages (-) | 7 |
| Compression ratio (-) | 1.8 |
| Intercoolers outlet temperature (°C) | 30 |
| Intercoolers pressure drop (% of inlet stream) | 2 |

^a First value refers to the case with bituminous coal combustion, second for the subbituminous case and third for the lignite case.

Results and conclusions

Effect of lean loading

Figure 5.1 shows the reboiler heat duty and the solvent specific flow rate at varied lean loadings. As shown in the figure, at low lean loadings (<0.2 mol CO₂/mol MEA) the reboiler heat duty is very high. This is because more steam is required to strip the CO₂ from the rich solution to a required CO₂ concentration in the lean solution. With the increase of lean loading, less steam is required and, hence the reboiler heat duty decreases. At the same time, the absorption capacity of the solvent decreases leading to a higher solvent flow rate to remove 90% of CO₂ from the flue gas. A slight increase in the reboiler heat duty is observed above a certain lean loading (>0.25 mol CO₂/mol MEA). This is attributed to the sensible heat demand of the increased flow rate of the rich solvent.

The simulation results showed that the lowest reboiler heat duty of 3.45 MJ/kg CO₂ captured is achieved for a 30 wt% MEA solution with a lean loading of

0.25 mol CO₂/mol MEA. At this loading, the solvent flow rate needed to remove 90% of CO₂ was 19.5 kg/kg CO₂ captured.

Figure 5.2 shows the thermal energy requirement and the solvent flow rate necessary for the capture of CO₂ from the flue gas of a bituminous-, subbituminous- and lignite-based power plant. As can be seen, both the energy requirement and the solvent flow rate are the highest for the case with lignite combustion. The thermal energy requirement of the lignite case increases by 15.4% and 6% when compared to the bituminous and subbituminous case, respectively. This will affect directly the energy performance of the plant since more steam will be extracted from the steam cycle.

Effect of CO₂ absorption rate

The effect of the CO₂ absorption rate on the reboiler heat duty and solvent flow rate is shown in Figure 5.3. The results were obtained for the absorption of CO₂ from the flue gas resulted from the combustion of bituminous coal. As can be seen, the reboiler heat duty and the solvent flow rate decrease with reducing the CO₂ absorption rate in the absorber. For 50% absorption rate, the energy requirement decreases by 46.6% while the solvent flow rate by 47.4%. Furthermore, the power and the cooling duty decrease as well.

Effect of MEA concentration

The effect of MEA concentration on the reboiler heat duty, solvent flow rate and cooling water requirements is shown in Figure 5.4. In this case, the results were obtained for cases with MEA concentrations of 20, 30 and 40 wt%. It was shown that, for example, by increasing the concentration of MEA from 30 wt% to 40 wt% the reboiler heat duty decreases by approximately 10% while the solvent flow rate and the cooling water requirements by 17%. However, it should be said that the use of more concentrated solutions can lead to higher corrosion and increased amine emission from the system. In addition, since the reboiler temperature increases it can also lead to thermal degradation of the solvent.

Effect of lean solution temperature

Figure 5.5 shows the effect of the lean solvent temperature at the absorber inlet on the solvent flow rate and the cooling water requirements. The inlet temperature of the lean solvent was varied between 30°C and 50°C. The CO₂ absorption rate in the absorber was set to 90%. Lower temperatures favor the absorption process and, as a consequence, the required solvent flow rate to remove 90% CO₂ decreases. For instance, the solvent flow rate is 20.3 kg/s less if the inlet temperature is lowered from 40°C to 30°C. However, the cooling duty of the CO₂ absorption-desorption process increases since more cooling water is required to cool the lean solution. The cooling water requirements increase from approximately 7600 kg/s to 9200 kg/s when the solvent inlet temperature drops to 30°C from 40°C.

Effect of flue gas temperature

Figure 5.6 shows the effect of the flue gas inlet temperature on the process thermal energy requirement, solvent flow rate and cooling water requirements. The temperature of the flue gas at the absorber inlet was varied between 30°C and

50°C. As can be seen, operating the absorption process with lower flue gas temperatures can reduce the consumption energy, solvent and cooling water. For a reduction of the flue gas temperature by 10°C, the solvent flow rate decreases by ~2.7%, the heat duty by ~1.8% and the cooling duty by ~1.6%. The decrease in cooling duty is mainly attributed to a lower requirement of cooling water for the lean solvent cooling.

Effect of lean/rich heat exchanger temperature difference

In Figure 5.7 the temperature difference between the hot outlet and the cold inlet stream in the lean/rich heat exchanger was varied in order to investigate its effect on the process heat and cooling duty. It is shown that, by setting the temperature difference to 10°C, the reboiler heat duty increases since more heat is required to increase the temperature of the rich solution. The reboiler heat duty increases by 3.8%. The cooling duty also increases since the lean solution exiting the lean/rich heat exchanger is at higher temperature. The cooling duty increases by 4.5%.

Effect of desorber pressure

The effect of the operating pressure in the desorber on the heat and cooling duty, as well as on the specific energy consumption of the CO₂ compressor is shown in Figure 5.8. For this case the desorber pressure was varied between 1.5-1.9 bar. The simulation results showed that, for example, by increasing the operating pressure from 1.7 bar to 1.9 bar can reduce the reboiler heat duty by 1.1%, the cooling duty by 1.5% and the energy consumption for the compression of CO₂ by 3.3%.

Effect of CO₂ capture on the energy performance of coal-fired power plants

Figure 5.9 shows the effect of steam extraction for solvent regeneration on the gross output of the plant. Steam was extracted from the IP/LP crossover at 9.3 bar, expanded in an auxiliary turbine to a required pressure and then desuperheated before entering the reboiler. Resulting condensate was returned to the main condenser. As shown in the figure, the addition of CO₂ capture to a lignite-based power plant reduces the gross output of the plant by 19.5%, to 467 MW, compared to the reference plant. For plants based on bituminous and subbituminous coals the energy penalty was 16.9% and 18.4%, respectively.

The amount of steam extracted is significant and represents more than 50% of the total steam flowing through the IP/LP crossover. It was shown that the amount of steam extracted from the steam cycle of the lignite-based plant is 14.9% higher than that of the bituminous coal-based plant.

The effect of CO₂ capture on the net output of the plants based on three different coal types is shown in Figure 5.10. Besides steam extraction needed for solvent regeneration, the CO₂ capture plant requires significant quantities of electric power (120 kWh/t CO₂ captured, of which ~70% are due to CO₂ compression). As shown in the figure, the net output decreases by 26.5%, 28.9% and 30.8% for plants based on bituminous coal, subbituminous coal and lignite, respectively.

Effect of the location for reboiler condensate return

In this study two options were analyzed for the integration of the reboiler condensate, namely (i) condensate is returned to the main condenser and (ii) condensate is returned to the deaerator. The effect of the reboiler condensate return location on the power generation gross output is shown in Figure 5.11. As can be seen, returning the reboiler condensate to the deaerator has a positive effect on the power generation. On average, the gross output increases by 2.3%.

As shown in Figure E 2, the net plant efficiency increases by 0.7-0.8% percentage points if the reboiler condensate is returned to the deaerator. It also shows that the efficiency of the plant firing bituminous coal is the highest among the plants investigated. The performance indicators for the bituminous coal-fired power plant with/without CO₂ capture using two different integration options for the reboiler condensate are given in Table E 2.

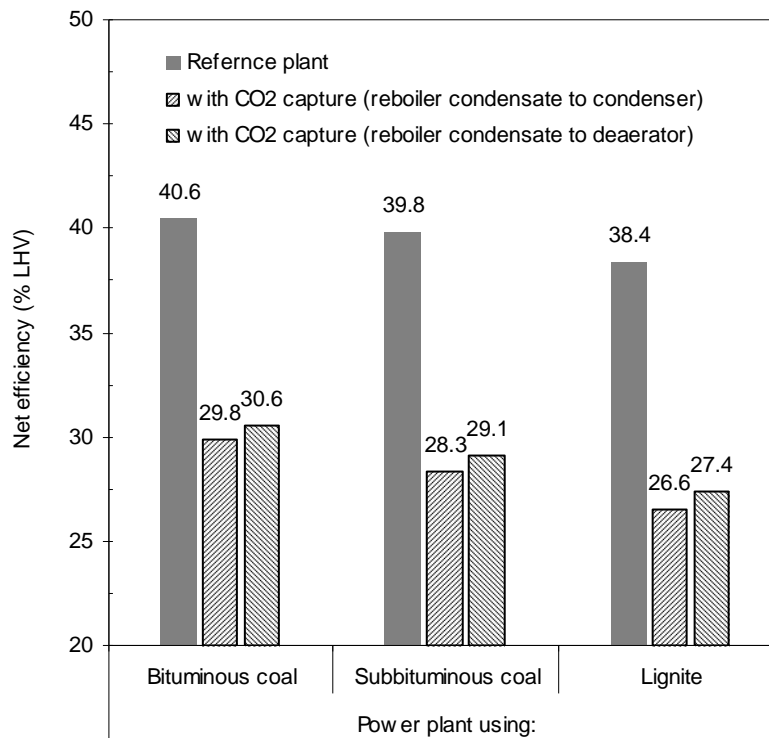


Figure E 2. Effect of CO₂ capture on the efficiency of coal-fired power plants.

Table E 2. Performance of a bituminous coal-fired power plant with and without MEA-based post-combustion CO₂ capture

| Carbon capture | No | Yes | |
|---|--------|----------------|-----------|
| | | Main condenser | Deaerator |
| Reboiler condensate integration | | | |
| Heat input (MWth) | 1355.3 | | |
| Gross output (MW) | 580.0 | 481.9 | 491.9 |
| Plant auxiliary (MW) | 30.4 | 30.4 | 30.4 |
| CO ₂ capture (MW) | | 47.3 | 47.3 |
| Net output (MW) | 549.7 | 404.2 | 414.3 |
| Net efficiency (%) | 40.6 | 29.8 | 30.6 |
| Efficiency penalty (% points) | | 10.7 | 10.0 |
| Energy penalty (%) | | 26.5 | 24.6 |
| Specific coal consumption (kg/MWh) | 339.4 | 461.6 | 450.4 |
| Specific CO ₂ emissions (kg/MWh) | 794.5 | 108.0 | 105.4 |
| Avoided CO ₂ (%) | | 86.4 | 86.7 |

BIBLIOGRAFIE

1. Abu-Zahra MRM, Schneiders LHJ, Niederer JPM, Feron PHM, Versteeg GF. CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2007; 1: 37-46.
2. Agbonghae EO, Hughes KJ, Ingham DB, Ma L, Pourkashanian M. Optimal process design of commercial-scale amine-based CO₂ capture plants. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2014; 53: 14815-14829.
3. Aroonwilas A, Tontiwachwuthikul P, Chakma A. Effects of operating and design parameters on CO₂ absorption in columns with structured packings. *Separation and Purification Technology* 2001; 24: 403-411.
4. Aroonwilas A, Veawab A. *Heat recovery gas absorption process*. Patent, WO/2007/107004, 2007.
5. Aroonwilas A, Veawab A. Integration of CO₂ capture unit using single- and blended-amines into supercritical coal-fired power plants: Implications for emission and energy management. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2007; 1: 143-150.
6. Baburao B, Bedell S, Restrepo P, Schmidt D, Schubert C, DeBolt B, Haji I, Chopin F. Advanced amine process technology operations and results from demonstration facility at EDF Le Havre. *Energy Procedia* 2014; 63: 6173-6187.
7. Bade OM, Knudsen JN, Gorset O, Askestad I. Controlling amine mist formation in CO₂ capture from residual catalytic cracker (RCC) flue gas. *Energy Procedia* 2014; 63: 884-892.
8. Bailey DW, Feron PHM. Post-combustion decarbonisation processes. *Oil and Gas Science and Technology - Rev. IFP* 2005; 60: 461-474.

9. Barchas R,
Davis E. The Kerr-McGee/ABB Lummus crest technology for the recovery of CO₂ from stack gases. *Energy Conversion and Management* 1992, 33:333-340.
10. Bazhenov S,
Vasilevsky V,
Rieder A,
Unterberger S,
Grushevenko E,
Volkov V,
Schallert B,
Volkov A. Heat stable salts (HSS) removal by electro dialysis: reclaiming of MEA used in post-combustion CO₂-capture. *Energy Procedia* 2014; 63:6349-6356.
11. Bedell SA. Oxidative degradation mechanisms for amines in flue gas capture. *Energy Procedia* 2009; 1:771-778.
12. CAESAR *D 4.9 European best practice guidelines for assessment of CO₂ capture technologies*. 2011.
13. Cebrucean D,
Cebrucean V,
Ionel I. CO₂ capture and storage from fossil fuel power plants. *Energy Procedia* 2014; 63:18-26.
14. Cebrucean D,
Cebrucean V,
Ionel I. Towards low emission power plants: Biomass co-firing combined with post-combustion CO₂ capture. *Proceeding of the 22nd European Biomass Conference 2014*, 749-753.
15. Cebrucean D,
Cebrucean V,
Ionel I. Emissions mitigation from biomass co-firing with coal in fluidized bed. *Proceedings of the 21st European Biomass Conference and Exhibition 2013*, 1203-1206.
16. Cebrucean D,
Cebrucean V,
Ionel I. Post-combustion CO₂ capture technologies for coal-fired power plants. *Proceedings of the 2nd International Conference „Ecology of Urban Areas 2012” 2012*, 28-36.
17. Cebrucean D. *Cercetări privind captarea CO₂ rezultat din arderea combustibililor fosili sau neconvenționali*. Teză de doctorat, Universitatea Politehnica Timișoara, 2010.
18. **Cebrucean V**,
Ionel I. CO₂ capture from flue gas with monoethanolamine. *Revista de Chimie* 2012; 63:678-681.

19. **Cebucean V**, Ionel I, Cebucean D. CO₂ capture from biomass-coal co-combustion flue gases. *Lecture Notes in Information Technology: Future Electrical Power and Energy Systems* 2012; 9:527-531.
20. **Cebucean V**, Ionel I, Cebucean D. Post-combustion CO₂ capture from coal-fired power plants. *Scientific Bulletin of the Politehnica Institute of Iasi* 2010; LVI (LX):181-190.
21. Chapel DG, Mariz CL, Ernest J. Recovery of CO₂ from flue gases: Commercial trends. *Canadian Society of Chemical Engineers Annual Meeting*, 4-6 October 1999, Saskatoon, Saskatchewan, Canada.
22. Chen X, Freeman SA, Rochelle GT. Foaming of aqueous piperazine and monoethanolamine for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2011; 5:381-386.
23. Chi S, Rochelle GT. Oxidative degradation of monoethanolamine. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2002; 41:4178-4186.
24. Cifre PG, Brechtel K, Hoch S, Garcia H, Asprion N, Hasse H, Scheffknecht G. Integration of a chemical process model in a power plant modelling tool for the simulation of an amine based CO₂ scrubber. *Fuel* 2009; 88:2481-2488.
25. Constantin C. Viitorul centralelor termoelectrice în contextul Comunicării Comisiei "Perspectiva energetică 2050". *Forumul Energiei pentru Europa Centrală și de Est – FOREN2012*, Prezentare, 17-21 iunie, Neptun-Olimp, România, 2012.
26. Constantin C. *Cercetări privind strategia de dezvoltare a proiectelor de investiții din sectorul energetic cu impact semnificativ asupra schimbărilor climatice*. Teză de doctorat, Universitatea Politehnica Timișoara, 2011.
27. Cousins A, Wardhaugh LT, Feron PHM. Preliminary analysis of process flow sheet modifications for energy efficient CO₂ capture from flue gases using chemical absorption. *Chemical Engineering Research and Design* 2011; 89:1237-1251.

28. Cousins A, Wardhaugh LT, Feron PHM. A survey of process flow sheet modifications for energy efficient CO₂ capture from flue gases using chemical absorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2011; 5:605-619.
29. Cummings AL, Smith GD, Nelsen DK. Advances in amine reclaiming – Why there's no excuse to operate a dirty amine system. *Laurence Reid Gas Conditioning Conference*, 27 February 2007, Dickinson TX, USA.
30. Davidson RM. *Post-combustion carbon capture from coal fired plants – solvent scrubbing*. IEA Clean Coal Centre, CCC/125, 2007.
31. Davidson RM. *Pre-combustion capture of CO₂ in IGCC plants*. IEA Clean Coal Centre, CCC/191, 2011.
32. Davison J. Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂. *Energy* 2007; 32:1163-1176.
33. Dumeé L, Scholes C, Stevens G, Kentish S. Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO₂ capture: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2012; 10:443-455.
34. ElMoudir W, Fairchild J, Aboudheir A. HTC solvent reclaimer system at Searles Valley Minerals Facility in Trona, California. *Energy Procedia* 2014; 63:6156-6165.
35. Figueroa JD, Fout T, Plasynski S, McIlvried H, Srivastava RD. Advances in CO₂ capture technology – The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2008; 2:9-20.
36. GCCSI. Large scale CCS projects. <https://www.globalccsinstitute.com/projects/large-scale-ccs-projects#map>. Accesat: August 2015
37. GCCSI. *CO₂ capture technologies: Technology options for CO₂ capture*. GCCSI, 2012.
38. Goff GS, Rochelle GT. Oxidation inhibitors for copper and iron catalyzed degradation of monoethanolamine in CO₂ capture processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2006; 45:2513-2521.

39. Graf OF, Bade OM, Gorset O, Woodhouse S. *Method and plant for amine emission control*. US 2011/0308389 A1, 2011.
40. Hanak DP, Biliyok C, Yeung H, Bialecki R. Heat integration and exergy analysis for a supercritical high-ash coal-fired power plant integrated with a post-combustion carbon capture process. *Fuel* 2014; 134: 126-139.
41. IEA *Fossil fuel-fired power generation: Case studies of recently constructed coal- and gas-fired power plants*. OECD/IEA, 2007.
42. IEA *Cost and performance of carbon dioxide capture from power generation*. OECD/IEA, 2010.
43. IEA *World energy outlook*. OECD/IEA, 2012a.
44. IEA *Energy technology perspective 2012. Pathways to a clean energy system*. OECD/IEA, 2012b.
45. IEA *Key world energy statistics*. OECD/IEA, 2014a.
46. IEA *CO₂ emissions from fuel combustion. Highlights*. OECD/IEA, 2014b.
47. IEAGHG *Evaluation of reclaimer sludge disposal from post-combustion CO₂ capture*. Report 2014/02, March 2014.
48. IEAGHG *Gaseous emissions from amine based post combustion CO₂ capture processes and their deep removal*. Report 2012/07, 2012.
49. IEAGHG *Environmental impacts of amine emissions during post combustion capture*. Report 2010/11, 2010.
50. Iijima M, Tatsumi M, Yagi Y, Ogura K. *Reclaiming apparatus and reclaiming method*. US 2013/0206000 A1.
51. Ionel I, Ungureanu C, Bisorca D. *Termoenergetica și Mediul*. Editura Politehnica, 2006.

52. IPCC *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. Prepared by Working Group III of the IPCC, B. Metz et al. (eds.), Cambridge University Press, 2005.
53. IPCC *Climate change 2014: Mitigation of climate change*. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, 2014.
54. Kamijo T, Kajiya Y, Endo T, Nagayasu H, Tanaka H, Hirata T, Yonekawa T, Tsujiuchi T. SO₃ impact on amine emission and emission reduction technology. *Energy Procedia* 2013; 37: 1793-1796.
55. Khakharia P, Huizinga A, Lopez CJ, Sanchez CS, Mercader FD, Vlugt TJH, Goetheer E. Acid wash scrubbing as a countermeasure for ammonia emissions from a postcombustion CO₂ capture plant. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2014a; 53(33): 13195-13204.
56. Khakharia P, Kvamsdal HM, da Silva EF, Vlugt TJH, Goetheer E. Field study of a Brownian Demister Unit to reduce aerosol based emission from a post combustion CO₂ capture plant. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2014b; 28: 57-64.
57. Kittel J, Idem R, Gelowitz D, Tontiwachwuthikul P, Parrain G, Bonneau A. Corrosion in MEA units for CO₂ capture: Pilot plant studies. *Energy Procedia* 2009; 1: 791-797.
58. Kladkaew N, Idem R, Tontiwachwuthikul P, Saiwan C. Corrosion behavior of carbon steel in the monoethanolamine-H₂O-CO₂-O₂-SO₂ system. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2009; 48: 8913-8919.
59. Knudsen JN, Jensen JN, Vilhelmsen PJ, Biede O. Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents. *Energy Procedia* 2009; 1: 783-790.

60. Knudsen JN, Bade OM, Anheden M, Bjorklund R, Gorset O, Woodhouse S. Novel concept for emission control in post combustion capture. *Energy Procedia* 2013; 37:1804-1813.
61. Kohl AL, Nielsen RB. *Gas Purification*. 5th ed., Gulf Publishing Company, 1997.
62. Kvamsdal HM, Haugen G, Svendsen HF. Flue-gas cooling in post-combustion capture plants. *Chemical Engineering Research and Design* 2011; 89:1544-1552.
63. Le Moullec Y, Kanniche M. Screening of flowsheet modifications for an efficient monoethanolamine (MEA) based post-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2011; 5:727-740.
64. Le Moullec Y, Neveux T, Al Azkib A, Chikukwac A, Hoff KA. Process modifications for solvent-based post-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2014; 31:96-112.
65. Leites IL, Sama DA, Lior N. The theory and practice of energy saving in the chemical industry: some methods for reducing thermodynamic irreversibility in chemical technology processes. *Energy* 2003; 28:55-97.
66. Liang Z, Gao H, Rongwong W, Na Y. Comparative studies of stripper overhead vapor integration-based configurations for post-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2015; 34:75-84.
67. Liebenthal U, Linnenberg S, Oexmann J, Kather A. Derivation of correlations to evaluate the impact of retrofitted post-combustion CO₂ capture processes on steam power plant performance. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2011; 5:1232-1239.
68. Liu X, Chen J, Luo X, Wang N, Meng H. Study on heat integration of supercritical coal-fired power plant with post-combustion CO₂ capture process through process simulation. *Fuel* 2015; 158:625-633.
69. Lockwood T. *Developments in oxyfuel combustion of coal*. IEA Clean Coal Centre, CCC/240, 2014.

70. Lucquiaud M, Gibbins J. Effective retrofitting of post-combustion CO₂ capture to coal-fired power plants and insensitivity of CO₂ abatement costs to base plant efficiency. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2011; 5:427-438.
71. Mangalapally HP, Hasse H. Pilot plant experiments for post-combustion carbon dioxide capture by reactive absorption with novel solvents. *Energy Procedia* 2011; 4:1-8.
72. Markewitz P, Kuckshinrichs W, Leitner W, Linssen J, Zapp P, Bongartz R, Schreiber A, Muller TE. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂. *Energy and Environmental Science* 2012; 5:7281-7305.
73. Maroto-Valer MM. *Developments and innovation in carbon dioxide (CO₂) capture and storage technology. Volume 1: Carbon dioxide (CO₂) capture, transport and industrial applications.* Woodhead Publishing Limited, 2010.
74. Mimura T, Nojo T, Ishida K, Nakashoji H, Tanaka H, Hirata T. *Amine recovery method and apparatus and decarbonation apparatus having same.* US 6784320 B2, 2004.
75. MIT. Power plant carbon dioxide capture and storage projects. https://sequestration.mit.edu/tools/projects/index_capture.html. Accesat: August 2015
76. MIT. *The future of coal.* MIT, 2007.
77. Moser P, Schmidt S, Stahl K. Investigation of trace elements in the inlet and outlet streams of a MEA-based post-combustion capture process results from the test programme at the Niederaussem pilot plant. *Energy Procedia* 2011; 4:473-479.
78. Nainar M, Veawab A. Corrosion in CO₂ capture unit using MEA-piperazine blends. *Energy Procedia* 2009; 1:231-235.

-
79. NETL *Aspen Plus simulation of CO₂ recovery process.* DOE-NETL-2002/1182, 2002.
80. NETL *Cost and performance baseline for fossil energy plants. Volume 3b: Low rank coal to electricity: Combustion cases.* DOE/NETL-2011/1463, 2011.
81. NETL *Cost and performance baseline for fossil energy plants. Volume 1: Bituminous coal and natural gas to electricity.* DOE/NETL-2010/1397, Revision 2a, 2013.
82. Oexmann J, Hasenbein C, Kather A. Semi-empirical model for the direct simulation of power plant with integrated post-combustion CO₂ capture processes by wet chemical absorption. *Energy Procedia* 2011; 4: 1276-1285.
83. Ostrowski W, Goral D. Final stage of first supercritical 460 MWe CFB boiler construction – First experience. *VGB PowerTech* 2010; 90: 61-65.
84. Oyenekan BA, Rochelle GT. Energy performance of stripper configurations for CO₂ capture by aqueous amines. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2006; 45: 2457-2464.
85. Oyenekan BA, Rochelle GT. Alternative stripper configurations for CO₂ capture by aqueous amines. *AIChE Journal* 2007; 53: 3144-3154.
86. Pal P, Banat F. Comparison of heavy metal ions removal from industrial lean amine solvent using ion exchange resins and sand coated with chitosan. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2014; 18: 227-236.
87. Plaza JM, Chen E, Rochelle GT. Absorber intercooling in CO₂ absorption by piperazine-promoted potassium carbonate. *AIChE Journal* 2010; 56: 905-914.
88. Reynolds AJ, Verheyen TV, Adeloju SB, Meuleman E, Feron P. Towards commercial scale postcombustion capture of CO₂ with monoethanolamine solvent: Key considerations for solvent management and environmental impacts. *Environmental Science and Technology* 2012; 46: 3643-3654.

89. Rochelle G, Chen E, Freeman S, van Wagener D, Xu Q, Voice A. Aqueous piperazine as the new standard for CO₂ capture technology. *Chemical Engineering Journal* 2011; 171:725-733.
90. Romeo LM, Espatolero S, Bolea I. Designing a supercritical steam cycle to integrate the energy requirements of CO₂ amine scrubbing. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2008a; 2:563-570.
91. Romeo LM, Bolea I, Escosa JM. Integration of power plant and amine scrubbing to reduce CO₂ capture costs. *Applied Thermal Engineering* 2008b; 28:1039-1046.
92. Sanchez Fernandez E, Goetheer ELV, Manzolini G, Macchi E, Rezvani S, Vlugt TJH. Thermodynamic assessment of amine based CO₂ capture technologies in power plants based on European Benchmarking Task Force methodology. *Fuel* 2014; 129:318-329.
93. Sander MT, Mariz CL. The Fluor Daniel Econamine FG Process – Past experience and present day focus. *Energy Conversion and Management* 1992; 33:341-348.
94. Sanpasertparnich T, Idem R, Bolea I, deMontigny D, Tontiwachwuthikul P. Integration of post-combustion capture and storage into a pulverized coal-fired power plant. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2010; 4:499-510.
95. Sexton AJ, Rochelle GT. Catalysts and inhibitors for oxidative degradation of monoethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2009; 3:704-711.
96. Sharma SD, Azzi M. A critical review of existing strategies for emission control in the monoethanolamine-based carbon capture process and some recommendations for improved strategies. *Fuel* 2014; 121:178-188.
97. Shreir LL, Jarman RA, Burstein GT. *Corrosion*. 3rd ed., Elsevier, 1994.
98. Soosaiprakasam IR, Veawab A. Corrosion and polarization behavior of carbon steel in MEA-based CO₂ capture process. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2008; 2:553-562.

99. Stephennea K. Start-Up of world's first commercial post-combustion coal fired CCS project: Contribution of Shell Cansolv to SaskPower Boundary Dam ICCS Project. *Energy Procedia* 2014; 63:6106-6110.
100. Strazisar BR, Anderson RR, White CM. Degradation pathways for monoethanolamine in a CO₂ capture facility. *Energy and Fuels* 17 (4), 1034-1039, 2003.
101. Suda T, Fujii M, Yoshida K, Iijima M, Seto T, Mitsuoka S. Development of flue gas carbon dioxide recovery technology. *Energy Conversion and Management* 1992; 33:317-324.
102. Supap T, Idem R, Tontiwachwuthikul P, Saiwan C. Kinetics of sulfur dioxide- and oxygen-induced degradation of aqueous monoethanolamine solution during CO₂ absorption from power plant flue gas streams. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2009; 3:133-142.
103. Tanthapanichakoon W, Veawab A, McGarvey B. Electrochemical investigation on the effect of heat-stable salts on corrosion in CO₂ capture plants using aqueous solution of MEA. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2006; 45:2586-2593.
104. Thitakamol B, Veawab A, Aroonwilas A. Foaming in amine-based CO₂ capture process: Experiment, modeling and simulation. *Energy Procedia* 2009; 1:1381-1386.
105. Thitakamol B, Veawab A, Aroonwilas A. Environmental impacts of absorption-based CO₂ capture unit for post-combustion treatment of flue gas from coal-fired power plant. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2007; 1(3):318-342.
106. Thitakamol B, Veawab A. Foaming behavior in CO₂ absorption process using aqueous solutions of single and blended alkanolamines. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2008; 47:216-225.
107. Tomescu CE. *Cercetări privind optimizarea integrării unei instalații de captare CO₂ la blocul energetic de 330 MW pe lignit. Teză de doctorat, Universitatea Politehnica Timișoara, 2013.*

108. Ungureanu C,
Pănoiu N,
Zubcu V,
Ionel I. *Combustibili. Instalații de ardere. Cazane.* Editura Politehnica, 1998.
109. Uyanga IJ,
Idem RO. Studies of SO₂- and O₂-induced degradation of aqueous MEA during CO₂ capture from power plant flue gas streams. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2007; 46:2558-2566.
110. Van Wagener DH,
Liebenthal U,
Plaza JM,
Kather A,
Rochelle GT. Maximizing coal-fired power plant efficiency with integration of amine-based CO₂ capture in greenfield and retrofit scenarios. *Energy* 2014; 72:824-831.
111. Veawab A,
Tontiwachwuthikul P,
Bhole SD. Studies of corrosion and corrosion control in a CO₂-2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP) environment. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1997; 36:264-269.
112. Vitse F,
Baburao B,
Dugas R,
Czarnecki L,
Schubert C. Technology and pilot plant results of the advanced amine process. *Energy Procedia* 2011; 4:5527-5533.
113. Volkov A,
Vasilevsky V,
Bazhenov S,
Volkov V,
Rieder A,
Unterberger S,
Schallert B. Reclaiming of monoethanolamine (MEA) used in post-combustion CO₂-capture with electrodialysis. *Energy Procedia* 2014; 51:148-153.
114. Xu Q,
Rochelle GT. Solvent reclaiming by crystallization of potassium sulfate. *Energy Procedia* 2009; 1:1205-1212.
115. Zheng L,
Tan Y. Overview of oxy-fuel combustion technology for CO₂ capture. *CornerStone* 2013; 1:48-52.