



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW

KATEDRA CHEMII WĘGLA I NAUK O ŚRODOWISKU

Praca dyplomowa

Ocena możliwości rozszerzenia zakresu badawczego mobilnego układu do testów sorbentów o badania sorbentów do usuwania CO₂ ze spalin

Assessment of the possibility of extending the research scope of a mobile system for sorbent testing to include the testing of sorbents for CO₂ removal from exhaust gases

Autor:

Kierunek studiów:

Opiekun pracy:

Miłosz Sowański

technologia chemiczna

dr hab. inż. Jerzy Górecki, prof. AGH

Kraków, 2022

Spis treści

Streszczenie	4
Summary	4
Cel i zakres pracy	5
CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	6
1. Efekt cieplarniany	6
1.1. Globalne ocieplenie	7
1.2. Gazy cieplarniane.....	10
2. Strategie redukcji CO ₂ - separacja	15
2.1. Adsorpcja.....	19
2.2. Adsorbenty	23
2.3. Zeolity.....	27
CZĘŚĆ PRAKTYCZNA.....	30
3. Aparatura	30
3.1. Układ do testów sorbentów do usuwania rtęci.....	30
3.2. Układ do testów sorbentów do usuwania CO ₂	37
4. Materiały	49
5. Procedury	52
5.1. Przygotowanie sorbentu do testu układu	52
5.2. Procedura testowania sorbentu	53
6. Wyniki.....	56
6.1. Modyfikacje i testy układu	56
6.1.1. Wersja wstępna układu	56
6.1.2. Wersja układu nr 1	60
6.1.3. Wersja układu nr 2	63
6.1.4. Wersja końcowa układu	64
6.2. Opracowanie procedury testowej	64
6.3. Testy sorbentów z wykorzystaniem opracowanego układu i procedury	68

7. Wnioski	71
Bibliografia	72

Streszczenie

Niniejsza praca przedstawia badania związane z testami sorbentów do usuwania ditlenku węgla ze spalin. Przeprowadzony przegląd literatury pozwolił zarysować problematykę ograniczenia emisji ditlenku węgla do atmosfery oraz przedstawić metody separacji CO₂ prowadzone w oparciu o sorbenty zeolitowe. Przeprowadzono prace badawcze, polegające na testowaniu układu do testów sorbentów do usuwania CO₂ ze spalin. Badania pozwoliły stwierdzić, że zmodyfikowany układ do testów sorbentów do usuwania Hg ze spalin może być stosowany do testów sorbentów do usuwania CO₂ ze spalin. Dodatkowo opracowano procedurę testowania sorbentów do usuwania CO₂ oraz zbadano skuteczność wybranych zeolitów jako substancji zaprojektowanych do usuwania ditlenku węgla ze spalin. Przeprowadzone badania pozwoliły również na bezpośrednie porównanie skuteczności usuwania CO₂ przez wybrane modyfikowane zeolity typu: Na-X, Na-P1, Na-XC oraz 13X.

Summary

This thesis presents research related to the tests of sorbents for the removal of carbon dioxide from flue gases. The conducted literature review allowed to outline the issue of reducing carbon dioxide emissions to the atmosphere and to present methods of CO₂ separation based on zeolite sorbents. Research work was carried out to test the system for testing sorbents for CO₂ removal from flue gases. The research showed that the modified system for testing sorbents for removing Hg from flue gas can be used for testing sorbents for removing CO₂ from flue gas. Additionally, a procedure for testing sorbents for CO₂ removal was developed and the effectiveness of selected zeolites as substances designed to remove carbon dioxide from flue gases was tested. The conducted research also allowed for a direct comparison of the CO₂ removal efficiency by selected modified zeolites of the following types: Na-X, Na-P1, Na-XC and 13X.

Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy było stwierdzenie, czy jest możliwe rozszerzenie zakresu badawczego mobilnego układu do testowania sorbentów do usuwania rtęci o badania sorbentów do usuwania ditlenku węgla ze spalin.

Zakres pracy:

- W części teoretycznej opisano aktualny stan wiedzy dotyczący: efektu cieplarnianego, globalnego ocieplenia, gazów cieplarnianych, metodyka separacji CO₂ ze spalin, procesu adsorpcji w kontekście separacji CO₂ oraz adsorbentów, ze szczególnym uwzględnieniem zeolitów.
- W części praktycznej: proces modyfikacji układu, opracowanie procedury pomiarowej oraz przeprowadzenie testów sorbentów do usuwania CO₂ ze spalin.

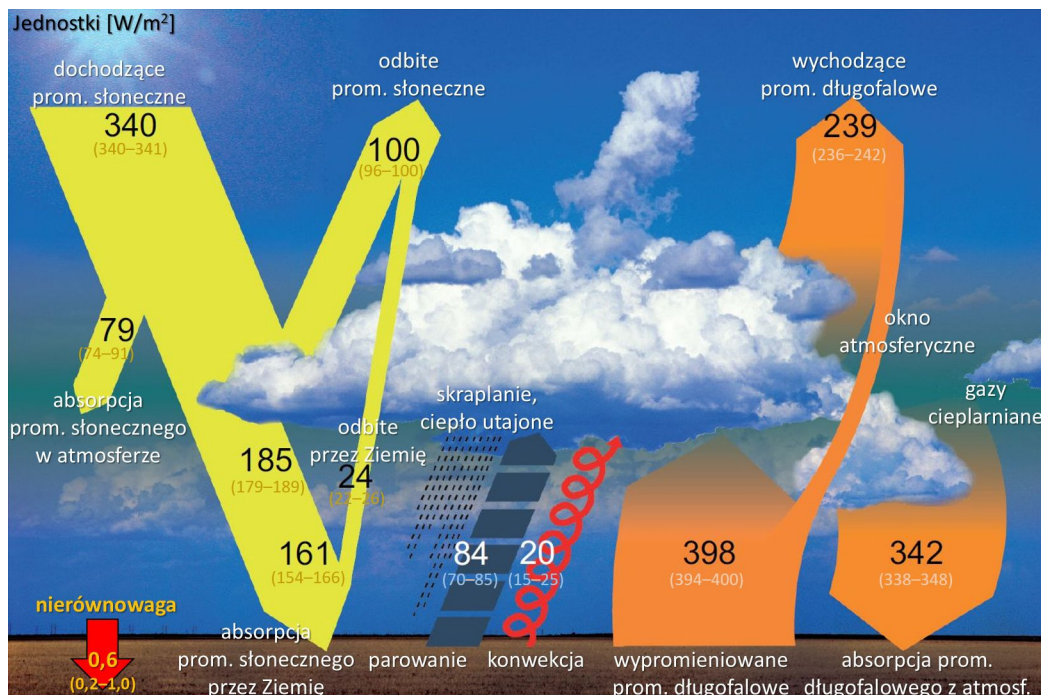
CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Efekt cieplarniany

Efektami cieplarnianymi (lub szklarniowymi) nazywa się mechanizm takiej dystrybucji energii cieplnej w danym układzie, która powoduje ustalenie się temperatury na poziomie wyższym od poziomu wynikającego z prostej równowagi energetycznej owego układu i otoczenia.

Powyższe zjawisko zachodzi w ziemskiej atmosferze. Odpowiedzialność za taki stan rzeczy ponoszą składniki atmosfery nazywane gazami cieplarnianymi. Gdyby efekt cieplarniany nie miał miejsca, średnia temperatura Ziemi wynosiłaby około -18°C [1]. Dla porównania – obecna średnia temperatura panująca na naszej planecie wynosi ok. 14°C [2].

Sama obecność atmosfery i taki, a nie inny jej skład powodują, że emitowane przez Słońce promieniowanie nie dociera w całości na powierzchnię Ziemi. Część, która nie została odbita, kształtuje klimat i pogodę naszej planety na skutek licznych procesów fizycznych i chemicznych. Na rysunku 1.1 przedstawiono ogólny bilans energetyczny atmosfery ziemskiej.



Rys. 1.1. Średni bilans energetyczny Ziemi wyrażony w W/m^2 . W nawiasach podano wartości ujęte w ramach zakresów niepewności pomiarowej. Stan na rok 2013 [3].

Wzrost koncentracji gazów cieplarnianych w atmosferze powoduje nasilenie się efektu cieplarnianego, a w konsekwencji pojawienie się zjawiska określanego mianem globalnego ocieplenia. Taka sytuacja ma miejsce nie tylko na Ziemi, ale również na Wenus, na której doszło do nagromadzenia się gazów cieplarnianych do takiego stopnia, że obecna średnia temperatura powierzchni tej planety wynosi 464°C [4]. Należy odnotować, że 96,5% atmosfery Wenus stanowi CO₂ [4].

1.1. Globalne ocieplenie

Zidentyfikowanie zjawiska globalnego ocieplenia wymagało przeszło 130 lat badań rozpoczętych jeszcze w czasach rewolucji przemysłowej, od momentu której nastąpił gwałtowny wzrost emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Wtedy ludzkość nie zadawała sobie sprawy, że rozwój przemysłu oparty o spalanie paliw kopalnych wzmacnia efekt cieplarniany i potrzebowała badań szeregu wybitnych uczonych, by zapoznać się z konsekwencjami swoich działań.

W latach 20. XIX wieku Joseph Fourier opublikował swoje badania dotyczące bilansu cieplnego Ziemi. Obliczył ilość pochłanianego promieniowania słonecznego oraz emisję promieniowania podczerwonego. Uzyskane wyniki wskazywały, że temperatura panująca na planecie powinna być o 30°C niższa od faktycznej temperatury Ziemi [5]. Fourier był pierwszym uczonym sugerującym, że promieniowanie ciepłe może być pochłaniane przez niektóre gazy atmosferyczne [6].

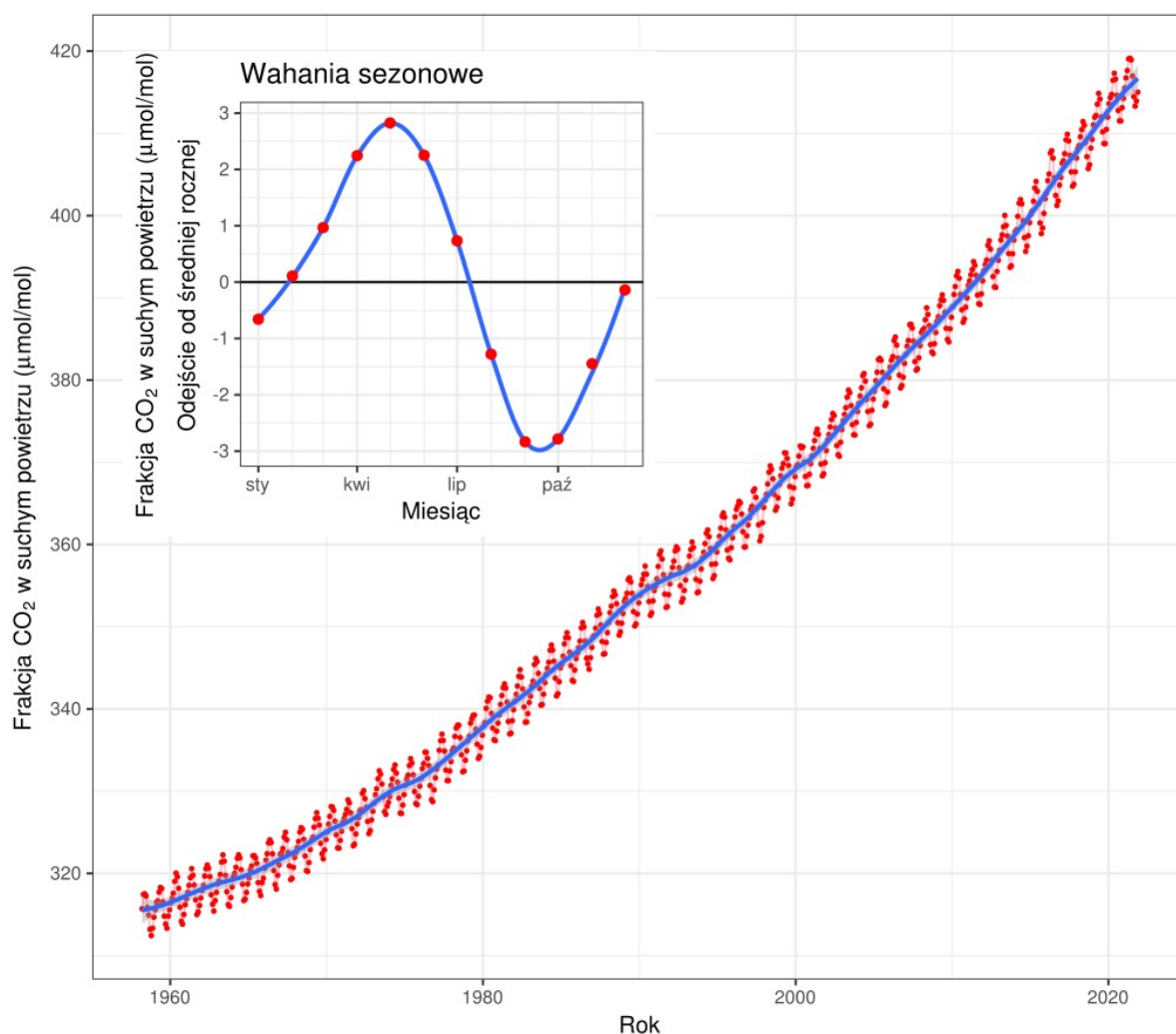
W późniejszym czasie pomiary pochłaniania promieniowania podczerwonego przez CO₂ i parę wodną, prowadzone przez Johna Tyndalla, wykazały że tylko te dwa składniki atmosfery potrafią zgromadzić tyle energii cieplnej, by znacznie podnieść lub obniżyć temperaturę powierzchni Ziemi [5,6].

Na przełomie XIX i XX wieku ukazały się dwa znaczące opracowania (S. Arrheniusa i T. C. Chamberlina) rozszerzające wiedzę ludzkości o wzajemnych relacjach między CO₂ a klimatem. Wysunięto wtedy hipotezę, że wzrost koncentracji CO₂ w atmosferze, będący konsekwencją spalania paliw kopalnych, może spowodować nadmierny wzrost temperatury Ziemi [6].

W 1955 Charles David Keeling, amerykański uczoney pracujący w California Institute of Technology zaobserwował, że ilość CO₂ w atmosferze generalnie nie zależy od miejsca pomiaru. Z tych obserwacji wywnioskował, że ditlenek węgla jest gazem dobrze wymieszanym w atmosferze. W tamtym czasie owo odkrycie stało w sprzeczności z publikacjami na ten temat. Kolejnym etapem badań było sprawdzenie, czy poziom CO₂ w atmosferze wzrasta.

Keeling rozpoczął zbieranie próbek w 1958 roku z kilku miejsc na Ziemi. Badania prowadził przy założeniu, że skoro ditlenek węgla jest dobrze wymieszany w atmosferze, to pomiary w jednym miejscu dadzą reprezentatywny wynik dla całego globu. Zastosowane przez niego metody fizyczne umożliwiały prowadzenie pomiarów w sposób ciągły. Na podstawie płynących z badań obserwacji do 1960 roku ustalił, że w zależności od pór roku, występują silne wahania poziomu CO₂. Największe stężenie ditlenku węgla w atmosferze przypadają na późną zimę półkuli północnej, po czym wiosną i latem następował jego spadek. Zmniejszenie stężenia CO₂ wytłumaczono pobieraniem tego gazu z otoczenia przez rosnące na półkuli północnej rośliny, gdzie znajduje się więcej łądów i gdzie przemysł jest mocniej rozbudowany.

W 1961 Keeling przedstawił wyniki swoich badań wskazujące na to, że poziom ditlenku węgla stale wzrasta. Pomiary prowadzone są do dnia dzisiejszego, a wykres prezentujący ich wyniki znany jest pod nazwą „krzywej Keelinga”. Stan tej krzywej na rok 2021 został przedstawiony na rysunku 1.2.



Rys. 1.2. – krzywa Keelinga. Stężenie CO₂ w suchym powietrzu w latach 1958 – 2021 [42].

Ówczesne odkrycia stanowiły podstawę dla debaty, która poskutkowała wykrystalizowaniem się konsensusu naukowego w sprawie zmian klimatu i globalnego ocieplenia. Jednym z jego skutków było powołanie w 1988 roku Międzyrządowego Zespołu ds. Zmian Klimatu (ang. Intergovernmental Panel on Climate Change, w skrócie IPCC) przez dwa podmioty ONZ: Światową Organizację Meteorologiczną oraz Program Środowiskowy Organizacji Narodów Zjednoczonych. Celem IPCC jest dostarczenie obiektywnej, naukowej informacji na temat zmiany klimatu [7]. Zespół nie prowadzi badań, lecz wydaje opracowania oparte o artykuły naukowe z całego świata. Zrecenzowane badania naukowe zostają podsumowane i wydane w formie raportów, mających w założeniu stanowić podstawę dla kształtowania polityki przyjaznej zapobieganiu zmianom klimatycznym.

W najnowszym, szóstym raporcie podsumowującym podano [8], że:

- w latach 2011-2020 temperatura Ziemi była o 1,09°C wyższa od tej z lat 1850-1900 (tj. z czasów przedprzemysłowych), przy czym temperatura lądów wzrosła o 1,59°C, a oceanu o 0,88°C, co spowodowane jest większą pojemnością cieplną wody w stosunku do powietrza.
- W latach 1901 – 2018 w wyniku globalnego ocieplenia poziom oceanów zwiększył się o 20 cm. Do lat 70. XX wieku średni poziom morza podnosił się w tempie 1,3 mm na rok, lecz w latach 2006-2018 tempo wzrostu wynosiło już ok. 3,7 mm rocznie.
- Od lat 70. dwudziestego wieku zauważalne jest przesuwanie się stref klimatycznych na obu półkulach.
- Zmiana klimatu już teraz jest widoczna w formie narastających na całym świecie ekstremalnych zjawisk pogodowych. W porównaniu z poprzednim piątym raportem podsumowującym IPCC z 2014 roku, powyższe zjawiska można z większą pewnością przypisać globalnemu ociepleniu.

W obliczu tego bezprecedensowego w historii ludzkości wzrostu globalnej temperatury, społeczność międzynarodowa postanowiła podjąć działania w celu ograniczenia emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Dlatego też w grudniu 2020 roku przywódcy państw Unii Europejskiej nakreślili nowe cele polityki klimatycznej. Zakładają one ograniczenie do 2030 roku emisji netto gazów cieplarnianych o co najmniej 55% w porównaniu z poziomem z 1990 r. [41]. Ponadto, w ujęciu długoterminowym, unijni przywódcy na szczycie Rady Europejskiej zatwierdzili cel osiągnięcia neutralności klimatycznej do 2050 roku [9].

1.2. Gazy cieplarniane

Według definicji podanej przez Ramową konwencję Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu, gazami cieplarnianymi są takie gazowe składniki atmosfery, zarówno naturalne jak i antropogeniczne, które pochłaniają i reemitują promieniowanie podczerwone [10]. Cechą gazów cieplarnianych jest przepuszczanie większości docierającego do planety elektromagnetycznego

promieniowania słonecznego (zwanego krótkofalowym) oraz pochłanianie emitowanego z planety promieniowania podczerwonego (zwane długofalowym). Na skutek utrudnionej ucieczki energii w przestrzeń kosmiczną, średnie temperatury atmosfery i powierzchni planety ulegają podwyższeniu. Do atmosfery ziemskiej gazy cieplarniane trafiają zarówno w wyniku procesów naturalnych, jak i antropogenicznych.

Większość gazów szklarniowych stanowią związki chemiczne węgla. Jednym z nich jest ditlenek węgla (zwany potocznie dwutlenkiem węgla) – w warunkach normalnych bezbarwny, bezwonny, stabilny i nietoksyczny gaz. Substancja ta jest półtorakrotnie cięższa od powietrza. Przy normalnym ciśnieniu 1 kg ditlenku węgla zajmuje objętość $0,546\text{m}^3$.

Węgiel budujący atmosferyczny CO_2 występuje w trzech odmianach izotopowych: jako stabilny izotop ^{12}C oraz nietrwałe ^{13}C i ^{14}C . Ten ostatni posiada czas połowicznego rozpadu 5730 ± 40 lat [11]. ^{14}C powstaje w wyniku oddziaływania, przenikającego do górnych warstw atmosfery promieniowania kosmicznego, a także w związku z reakcjami jądrowymi zachodzącymi na Ziemi, m.in. w elektrowniach atomowych i podczas wybuchów jądrowych. Natomiast ditlenek węgla, który powstaje na skutek spalania paliw, nie zawiera izotopu ^{14}C .

Ditlenek węgla jest absorbowany w procesie fotosyntezy przez organizmy autotroficzne, jak i organizmy heterotroficzne poprzez asymilację zalegającej biomasy. Ponadto CO_2 jest pochłaniany przez zbiorniki wodne wskutek różnicy ciśnień cząstkowych ditlenku węgla w powietrzu i wodzie. Procesy biologiczne zachodzące w hydrosferze stanowią swego rodzaju układ absorpcyjny wciągający ditlenek węgla z powierzchni wody do jej głębi [12]. Zdolność rozpuszczania gazów w wodzie wzrasta wraz z obniżaniem się temperatury wody (tabela 1.1). W zależności od stężenia CO_2 w roztworze, mówi się o większej lub mniejszej prężności rozpuszczonego ditlenku węgla. Własną prężnością – stanowiącą niewielki procent całkowitego ciśnienia atmosferycznego – charakteryzuje się również CO_2 zawarty w powietrzu. Różnica pomiędzy ciśnieniem atmosferycznego CO_2 a jego prężnością w wodzie decyduje o kierunku i natężeniu przenikania ditlenku węgla przez powierzchnię zbiorników wodnych. Gaz ten wędruje w kierunku mniejszej prężności. Ta prawidłowość ma znaczący wpływ na wędrówkę ditlenku węgla w systemie hydrosfera – atmosfera [6].

Tabela 1.1. Rozpuszczalność w wodzie czystego ditlenku węgla oraz CO₂ zawartego w atmosferze w zależności od temperatury [6].

Temperatura [°C]	0	10	20	30
Rozpuszczalność czystego CO₂ [mg·dm⁻³]	3346	2318	1688	1257
Rozpuszczalność CO₂ z atmosfery [mg·dm⁻³]	1,005	0,70	0,51	0,38

W atmosferze znajduje się około 30 innych gazów cieplarnianych, choć z reguły występujących w śladowych ilościach [13]. Gazy te charakteryzują się pochłanianiem ciepła w innych długościach fal, niż ma to miejsce w przypadku CO₂ [14].

Innym istotnym gazem cieplarnianym jest metan, którego zawartość w atmosferze sięga 1,8 ppm [15]. Jego stężenie podwoiło się w ciągu ostatnich kilkuset lat. Ponadto metan posiada ponad 26-krotnie [16] większą zdolność absorpcji ciepła niż CO₂. W warunkach naturalnych CH₄ produkowany jest przez mikroorganizmy rozwijające się w środowiskach beztlenowych, takich jak mokradła lub wnętrza jelit. Oszacowano, że w XXI wieku metan może być odpowiedzialny za 15-17% całkowitego ocieplenia ziemskiego klimatu [13]. Czas trwania CH₄ w atmosferze wynosi ponad 9 lat.

Tlenek diazotu oznaczany wzorem sumarycznym N₂O, znany również jako gaz rozweselający, pochłania ciepło 270 razy skuteczniej niż CO₂. Czas jego trwania w atmosferze wynosi 131 lat [15]. Około jednej trzeciej globalnej emisji tego gazu powstaje w wyniku spalania biomasy i stosowania nawozów azotowych. Obecnie ilość tlenu diazotu powstającego w naturalnych źródłach jest znacznie mniejsza od ilości wytwarzanej przez człowieka. W rezultacie zawartość tego gazu w atmosferze jest o 20% wyższa, niż na początku rewolucji przemysłowej [13].

Wartymi uwagi gazami cieplarnianymi, choć występujących w atmosferze w bardzo małych ilościach, są związki chemiczne zaliczane do grupy fluorowęglowodorów (HFC – ang. *hydrofluorocarbon*), chlorofluorowęglowodorów (freony lub CFC – ang. *chlorofluorocarbon*) oraz wodorochlorofluorowęglowodorów (HCFC – ang. *Hydrochlorofluorocarbons*). Wyżej wymienione związki nie występują naturalnie – są pochodzenia antropogenicznego. Charakteryzują się szerokim zakresem czasu trwania w

atmosfera - od kilku do kilkuset lat [13]. Potencjał tworzenia efektu cieplarnianego (ang. GWP – *global warming potential*) niektórych z nich (np. CFC-13) jest ponad 10000 razy większy, niż potencjał ditlenku węgla [17].

Stężenie gazów cieplarnianych w atmosferze ziemskiej jest przedmiotem międzynarodowych badań. W jednym z opracowań IPCC (tabela 1.2) przedstawiono wyniki pomiarów gazów cieplarnianych znajdujących się w atmosferze.

Tabela 1.2. Średnia globalna zawartość gazów cieplarnianych w suchym powietrzu w 2011 roku oraz ich zmiana od 2005 roku. Dane otrzymano z czterech sieci pomiarowych. Stężenia podano w ppt, chyba że zaznaczono inaczej. Przedział ufności wynosi 90% [15].

			Średnia globalna zawartość w 2011 roku			Zmiana w stosunku do roku 2005		
Związek chemiczny	Czas trwania (rok)	RE (W m ⁻² ppb ⁻¹)	UCI	SIO ^b /AGAGE	NOAA	UCI	SIO ^b /AGAGE	NOAA
CO ₂ (ppm)		1,37 · 10 ⁻⁵		390,48±0,28	390,44±0,16		11,67±0,37	11,66±0,13
CH ₄ (ppb)	9,1	3,63 · 10 ⁻⁴	1798,1 ± 0,6	1803,1±4,8	1803,2±1,2	26,6±0,9	28,9±6,8	28,6±0,9
N ₂ O (ppb)	131	3,03 · 10 ⁻³		324,0±0,1	324,3±0,1		4,7±0,2	5,24±0,14
SF ₆	3200	0,575		7,26±0,02	7,31±0,02		1,65±0,03	1,64±0,01
CF ₄	50000	0,1		79,0±0,1			4,0±0,2	
C ₂ F ₆	10000	0,26		4,16±0,02			0,50±0,03	
HFC-125	28,2	0,219		9,58±0,04			5,89±0,07	
HFC-134a	13,4	0,159	63,4 ± 0,9	62,4±0,3	63,0±0,6	27,7±0,4	28,2±0,4	28,2±0,1
HFC-143a	47,1	0,159		12,04±0,07			6,39±0,10	
HFC-152a	1,5	0,094		6,4±0,1			3,0±0,2	
HFC-23	222	0,176		24,0±0,3			5,2±0,6	
CFC-11	45	0,263	237,9 ± 0,8	236,9±0,1	238,5±0,2	-13,2±0,8	-12,7±0,2	-13,0±0,1
CFC-12	100	0,32	525,3 ± 0,8	529,5±0,2	527,4±0,4	-12,8±0,8	-13,4±0,3	-14,1±0,1
CFC-113	85	0,3	74,9 ± 0,6	74,29±0,06	74,40±0,04	-4,6±0,8	-4,25±0,08	-4,35±0,02
HCFC-22	11,9	0,2	209,0 ± 1,2	213,4±0,8	213,2±1,2	41,5±1,4	44,6±1,1	44,3±0,2
HCFC-141b	9,2	0,152	20,8 ± 0,5	21,38±0,09	21,4±0,2	3,7±0,5	3,70±0,1	3,76±0,03
HCFC-142b	17,2	0,186	21,0 ± 0,5	21,35±0,06	21,0±0,1	4,9±0,5	5,72±0,09	5,73±0,04
CCl ₄	26	0,175	87,8 ± 0,6	85,0±0,1	86,5±0,3	-6,4±0,5	-6,9±0,2	-7,8±0,1
CH ₃ CCl ₃	5	0,069	6,8 ± 0,6	6,3±0,1	6,35±0,07	-14,8±0,5	-11,9±0,2	-12,1±0,1

RE (ang. radiative efficiency) – zdolność do pochłaniania promieniowania długofalowego.

Dane otrzymano z 4 sieci pomiarowych:

- AGAGE – Advanced Global Atmospheric Gases Experiment
- NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration, Earth System

Research Laboratory, Global Monitoring Division

- SIO – Scripps Institution of Oceanography, University of California (tylko CO₂)
- UCI – University of California, Department of Chemistry

HFC-125 = CHF₂CF₃; HFC-134a = CH₂FCF₃; HFC-143a = CH₃CF₃; HFC-152a = CH₃CHF₂; HFC-23 = CHF₃; CFC-11 = CCl₃F; CFC-12 = CCl₂F₂; CFC-113 = CCIF₂CCl₂F; HCFC-22 = CHClF₂; HCFC-141b = CH₃CCl₂F; HCFC-142b = CH₃CCIF₂.

Z powyższych badań wynika, że stężenie większości gazów cieplarnianych – zwłaszcza ditlenku węgla - wzrosło. Zauważalny jest jednak spadek zawartości w atmosferze niektórych freonów. Przyczynę należy upatrywać w dostosowaniu się społeczności międzynarodowej do treści „Protokołu montrealskiego w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową” z 1987 r, wzmocnionego później przez kolejne porozumienia [18]. Dokument zakłada odejście od stosowania tzw. substancji zubożających warstwę ozonową, w skład których wchodzi m.in. freony. Do lat 90. XX wieku ta grupa związków była masowo wykorzystywana w instalacjach chłodniczych, kosmetykach, czy produkcji polimerów [19].

Protokół montrealiski stanowi przykład, że międzynarodowa współpraca w ograniczeniu emisji szkodliwych związków do atmosfery jest możliwa.

2. Strategie redukcji CO₂ - separacja

W odpowiedzi na postępujące globalne ocieplenie, zaproponowano koncepcje ograniczania emisji gazów cieplarnianych – przede wszystkim CO₂ – do atmosfery. W tabeli 2.1 zawarto szereg dotychczas opracowanych strategii podejścia do tego problemu.

Tabela 2.1. Strategie redukcji CO₂ [20].

Strategia	Obszar zastosowań	Zalety	Ograniczenia
Zwiększanie efektywności energetycznej i oszczędzanie energii	Budynki mieszkalne, komercyjne i przemysłowe	Łatwa do osiągnięcia oszczędność energii na poziomie 10 – 20%	Potencjalny wymóg nakładów inwestycyjnych na kupno i instalację energooszczędnych urządzeń
Energia atomowa	Sieci energetyczne oraz zasilanie statków i okrętów.	Brak emisji gazów cieplarnianych i innych zanieczyszczeń do atmosfery podczas pracy. Rozwój obiecującej technologii syntezy jądrowej.	Technologia budząca kontrowersje, ograniczenia polityczne, wymóg stosowania rygorystycznych zabezpieczeń i odpowiedniego składowania odpadów jądrowych
Odnawialne źródła energii	Energia słoneczna, wiatrowa, wodna, geotermalna, biopaliwa	Stosowanie lokalnie dostępnych naturalnych źródeł, brak lub ograniczone (biomasa) emisje gazów cieplarnianych	Stosowanie ograniczone warunkami naturalnymi. Technologie wymagają rozwoju i bywają droższe od konwencjonalnych. Brak skutecznej metody przechowywania nadmiaru wyprodukowanej energii
Zalesianie oraz ponowne zalesianie	Praktycznie wszystkie kraje	Prosta metoda na tworzenie naturalnych magazynów CO ₂	Wymagane znaczne obszary gruntów

Zwiększanie udziału paliw o niskiej zawartości węgla	Zastępowanie węgla gazem ziemnym w celu produkcji energii	W stosunku do węgla, gaz ziemny posiada wyższą sprawność spalania i mniejszą zawartość pierwiastka C. Emisja CO ₂ mniejsza o 40 - 50%	Wyższe koszty paliwa, metoda emisyjna
Aplikowanie technologii "czystego węgla"	Zastępowanie konwencjonalnego spalania technologiami IGCC lub PFBC	Mniejsze emisje zanieczyszczeń ze spalania węgla, mniejsze zużycie wody	Znaczące nakłady inwestycyjne
Technologie wychwytywania i składowania /wykorzystywania CO ₂ (CCS/CCU)	Duże źródła emisji CO ₂	Możliwość redukcji dużych ilości CO ₂ ze sprawnością wychwytu ponad 80%	Nie udowodniono poprawnej pracy pełnego kompleksu CCS/CCU w skali komercyjnej

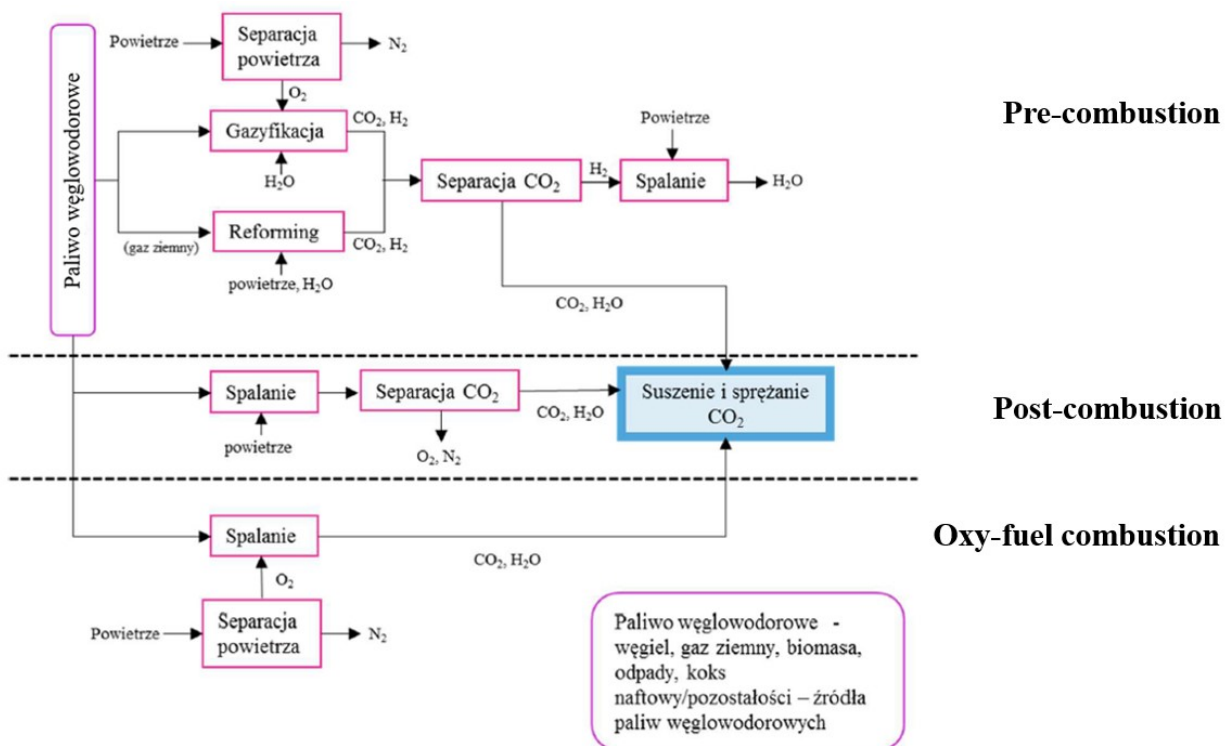
Ogólnie rzecz biorąc, powyższe strategie sprowadzają się do dwóch filozofii: ograniczenia zużycia energii lub produkowania energii praktycznie bez emisji CO₂. Każda z nich posiada swoje zalety i wady. Tym, co łączy wszystkie powyższe strategie, to wymagane nakłady finansowe oraz czas, który trzeba poświęcić na ich efektywne wdrożenie. Aby skutecznie spełnić wymogi Unii Europejskiej w sprawie zbudowania gospodarki neutralnej klimatycznie, koniecznym będzie zastosowanie kilku strategii jednocześnie.

Jedną z odpowiedzi na narastający kryzys klimatyczny są technologie CCS/CCU, sprowadzające się do wychwytu CO₂, jego transportu, magazynowania i potencjalnego wykorzystania, np. w cementowniach lub w produkcji metanolu [43].

Zaletą tych metod jest to, że mogą zostać wdrożone do istniejących już instalacji energetycznych, zatem nie wymagają specjalnej przebudowy układów już działających. Utrudnienia mogą dotyczyć wysokich kosztów inwestycji oraz optymalizacji. Z drugiej strony, wydatki mogą zostać zrekomensowane oszczędnościami w związku z handlem emisjami CO₂, których koszt 12 września 2022 roku wg portalu cire.pl wynosił 66,08 €/t [21]. Ocenia się, że technologie CCS/CCU mają znaczny potencjał na zmniejszenie emisji CO₂ z dużych źródeł,

nawet do 85% - 90% [20]. Jednocześnie warto podkreślić, iż technologie wychwytu i składowania ditlenku węgla obniżają sprawność netto elektrowni węglowej nawet o kilkanaście procent [22].

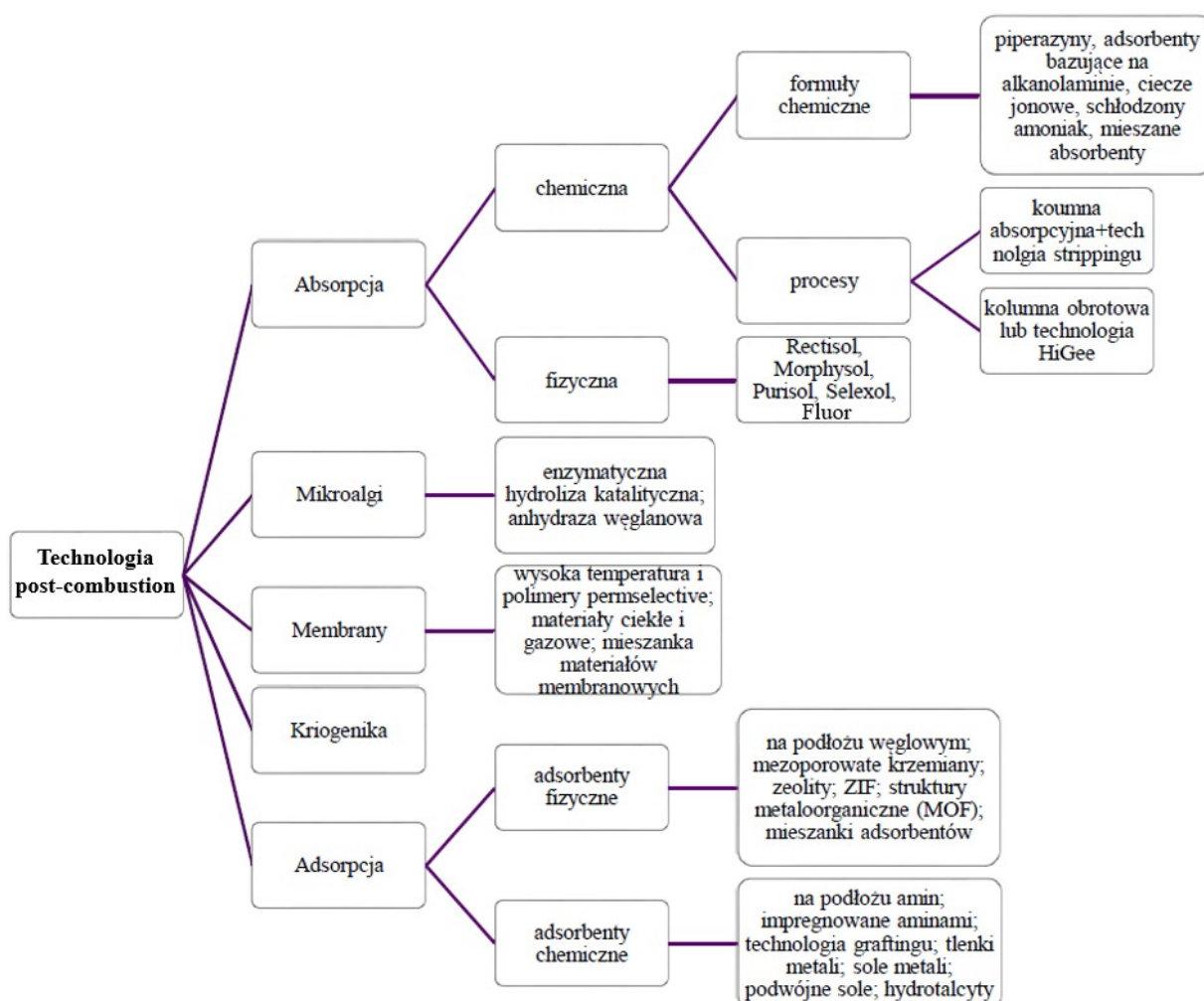
Idea wychwytu CO₂ polega na wydzieleniu z gazów odlotowych jak największego strumienia ditlenku węgla. Do wykorzystywanych w tym celu technologii zalicza się zgazowanie węgla, spalanie w pętli chemicznej i spalanie w tlenie. Te procesy mogą być prowadzone przy wykorzystaniu każdego rodzaju paliwa kopalnego. Na rysunku 2.1 przedstawiono schemat technologii wychwytu CO₂ z pozyskiwania energii z paliw kopalnych oraz biomasy.



Rys. 2.1. Schematyczne ujęcie podstawowych technologii wychwytu CO₂ generowanego w procesie spalania paliw [23,24].

Jak pokazano na powyższym schemacie, separacji ditlenku węgla można dokonać zarówno przed jak i po procesie spalania oraz w wyniku spalania w atmosferze tlenowej (odpowiednio pre-, post- oraz oxy-combustion). W tym ostatnim procesie, dopuszczenie czystego tlenu do pozbawionego zanieczyszczeń paliwa skutkuje powstaniem wyłącznie strumienia CO₂ i H₂O [25].

Przed powyższymi metodami wychwytu ditlenku węgla stoją pewne wyzwania. Technologia pre-combustion wiąże się z koniecznością budowy rozgałęzionej infrastruktury dla prowadzenia wielu procesów na raz, co generuje wysokie koszty. Z kolei w technice oxy-combustion separacja tlenu z powietrza wymaga wysokich nakładów energii. Również technologia post-combustion posiada znaczne wymagania energetyczne – nie tylko na sprężanie wychwyconego CO₂, ale i na regenerację sorbentów, a zwłaszcza roztworów amin. Jednakże na jej korzyść przemawia fakt, iż wymaga najmniejszej ingerencji w strukturę elektrowni, szczególnie starszych, nie projektowanych pod kątem wychwytu szkodliwych związków. Obecnie pod szyldem technologii post-combustion widnieje szereg procesów, przedstawionych na rysunku 2.2, dzięki którym można prowadzić wychwyt CO₂.



Rys. 2.2. Klasyfikacja procesów wychwytu ditlenku węgla w technologii post-combustion [24].

Rozpatrując poszczególne metody wychwytu CO₂ po spalaniu węgla, należy uwzględnić następujące kwestie [24]:

- radzenie sobie danej technologii z dodatkowym wychwytem innych zanieczyszczeń, np. NO_x, SO_x, pyłów zawieszonych;
- możliwość rozwinięcia badanej technologii ze skali laboratoryjnej do skali przemysłowej;
- stężenie CO₂ w spalinach;
- temperatura wejściowa spalin (czy zachodzi potrzeba ich dodatkowego chłodzenia);
- dalszy los wychwyconego CO₂ – składowany czy wykorzystywany. Jeżeli wykorzystywany, to jakie wymogi musi spełniać wychwycony gaz (przemysł spożywczy wymaga CO₂ o wysokiej czystości).

Przed powyższymi wyzwaniami stoi m.in. rozwój metod adsorpcji ditlenku węgla, generowanego w wyniku spalania paliw kopalnych, a zwłaszcza węgla.

2.1. Adsorpcja

Adsorpcja to proces, w którym na powierzchni granicznej dwóch faz zachodzi gromadzenie się określonej substancji [26]. Fazę adsorbującą nazywa się adsorbentem, z kolei faza adsorbowana nosi nazwę adsorbatu. Biorąc pod uwagę stan skupienia graniczących ze sobą faz, proces adsorpcji jest rozpatrywany w układach wyszczególnionych w tabeli 2.2. Adsorpcja jest zjawiskiem powierzchniowym o fundamentalnym znaczeniu. Jej prowadzenie jest zazwyczaj jednym z etapów ciągu oczyszczania lub rozdzielania mieszanin składających się z wielu składników.

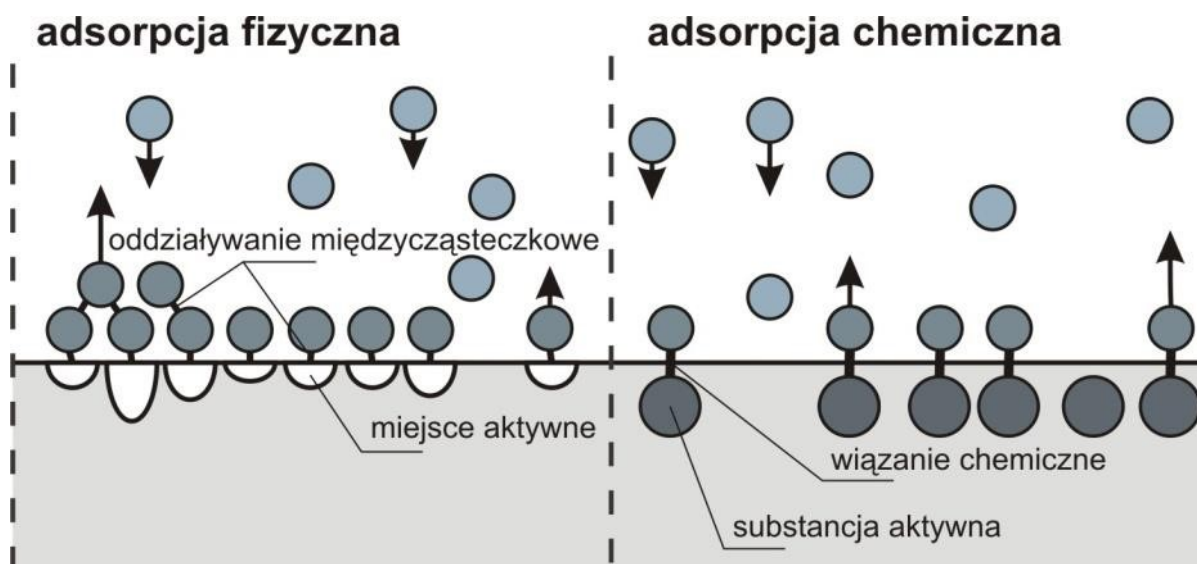
Tabela 2.2. Konfiguracje stanów skupienia faz w procesie adsorpcji.

Adsorbent	Adsorbat
Faza stała	Faza gazowa
Faza stała	Faza ciekła
Faza ciekła	Faza ciekła
Faza ciekła	Faza gazowa

W praktyce najczęściej wykorzystywane są procesy adsorpcyjne oparte o granicę ciało stałe-gaz oraz ciało stałe-ciecz [27]. W stanie równowagi, która ustala się pomiędzy fazą gazową a powierzchnią adsorbentu, stężenie gazu w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni jest inne niż wewnątrz fazy gazowej, bez względu na naturę gazu i powierzchnię adsorbentu.

Procesy, którym towarzyszy gromadzenie się cząsteczek adsorbentu na powierzchni, należy odróżnić od absorpcji, która wymaga dyfuzji do wnętrza adsorbentu i jest związana z pochłanianiem w całej swojej masie. Jeżeli oba procesy występują jednocześnie, wówczas takie zjawisko nazywa się sorpcją.

W wyniku adsorpcji, na powierzchni adsorbentu następuje skoncentrowanie adsorbentu. Ten wzrost zagęszczenia jest spowodowany oddziaływaniami między centrami adsorpcji, które występują na powierzchni adsorbentu a znajdującymi się w fazie gazowej lub ciekłej cząsteczkami adsorbentu. Energia oddziaływań na płaszczyźnie adsorbent – adsorbat zależy zarówno od charakteru powierzchni adsorbentu, jak i struktury cząsteczek adsorbentu. Z powyższego powodu wyróżnia się adsorpcję fizyczną i chemiczną. Na rysunku 2.3 zestawiono ze sobą ogólne mechanizmy wiązania adsorbentu na powierzchni adsorbentu, zachodzące w obydwu procesach.



Rys. 2.3. Zestawienie mechanizmów działania adsorpcji fizycznej i chemicznej [28].

Adsorpcja fizyczna, zwana również fizysorpcją [29], wywoływana jest siłami oddziaływań międzycząsteczkowych, np. siłami van der Waalsa (oddziaływania indukcyjne, orientacyjne, dyspersyjne), czy też wiązaniami mostka wodorowego. Jeżeli jednak pomiędzy adsorbentem a adsorbatem występują silne oddziaływania, związane z przeniesieniem elektronów i prowadzące do utworzenia wiązania chemicznego między nimi, to taki proces nazywa się adsorpcją chemiczną lub chemisorpcją. W tabeli 2.3 zestawiono podstawowe kryteria pozwalające odróżnić oba rodzaje adsorpcji.

Tabela 2.3. Wybrane kryteria, pozwalające rozróżnić procesy adsorpcji [26,27].

	Stopień pokrycia powierzchni	Wpływ temperatury na zdolność adsorpcyjną	Ciepło adsorpcji	Odwracalność adsorpcji
Adsorpcja fizyczna	Duży - wielowarstwowe pokrycie powierzchni adsorbentu	Fizysorpcja zachodzi w niskich temperaturach (w wysokich zachodzi desorpcja)	Małe - rzędu ciepła parowania adsorbentu (5-100 kJ/mol)	Łatwa
Adsorpcja chemiczna	Mały - cząsteczki adsorbentu związane tylko przez miejsca aktywne adsorbentu	Chemisorpcja zachodzi w wysokich temperaturach	Duże - rzędu ciepła reakcji chemicznych (50-5000 kJ/mol).	Trudna

Po zetknięciu się cząsteczek adsorbentu z powierzchnią adsorbentu, po pewnym czasie ustala się stan równowagi, opisywany przez empiryczne równania izoterm adsorpcji.

Proces adsorpcji ditlenku węgla ze spalin należy rozpocząć od wstępnego oczyszczenia strumienia spalin z SO_x , NO_x i H_2O , gdyż związki te mogą wypierać zaadsorbowane cząsteczki CO_2 . Ponadto zawartość wody negatywnie wpływa na strukturę krystaliczną niektórych adsorbentów. Po wstępnym oczyszczeniu strumień gazowy jest ochładzany do temperatury pokojowej, ponieważ w przypadku większości adsorbentów wraz ze wzrostem temperatury

odnotowano drastyczny spadek pojemności sorpcyjnych. Następnie, w zależności od typu adsorbentu, CO₂ jest adsorbowany poprzez fizy- lub chemisorpcję [27].

Im niższe ciepło reakcji adsorpcji, tym mniejsze zapotrzebowanie na energię wymaganą do desorpcji. Fizysoorpcji z reguły towarzyszy niższe ciepło reakcji (łatwiejsza desorpcja), niż w przypadku chemisorpcji (desorpcja wymaga większego nakładu energii). Po procesie adsorpcji zawierający ditlenek węgla adsorbent jest poddawany desorpcji; CO₂ jest oddzielany od adsorbentu, a sam adsorbent - regenerowany. Najszersze możliwości prowadzenia desorpcji oferują procesy adsorpcji zmiennotemperaturowej oraz zmiennociśnieniowej. W przypadku procesu zmiennotemperaturowego, desorpcja następuje poprzez podwyższenie temperatury w układzie. Zaletą tej metody jest utrzymanie wysokich stężeń CO₂ podczas ciągłej regeneracji adsorbentu, co jest bezpośrednio związane z uniknięciem strat energii związanych z prowadzeniem rozprężania, co z kolei ma miejsce w adsorpcji zmiennociśnieniowej. W tym systemie adsorpcja przebiega w podwyższonym ciśnieniu, a obniżenie ciśnienia powoduje desorpcję CO₂ ze stałego podłoża. Regeneracja w układzie zmiennociśnieniowym zachodzi w kilka sekund, natomiast w zmiennotemperaturowym - nawet do godzin [30].

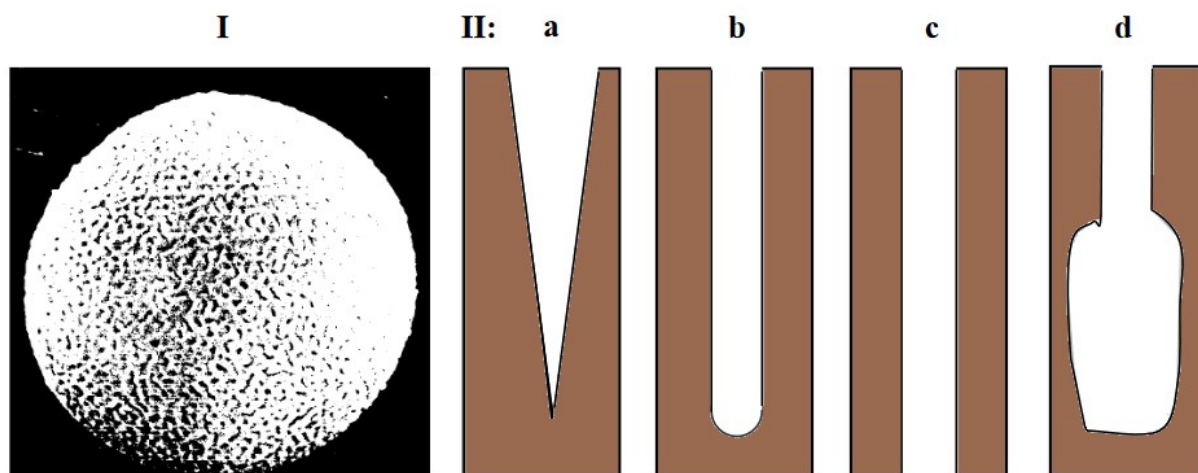
Cykl pracy kolumny sorpcyjnej składa się z etapów adsorpcji, desorpcji i chłodzenia złoża. Desorpcja prowadzona przy użyciu gazu inertnego prowadzi do usunięcia adsorbentu z adsorbentu za pomocą strumienia (gorącego) gazu. Tak prowadzona regeneracja pozwala pominąć energochłonny etap suszenia złoża. Uzyskany produkt najczęściej nie zawiera wody, co pozwala na jego zawrót do procesów technologicznych. W desorpcji nie wykorzystuje się powietrza z uwagi na zagrożenie dla instalacji adsorpcyjnej, dlatego stosowane są inne gazy, np. azot. Proces regeneracji adsorbentu pozwala przywrócić jego właściwości adsorpcyjne w stopniu zbliżonym do początkowego. Desorpcja zaś umożliwia odzyskanie adsorbentu w tych przypadkach, gdy jest on użyteczny [27].

Czas trwania adsorpcji i desorpcji w dużym stopniu jest związany z wewnętrzną strukturą stosowanych materiałów. Większość adsorbentów składa się ze złożonej sieci mikro-, mezo- oraz makroporów. Czas trwania adsorpcji i desorpcji generalnie zależy od tego, ile trwa transport molekuł gazu przez mezo- i mikropory.

Stosowanie metody adsorpcyjnej do wychwytu CO₂ pozwala zminimalizować emisję szkodliwych związków do atmosfery, wyeliminować ryzyko korozji w kolumnach adsorpcyjnych, zwiększyć elastyczność pracy instalacji oraz uzyskiwać produkt w postaci suchej.

2.2. Adsorbenty

Adsorbenty stosowane w praktyce są porowatymi ciałami stałymi o silnie rozwiniętej powierzchni porów, nierozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Z reguły występują one w postaci ziarnistej. Porowatość adsorbentów różni się w szerokim zakresie, a poszczególne pory (kapilary) mogą różnić się nie tylko rozmiarami, ale i kształtem. Na rysunku 2.4 przedstawiono pojedyncze ziarno adsorbentu oraz poszczególne kształty porów.



Rys. 2.4. I. Ziarno adsorbentu z widocznymi porami, II. Kształty porów: a - stożkowy, b - cylindryczny, c - cylindryczny otwarty, d - butelkowy [26].

Z reguły najważniejszym kryterium pozwalającym na ocenę porowatości adsorbentów jest średnica porów (kapilar). Przyjmuje się cylindryczny kształt porów. Porowaty charakter adsorbentów powoduje, że mają one bardzo silnie rozwiniętą powierzchnię, której miarą rozwinięcia jest tzw. powierzchnia właściwa

adsorbentu wyrażona w $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. W przypadku dobrych adsorbentów powierzchnia właściwa zwykle wynosi kilkaset $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, choć niektóre z nich osiągają nawet kilka tysięcy $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [31].

Porowatość adsorbentów należy dokładnie określić, ponieważ im większa stałość podłoża, tym lepsze przewodzenie ciepła, lecz zarazem tym mniejsza objętość porów – rzecz istotna dla pojemności sorpcyjnej. Rozwój struktury materiałów porowatych jest kluczowy dla zwiększania wydajności procesów adsorpcyjnych. Idealny adsorbent powinien charakteryzować się optymalnym rozkładem objętości porów dla jak najkorzystniejszego dostępu molekuł gazu. Zgodnie z ustaleniami Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej, znanej szerzej jako IUPAC, pory są klasyfikowane w sposób następujący [32,33]:

- Mikropory - pory o średnicy mniejszej niż 2 nm. W ich przypadku występuje znaczny wzrost energii adsorpcji, w porównaniu z procesem zachodzącym w większych porach. Mikropory zapełniają się adsorbentem gazowym przy ciśnieniach znacznie poniżej ciśnienia pary nasyconej. Adsorpcja w mikroporach jest opisywana najczęściej za pomocą izotermy Freundlicha, równania Dubinina-Raduszkiewicza (DR) lub będącej uogólnieniem tych dwóch - izotermy Dubinina-Astachowa (DA) [34].
- Mezopory – pory, których średnice mieszczą się w zakresie od 2 do 50 nm. W ich przypadku zakres działania sił adsorpcyjnych ogranicza się jedynie do niedalekich odległości od ścianek, choć jest wystarczający, by na powierzchni mezoporów była w stanie zajść nie tylko adsorpcja jednowarstwowa, ale również wielowarstwowa. Możliwe jest również wystąpienie zjawiska kondensacji kapilarnej. Mezopory stanowią główne szlaki transportowe, dzięki którym adsorbent dociera do mikroporów;
- Makropory – pory o średnicy większych od 50 nm. Ich główną rolą jest pełnienie roli dróg transferowych od powierzchni ziarna do porów o mniejszych średnicach.

Ponadto dużą rolę w procesie adsorpcji odgrywają występujące na powierzchni adsorbentu centra adsorpcji. Najczęściej są to grupy funkcyjne występujące na powierzchni adsorbentów (np. $-\text{OH}$, $=\text{C}=\text{O}$, O_2^-).

Optymalne adsorbenty do wychwytu CO₂ ze spalin powinny łączyć i równoważyć w sobie następujące parametry [27]:

- wysoka pojemność sorpcyjna. Najważniejsze kierunki poszukiwania nowych adsorbentów ditlenku węgla są wyznaczone przez równowagi adsorpcyjne CO₂. Znajomość równowagowych izoterm adsorpcji jest niezbędna, aby wydać wstępną ocenę na temat potencjalnie nowych adsorbentów, poprzez określenie oddziaływań zachodzących na linii adsorbent-adsorbat. Szacowany optymalny zakres pojemności adsorpcyjnych wynosi ok. 2-4 mol/kg dla adsorbentów stosowanych w procesach wychwytu ditlenku węgla ze spalin. W warunkach niskiego ciśnienia wykreślenie izoterm adsorpcji i oznaczenie jej nachylenia pozwala oszacować powinowactwo między adsorbentem a adsorbentem. Im bardziej strome jest nachylenie izoterm, tym większą pojemnością sorpcyjną charakteryzuje się badany materiał, przy czym ta prawidłowość jest prawdziwa dla niskich stężeń CO₂ w strumieniu spalin. Łagodniejszy kąt nachylenia izoterm adsorpcji będzie wiązał się ze słabszym wychwytem CO₂;
- szybka kinetyka adsorpcji. Wpływa ona głównie na pojemność sorpcyjną. Określenie właściwości kinetycznych jest jednym z wyzwań w adsorpcji, ponieważ wymaga uwzględnienia właściwości trudnych do określenia np. rozmiarów cząsteczek adsorbentu;
- wysoka selektywność względem CO₂. Selektywność wywiera bezpośredni wpływ na stopień czystości uzyskanego produktu, a to z kolei determinuje rachunek ekonomiczny pracy całej instalacji adsorpcyjnej. Adsorbent idealny nie powinien sorbować niczego poza wskazanym adsorbentem, nawet azotu;
- łatwość regeneracji. Warunki prowadzenia regeneracji adsorbentu są jednymi z kluczowych cech rozpatrywanych przy doborze adsorbentów CO₂. W zależności od struktury i właściwości fizykochemicznych tych materiałów cykle adsorpcji/ desorpcji prowadzi się z uwzględnieniem m.in. ciśnienia i temperatury. Ponadto uwzględnia się koncepcję stosowania jednej konkretnej technologii adsorpcji lub kombinację kilku z nich. Przy doborze warunków procesu należy zadbać, aby nie obniżały one pojemności sorpcyjnej materiału oraz pozwoliły zachować selektywność na drodze

modyfikacji reakcji między adsorbentem a adsorbentem (tj. siły van der Waalsa, wiązania elektrostatyczne, wodorowe, kwasowo-zasadowe). Optymalne reakcje nie powinny być ani za słabe, ani za mocne. Zbyt słabe wiązania spowodują niskie wartości sorpcyjne CO₂ w niskich ciśnieniach, lecz ułatwiają regenerację adsorbentu. Mocne wiązania natomiast przyczynią się do większych wartości pojemności adsorpcyjnych, przy czym desorpcja będzie utrudniona, toteż koszty jej prowadzenia się zwiększą;

- stabilność po wielu cyklach adsorpcji/desorpcji. Czas życia adsorbentów określający częstotliwość ich wymieniania jest istotny z ekonomicznego punktu widzenia;
- odporność na wilgoć i zanieczyszczenia występujące w złożu. Strumień spalin składa się nie tylko z CO₂ i N₂, ale także z pary wodnej, O₂ i SO₂. Skuteczność wychwytu tychże zanieczyszczeń przez adsorbenty może poddać w wątpliwość sens przyjętej strategii procesu separacji CO₂ ze spalin. Wilgoć ujemnie wpływa na pojemności fizycznych adsorbentów np. zeolitów, dlatego proponowane jest wprowadzanie wcześniejszego etapu suszenia spalin. Dodatkowo, strumień spalin oczyszcza się z SO₂ i NO_x w celu uniknięcia ich wychwytu przez adsorbenty w procesie separacji CO₂ – wówczas spaliny są chłodzone do około 55°C;
- niska cena. Kluczowa cecha, zwłaszcza w rzeczywistości przemysłowej. Rozwój technologii produkcji adsorbentów musi odbywać się w oparciu o uwarunkowania ekonomiczne.

Obecnie na rynku dostępne są adsorbenty charakteryzujące się mocno rozwiniętą strukturą porowatą i zróżnicowaną powierzchnią. W ich skład wchodzi zarówno adsorbenty o strukturze krystalicznej (zeolity naturalne i syntetyczne, żele krzemionkowe i glinowe), jak i amorficznej (węgle aktywne, węgle aktywne impregnowane polimerami, węglowe sita molekularne, włókna węglowe, membrany z węgla aktywnego oraz adsorbenty polimerowe). Wyboru konkretnego adsorbentu dokonuje się w oparciu o strukturę porów materiału oraz o wyznaczenie i interpretację podstawowych parametrów adsorpcji: równowagę, kinetykę i efekty energetyczne [27].

Nowszymi rozwiązaniami są adsorbenty hybrydowe, takie jak struktury metaloorganiczne (MOF). Charakteryzują się dobrym działaniem w warunkach

wysokich ciśnieniach i niskich temperatur, jednakże pojemności sorpcyjne CO₂ części z nich pozostają niewystarczające, ponieważ w niskich ciśnieniach najpierw adsorbują parę wodną. W odpowiedzi na ten problem rozwijane są inne materiały: zeolitopodobne struktury metaloorganiczne (ZMOF) oraz kowalencyjne struktury organiczne (COF). W porównaniu do struktur metaloorganicznych, ZMOF wykazują większą odporność termiczną (>400°C) oraz odporność na wilgoć. Z kolei adsorbenty COF nie wykazują żadnej higroskopijności, ze względu na ich krystaliczną organiczną strukturę porowatą pozbawioną jonów metali, co odróżnia je do zeolitów, MOF i ZMOF. Pozwala to pominąć etap poddawania spalin wcześniejszemu procesowi suszenia. Natomiast kluczową wadą COF pozostaje dużo niższa pojemność sorpcyjna CO₂ w stosunku do pozostałych sorbentów [24].

Ponadto, w ostatnim czasie nastąpił rozwój w uzyskiwaniu większych powierzchni właściwych adsorbentów modyfikowanych aminami. Owe sorbenty wykazują z reguły dużą pojemność sorpcyjną CO₂ (nawet w niskich ciśnieniach), wysoki poziom adsorpcji/desorpcji oraz odporność na wilgoć w złożu. Temperatura nie wpływa w znaczący sposób na selektywność sorbentów impregnowanych aminami – inaczej, niż w innych adsorbentach fizycznych. Nietypową własnością adsorbentów modyfikowanych aminami jest to, że ich stabilność można znacznie zwiększyć w czasie tysięcy cykli adsorpcji/desorpcji, jeżeli złożo oraz oczyszczane gazy zawierają wilgoć. W tym przypadku rolą wilgoci jest zapobieganie formowaniu się wiązań mocznikowych, które stanowią główny czynnik dezaktywujący adsorbenty impregnowane [24].

W niniejszej pracy badanymi sorbentami były zeolity, toteż w następnym podrozdziale przybliżono ich budowę oraz otrzymywanie.

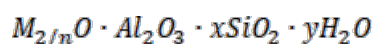
2.3. Zeolity

Zeolity - minerały zaliczane do klasy tzw. sit molekularnych. Są to krystaliczne glinokrzemiany metali alkalicznych oraz metali dwuwartościowych. Podstawowymi jednostkami strukturalnymi zeolitów są ułożone przestrzennie tetraedryczne ugrupowania SiO₄ i AlO₄. Tetraedry, łącząc się ze sobą wspólnymi atomami tlenu, tworzą trójwymiarową strukturę, przy czym:

- 8 tetraedrów tworzy sześćcian;
- 12 tetraedrów tworzy piramidę heksagonalną;
- 24 tetraedry tworzą kubooktaedr.

Część z atomów krzemu jest zwykle podstawiona atomami glinu (o mniejszej wartościowości), w wyniku czego w strukturze generowany jest ładunek ujemny. W wolnych przestrzeniach struktury zeolitu, oprócz cząsteczek wody, znajdują się również kationy metali grup I i II, kompensujące ten ujemny ładunek. Najczęściej spotykanymi kationami są: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Zawarta w wolnych przestrzeniach struktury woda i kationy metali mają swobodę ruchu na tyle dużą, że umożliwia wymianę jonową i odwracalną dehydratację.

Skład chemiczny zeolitów opisuje uproszczony wzór sumaryczny [35]:



Gdzie: n oznacza wartość kationu, x i y są liczbami charakterystycznymi dla danego zeolitu. Regularna struktura szkieletu sit molekularnych skutkuje jednorodnością średnicy porów. Wolne przestrzenie wewnątrz zeolitów tworzą systemy kanałów, wpływające na właściwości sorpcyjne tej grupy materiałów.

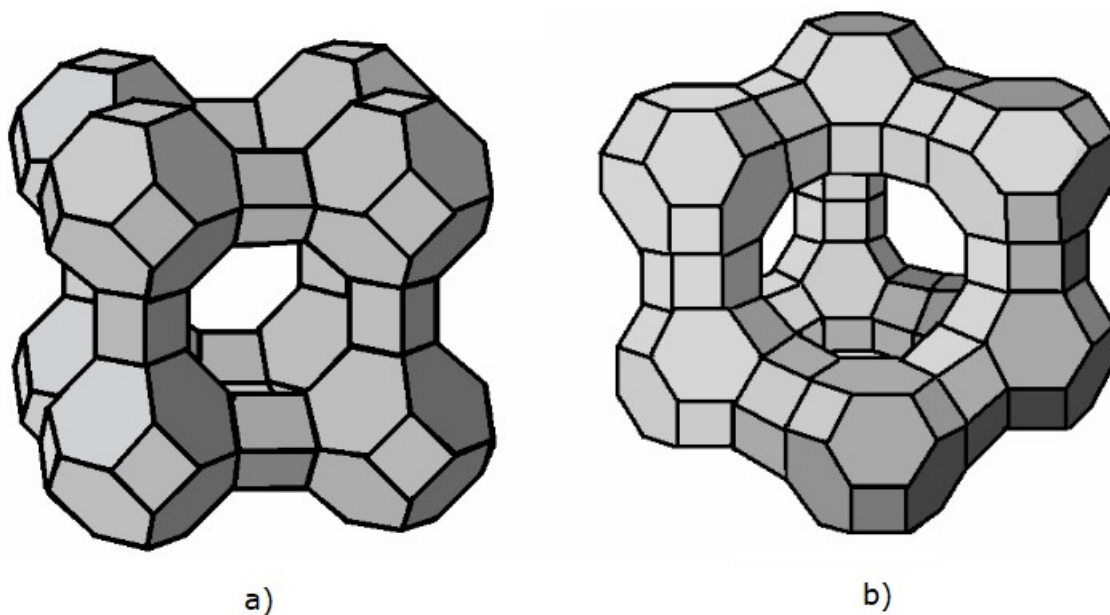
Wyróżnia się trzy typy kanałów [35]:

- System nie przenikających się kanałów o jednakowych rozmiarach;
- Dwuwymiarowe systemy kanałów;
- Trójwymiarowy układ przecinających się kanałów.

Najszerzej rozpowszechnionymi w praktycznych zastosowaniach zeolitami są materiały typu: A, X i Y.

Zeolity typu A (rys. 2.5) charakteryzują się niską zawartością krzemu, przy czym stosunek molowy SiO_2 do Al_2O_3 jest bliski 2. Komórka elementarna tego typu zeolitów jest zbudowana z 12 tetraedrów SiO_4 oraz 12 tetraedrów AlO_4 .

Zeolity typu X i Y - w przeciwieństwie do zeolitów typu A - wykazują zwiększoną odporność względem kwasów oraz odporność na podwyższoną temperaturę. Te zeolity są zbudowane ze 192 tetraedrów, przy czym podstawową jednostką strukturalną są kubooktaedry, złożone z 24 tetraedrów SiO_4 i AlO_4 .



Rys. 2.5. Struktura zeolitów typu A (podpunkt a) oraz X (podpunkt b) [35].

Zeolity są minerałami występującymi w przyrodzie, jak również materiałami otrzymywanymi syntetycznie. Zeolity pochodzenia naturalnego to zbiór ponad 40 grup minerałów powstających w wyniku wietrzenia skał pochodzenia wulkanicznego [36]. Z kolei zeolity otrzymywane syntetycznie stanowią większą grupę materiałów - do końca 2018 roku stworzono ich 253. Obecne modele matematyczne przewidują możliwość utworzenia milionów hipotetycznych zeolitów [37]. W ogólnym ujęciu synteza zeolitów przebiega w sposób następujący:

- 1) Otrzymanie żelu z wodnych roztworów glinianu i krzemianu sodu, w stałym, wysokim pH zapewnianym za pomocą NaOH lub KOH);
- 2) Krystalizacja w autoklawie w temperaturach z zakresu 25 – 175°C z zachowaniem niskiego ciśnienia pary wodnej;
- 3) Sprasowanie kryształów z dodatkiem lepiszcza i uformowanie granulek.

Otrzymane w ten sposób zeolity poddaje się z reguły różnym modyfikacjom, mającym na celu poprawę ich właściwości sorpcyjnych. W ostatnim czasie zainteresowaniem badaczy cieszą się zeolity syntetyczne otrzymywane z popiołów lotnych [38].

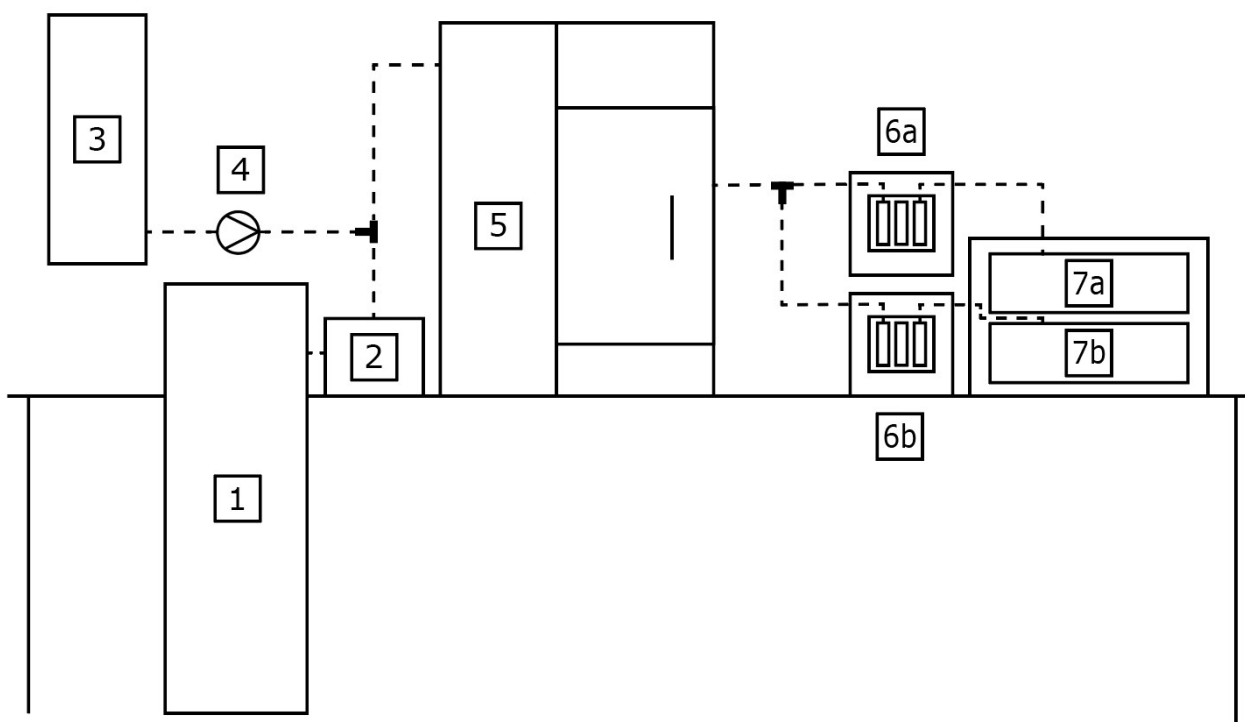
CZĘŚĆ PRAKTYCZNA

3. Aparatura

Ocena możliwości rozszerzenia zakresu badawczego układu do testów sorbentów stanowi kolejny krok w rozwoju projektu realizowanego w Katedrze Chemii Węgla i Nauk o Środowisku. Układ do testów sorbentów skonstruowano w celu testowania sorbentów do usuwania rtęci ze spalin, a rozszerzenie zakresu badawczego polegałoby na takiej modyfikacji konstrukcji systemu, aby układ mógł być zastosowany do testów sorbentów do usuwania ditlenku węgla. Możliwość testowania wielu różnych sorbentów za pomocą jednego systemu zwiększyłoby możliwości badawcze i obniżyło koszty testów.

3.1. Układ do testów sorbentów do usuwania rtęci

Systemem wyjściowym dla układu do testowania sorbentów do usuwania CO₂ był przedstawiony na rysunku 3.1 „układ do badań materiałów służących do usuwania rtęci ze spalin”, będący konstrukcją rozwijaną w Katedrze Chemii Węgla i Nauk o Środowisku Wydziału Energetyki i Paliw Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie.



Rys. 3.1. Uproszczony schemat układu do badań materiałów służących do usuwania rtęci ze spalin. 1- laboratoryjny generator spalin, 2 – filtr pyłowy, 3 – źródło rtęci elementarnej, 4 – pompa perystaltyczna, 5 – wibracyjny moduł do testów sorbentów, 6a i 6b – system płuczek, 7 – analizator rtęci.

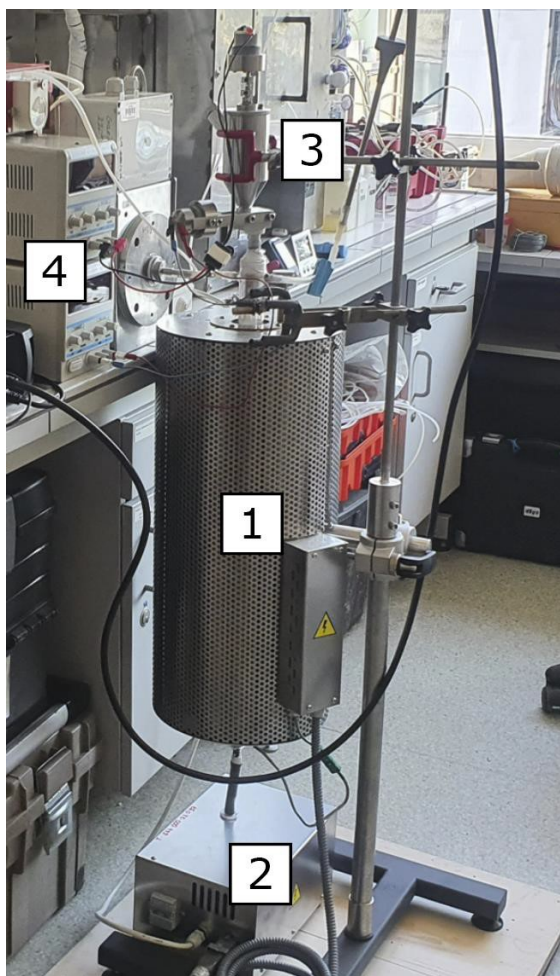
W tabeli 3.1 zawarto opis elementów ponumerowanych na powyższym schemacie.

Tabela 3.1. Spis elementów układu do badań materiałów służących do usuwania rtęci ze spalin.

Lp.	Element	Opis
1	Laboratoryjny generator spalin	Elektryczny piec rurowy z podajnikiem - umożliwia wytworzenie spalin z węgla
2	Filtr pyłowy	Filtr grzany, mający na celu odpylenie spalin przed ich wprowadzeniem do dalszej części układu
3	Źródło rtęci elementarnej	Worek tedlara na próbki gazowe, zawierający pary rtęci - służy do kontroli poziomu rtęci w spalinach

4	Pompa perystaltyczna	Pompa pozwalająca zwiększyć stężenie rtęci w spalinach za pomocą rtęci pochodzącej z worka teclara
5	Wibracyjny moduł do testów sorbentów	Moduł umożliwiający wprowadzanie sorbentów do strumienia spalin – w nim sorbent adsorbuje rtęć
6a i 6b	System płuczek	System płuczek WLE-8 firmy Nippon Instruments Corporation, będący pierwszym elementem modułu pomiarowego. Służy do redukcji rtęci Hg^{2+} do Hg^0 (tylko system 6a) oraz oczyszczania spalin ze związków zagrażających prawidłowej pracy analizatora rtęci.
7a i 7b	Analizator rtęci	Analizator rtęci EMP-2 firmy Nippon Instruments Corporation. Główny element modułu pomiarowego - pozwala na pomiar stężenia Hg^0 w strumieniach gazu.

Istotnym elementem układu do badań materiałów do usuwania rtęci ze spalin jest laboratoryjny generator spalin (konstrukcja KCWiNoŚ, WEiP, AGH), który służy do wytwarzania spalin o składzie zbliżonym do gazów odlotowych emitowanych przez przemysł. To urządzenie zostało przedstawione na rysunku 3.2.



Rys. 3.2. Generator spalin. 1 – piec elektryczny, 2 – sterownik temperatury, 3 – podajnik paliwa, 4 – zasilacze silników elektrycznych.

Głównym elementem generatora spalin jest komora spalania, zbudowana z dwóch rurek kwarcowych umieszczonych współosiowo wewnątrz pieca rurowego. Dzięki wykonaniu komory ze szkła kwarcowego, piec może ogrzewać komorę spalania do temperatury 1000°C. Za kontrolę temperatury roboczej wewnątrz pieca jest odpowiedzialny sterownik wyposażony w termoparę.

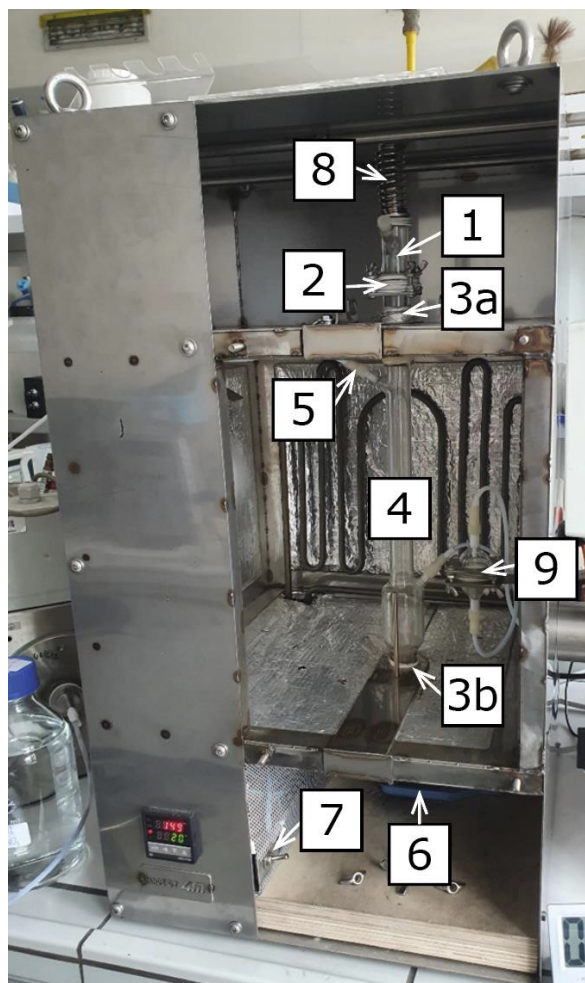
Spaliny są wytwarzane poprzez spalanie węgla o uziarnieniu 50-200 μm . Paliwo to jest transportowane z cylindrycznego zasobnika paliwa do komory spalania za pomocą podajnika ślimakowego. Zasobnik paliwa posiada mieszadło, które umożliwia utrzymanie stałego strumienia węgla podczas pracy generatora (nie dopuszcza do powstawania wolnych przestrzeni w dolnej części zasobnika). Generator spalin pracuje w sposób ciągły, a parametry jego pracy są zależne od dwóch silników elektrycznych (silnik ślimaka i mieszadła) o napięciu znamionowym 12 V.

Stężenie rtęci w spalinach z generatora jest niższe niż w przemysłowych gazach odlotowych (adsorpcja rtęci na filtrze pyłowym). Z tego powodu, zanim spaliny dotrą do wibracyjnego modułu do testów sorbentów, są mieszane z parami rtęci elementarnej, dostarczonej do trójnika z worka teclara, za pomocą pompy perystaltycznej. Takie rozwiązanie zapewnia większą powtarzalność pomiarów oraz zwiększa kontrolę nad przebiegiem procedury testowej. Do sporządzenia mieszaniny rtęci i powietrza, znajdującej się w worku teclara, wykorzystywano generator par rtęci MB-1 (rys. 3.3) oraz pompkę PV-4 firmy Nippon Instruments Corporation.



Rys. 3.3. Generator par rtęci MB-1.

Na rysunku 3.4 przedstawiono wibracyjny moduł do testów sorbentów służących do usuwania rtęci ze spalin.



Rys. 3.4. Wibracyjny moduł do testów sorbentów do usuwania rtęci. 1 – zasobnik na sorbent, 2 – układ dwóch sit, 3a i 3b – łożyska ślizgowe, 4 – komora reakcyjna, 5 – przewód teflonowy doprowadzający spaliny do komory, 6 – silnik elektryczny z mimośrodem, 7 – włącznik silnika elektrycznego, 8 – sprężyna, 9 – filtr pyłowy.

Głównym elementem układu jest szklana komora, która posiada wydzielony zasobnik na sorbent, umieszczony poza strefą grzania. Pod zasobnikiem znajduje się układ dwóch sit, umożliwiający równomierne przesypywanie sorbentu do wnętrza komory opadowej, w której następuje kontakt sorbentu z rtęcią znajdującą się w spalinach. Spaliny są doprowadzane do komory przewodem teflonowym. Po uruchomieniu silnika, szklana komora jest wprowadzana w ruch wibracyjny, przez umieszczony pod nią silnik elektryczny z mimośrodem. Łożyska ślizgowe i sprężyna umożliwiają dwukierunkowy ruch komory w osi pionowej. W trakcie procesu sypania sorbent opadając wychwytyje rtęć ze spalin.

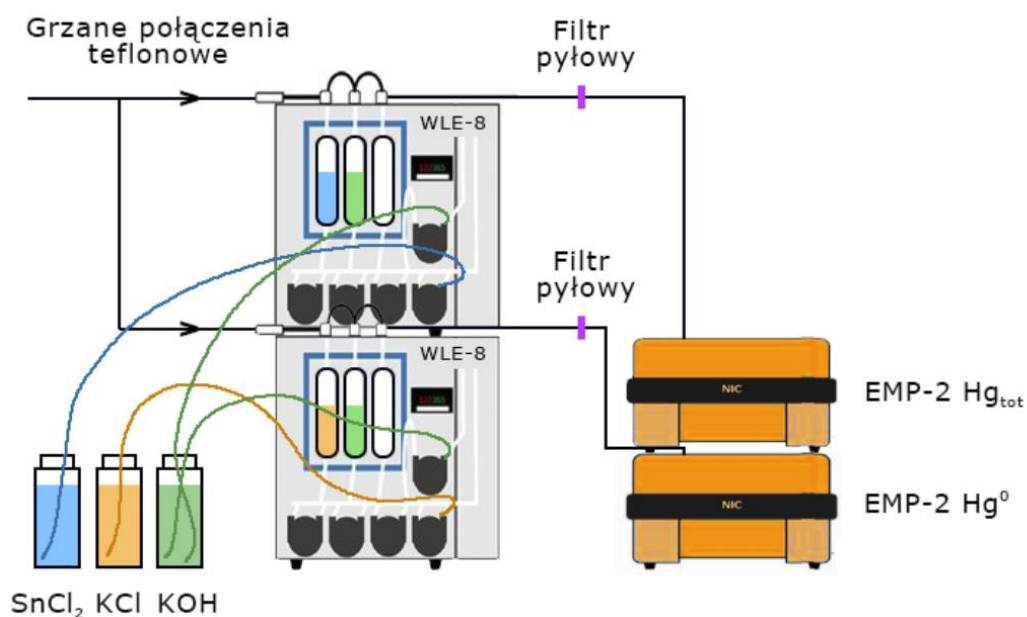
Oczyszczone spaliny trafiają do filtra pyłowego, skąd następnie są wyprowadzane na zewnątrz modułu przewodem wykonanym z PTFE.

W trakcie wstępnych testów sorbentów, do układu dodano ogrzewacz o mocy 2000 watów firmy Skil (rys. 3.5). Funkcją ogrzewacza było utrzymanie temperatury sit powyżej temperatury punktu rosy. Bez ogrzewacza, wilgoć ze spalin ulegała skropleniu na metalowych sitach, przez co wilgotny sorbent blokował oka sita.



Rys. 3.5. Dodany do modułu wibracyjnego ogrzewacz o mocy 2000 W.

Spaliny wyprowadzone z modułu wibracyjnego były wprowadzane do modułu pomiarowego, tj. systemu EMP-2 WLE firmy Nippon Instruments Corporation, przedstawionego na rysunku 3.6.



Rys. 3.6. System EMP-2 WLE.

System EMP-2 WLE składa się z czterech elementów: dwóch systemów płuczek WLE-8 oraz dwóch analizatorów rtęci EMP-2, działających w oparciu o technikę ASA (atomowa spektrometria absorpcyjna).

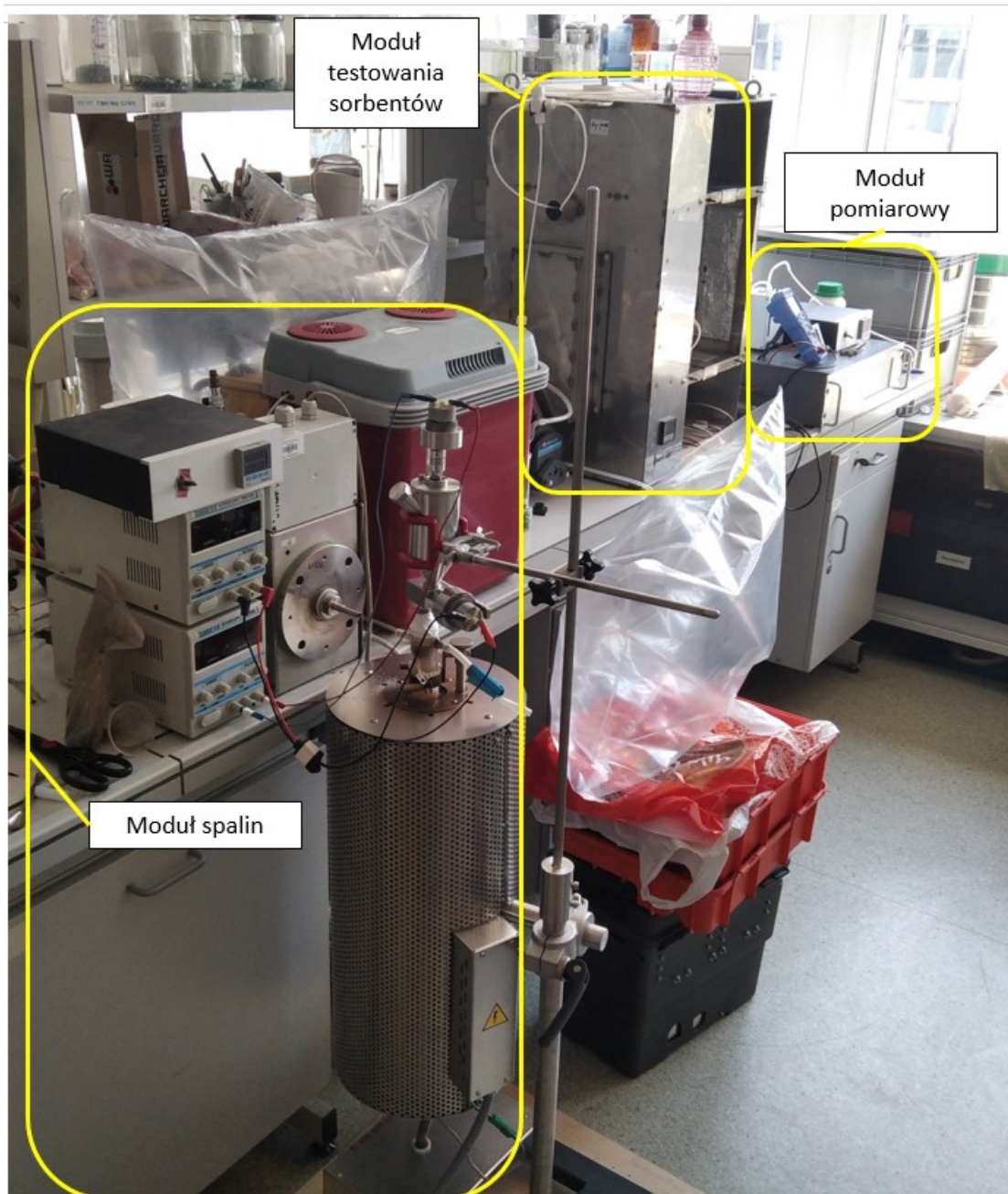
Pozostałe elementy modułu pomiarowego:

- analizator składu spalin Testo 330-2 LL firmy Testo AG, pozwalający na pomiar składu generowanych spalin oraz na kontrolę parametrów procesu spalania;
- regulatory przepływu gazu przez układ;
- przepływomierze;
- manometry różnicowe.

W dalszej części pracy, przedstawiona powyżej wersja układu będzie w skrócie nazywana „układem rtęciowym”.

3.2. Układ do testów sorbentów do usuwania CO₂

Skonstruowanie układu do testów sorbentów do usuwania CO₂ odbyło się na drodze kilkietapowej modyfikacji układu rtęciowego. Poniżej (rys. 3.7) przedstawiono i opisano wersję końcową układu, za pomocą której prowadzono testy sorbentów do usuwania CO₂.

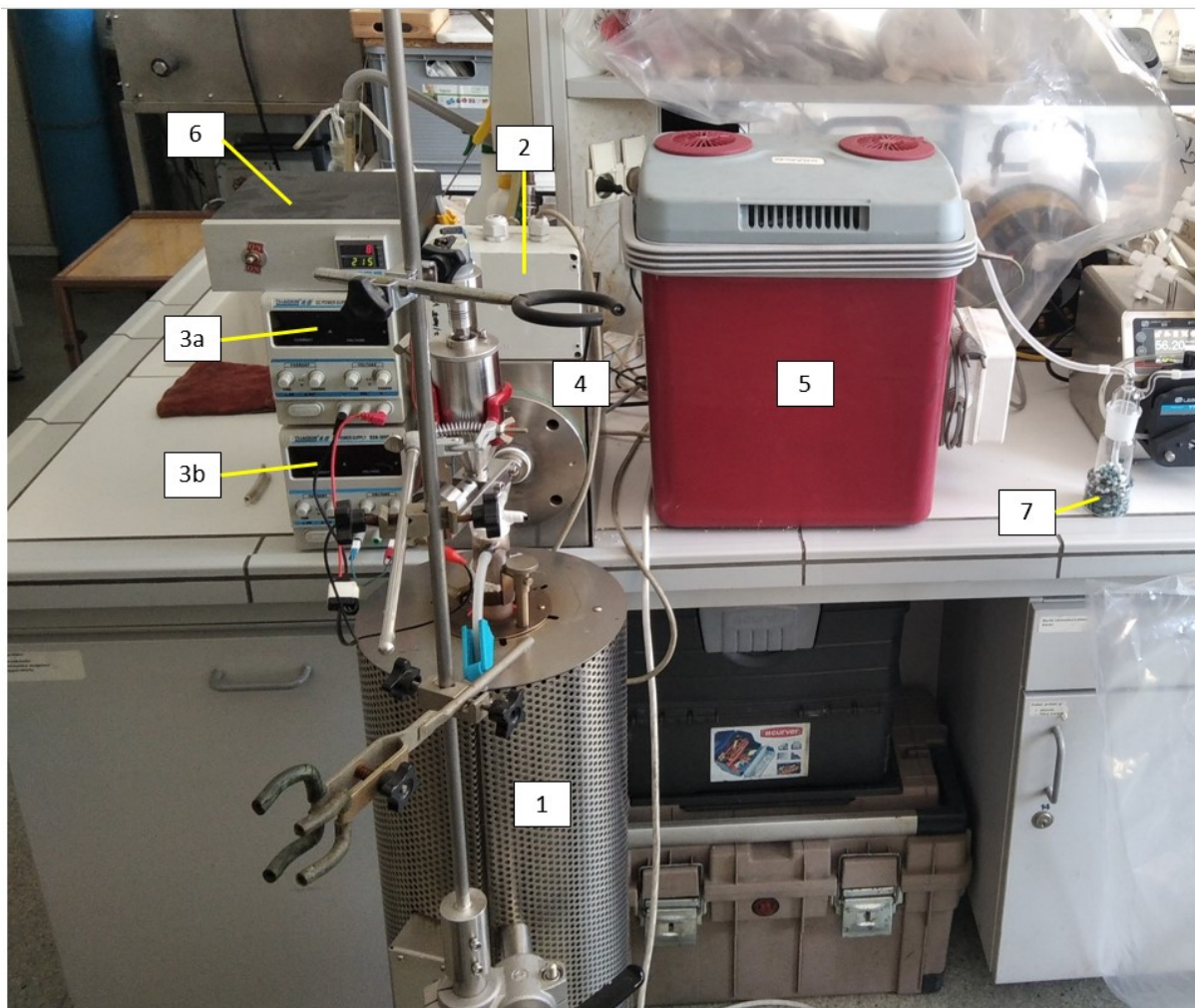


Rys. 3.7. Wersja końcowa układu z zaznaczonymi modułami składowymi.

Moduł spalin to system, którego rolą jest wytworzyć spaliny, odpylić je oraz oczyścić z wilgoci. Modułem testowania sorbentów jest ta część układu, w której następuje kontakt sorbentu z ditlenkiem węgla. Moduł pomiarowy to zestaw urządzeń, w którym stężenie CO_2 w strumieniu przepływającego przez układ gazu jest oznaczane i rejestrowane.

Moduł spalin

Budowę modułu spalin przedstawiono na rysunku 3.8, z kolei spis wchodzących w jego skład elementów został zawarty w tabeli 3.2.



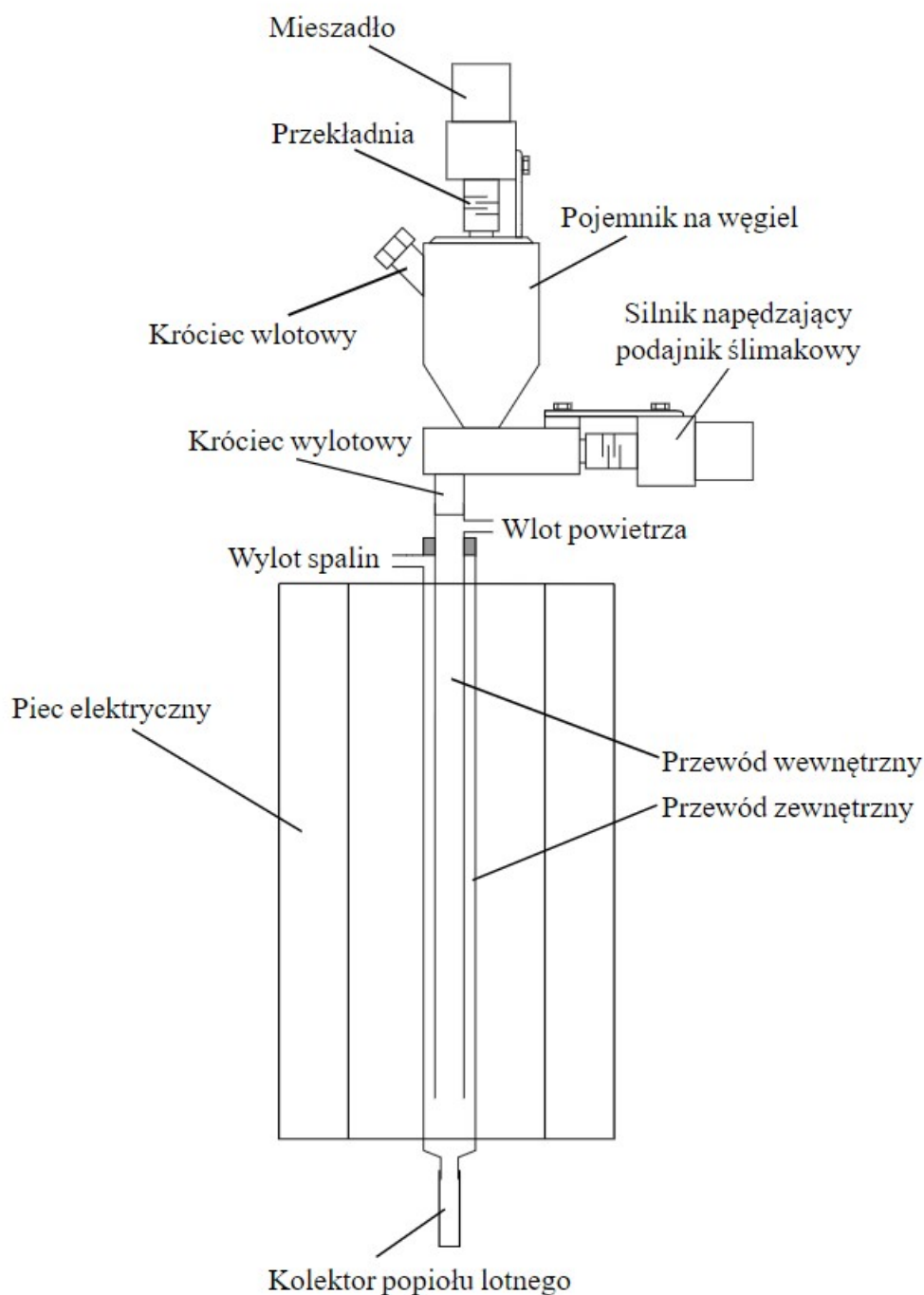
Rys. 3.8. Moduł spalin końcowej wersji układu. 1 – generator spalin, 2 – zasilacz stałoprądowy, 3a i 3b – zasilacze silników elektrycznych podajnika ślimakowego (a) i mieszadła (b), 4 – filtr pyłowy, 5 – komora chłodnicza, 6 – regulator temperatury komory chłodniczej, 7 – filtr wilgoci.

Tabela 3.2. Opis elementów wchodzących w skład modułu spalin.

Nr oznaczenia	Element	Opis elementu
1	Generator spalin	Piec rurowy, umożliwiający wygenerowanie spalin z węgla
2	Zasilacz stałoprądowy	Urządzenie odpowiedzialne za zasilanie pieca elektrycznego

3a i 3b	Zasilacze silników elektrycznych: podajnika ślimakowego (3a), mieszadła (3b)	Zasilacz laboratoryjny na prąd przemienny RXN-305D firmy Zhaoxin
4	Filtr pyłowy	Filtr grzany, mający na celu odpylenie spalin przed ich wprowadzeniem do kolejnej części układu
5	Komora chłodnicza	Przenośna chłodziarka z płuczkami, służąca do usuwania wilgoci ze spalin.
6	Regulator temperatury komory chłodniczej	Mikroprocesorowy regulator temperatury FCS-23A firmy Shinko Technos
7	Filtr wilgoci	Płuczka wypełniona żelazem krzemionkowym pokrytym solami kobaltu

Szczególnym elementem składowym generatora spalin jest komora spalania, połączona z podajnikiem ślimakowym i zasobnikiem na węgiel. Ten system został przedstawiony na rysunku 3.9.

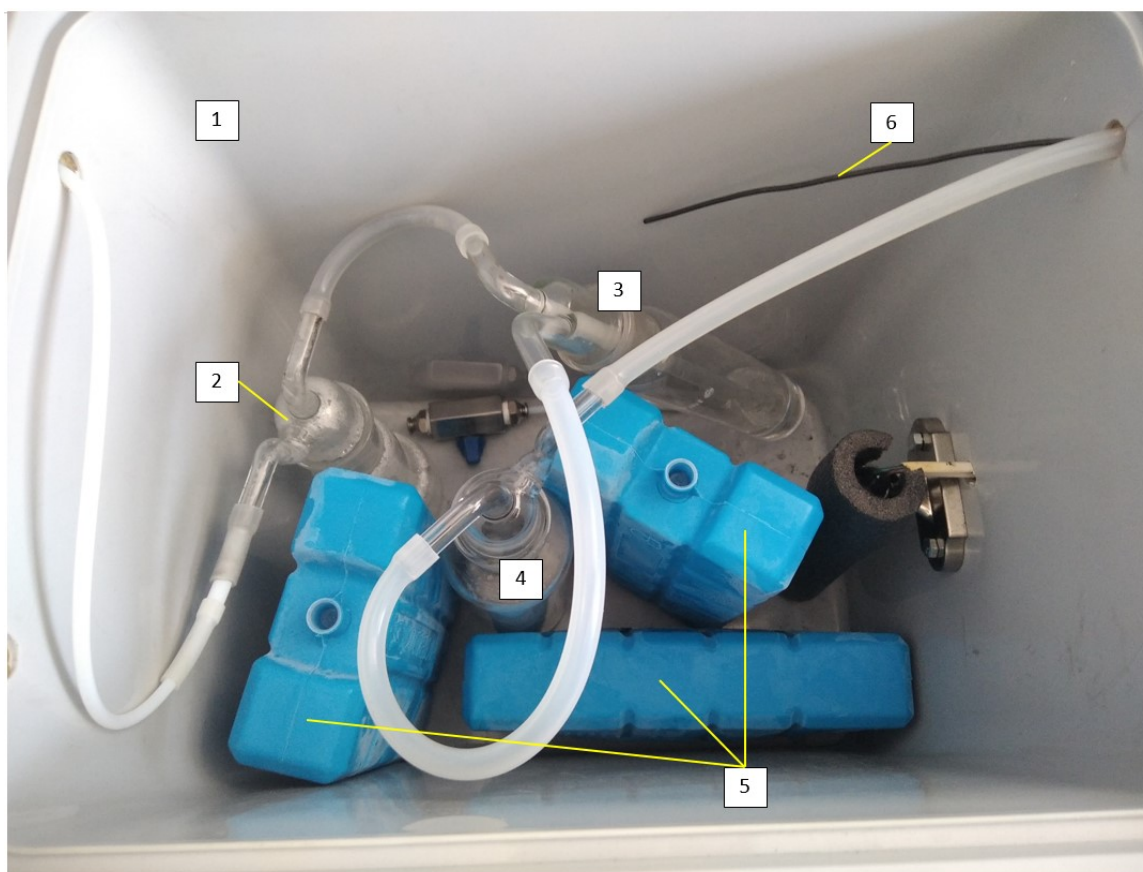


Rys. 3.9. Schemat generatora spalin

Głównym elementem zastosowanego pieca rurowego jest komora spalania, zbudowana z dwóch rurek kwarcowych umieszczonych współosiowo wewnątrz stalowego płaszcza pieca. Zastosowanie szkła kwarcowego umożliwi ogrzewanie komory spalania pieca do temperatury 1000°C. Kontrolę temperatury roboczej wewnątrz pieca sprawuje sterownik wyposażony w termoparę.

Spaliny są wytwarzane w wyniku spalania węgla o uziarnieniu 50-200 μm . Węgiel jest transportowany z cylindrycznego zasobnika paliwa do komory spalania, za pomocą podajnika ślimakowego. Zasobnik paliwa jest wyposażony w mieszadło, które umożliwia utrzymanie stałego strumienia węgla, podczas pracy generatora (nie dopuszcza do powstawania wolnych przestrzeni w dolnej części zasobnika). Generator spalin pracuje w sposób ciągły, a strumień węgla można regulować, za pomocą napięcia (2-12V) podawanego na dwa silniki elektryczne (silnik ślimaka i mieszadła).

Wytworzone spaliny są odpylane w filtrze pyłowym, a następnie osuszane w komorze chłodniczej (rys. 3.10). Szczegółowy opis i rolę elementów wchodzących w jej skład, zawarto w tabeli 3.3. Dodatkowo za komorą chłodniczą znajduje się filtr osuszający spaliny. Jest to płuczka wypełniona żelazem krzemionkowym, pokrytym solami kobaltu, ułatwiający ustalenie momentu wymiany żelaza na nowy.



Rys. 3.10. Komora chłodnicza. 1 – chłodziarka, 2 - płuczka z 10% roztworem KOH, 3 - płuczka z wodą redestylowaną, 4 - płuczka pusta, 5 - wkłady chłodzące wypełnione lodem, 6 - termopara

Tabela 3.3. Opis elementów komory chłodniczej.

Lp.	Element	Opis
1	Chłodziarka	Chłodziarka turystyczna, pozwala zapewnić warunki niskotemperaturowe
2	Płuczka z 10% roztworem KOH	Usuwanie związków o charakterze kwasowym, wchodzących w skład spalin
3	Płuczka z wodą redestylowaną	Usuwanie związków o charakterze kwasowym
4	Płuczka pusta	Naczynie gromadzące wilgoć
5	Wkłady chłodzące wypełnione lodem	Utrzymywanie niskiej temperatury wewnątrz chłodziarki
6	Termopara	Czujnik temperatury

Oczyszczony strumień spalin jest kierowany do modułu testowania sorbentów.

Moduł testowania sorbentów

Spaliny z modułu spalin są kierowane do modułu testowania sorbentów (rysunek 3.11). Głównym elementem tego modułu jest wypełniona sorbentem szklana u-rurka (rys. 3.12). Spis wchodzących w jego skład elementów został zawarty w tabeli 3.4.



Rys. 3.11. Moduł testowania sorbentów końcowej wersji układu. 1 – u-rurka, 2 – bypass, 3 – regulator temperatury, 4 – wentylator, 5 – źródło azotu, 6 – źródło CO₂, 7 – pompa perystaltyczna.



Rys. 3.12. U-rurka z sorbentem.

Tabela 3.4. Zestawienie elementów wchodzących w skład modułu testowania sorbentów.

Nr oznaczenia	Element	Opis elementu
1	U-rurka	Naczynie zawierające sorbent
2	Bypass	Przewód wykonany z PTFE, którym strumień gazu lub spalin płynie do detektora z pominięciem u-rurki
3	Regulator temperatury	Regulator temperatury REX-C100 firmy RKC Instrument, odpowiedzialny za kontrolę temperatury w komorze z sorbentem

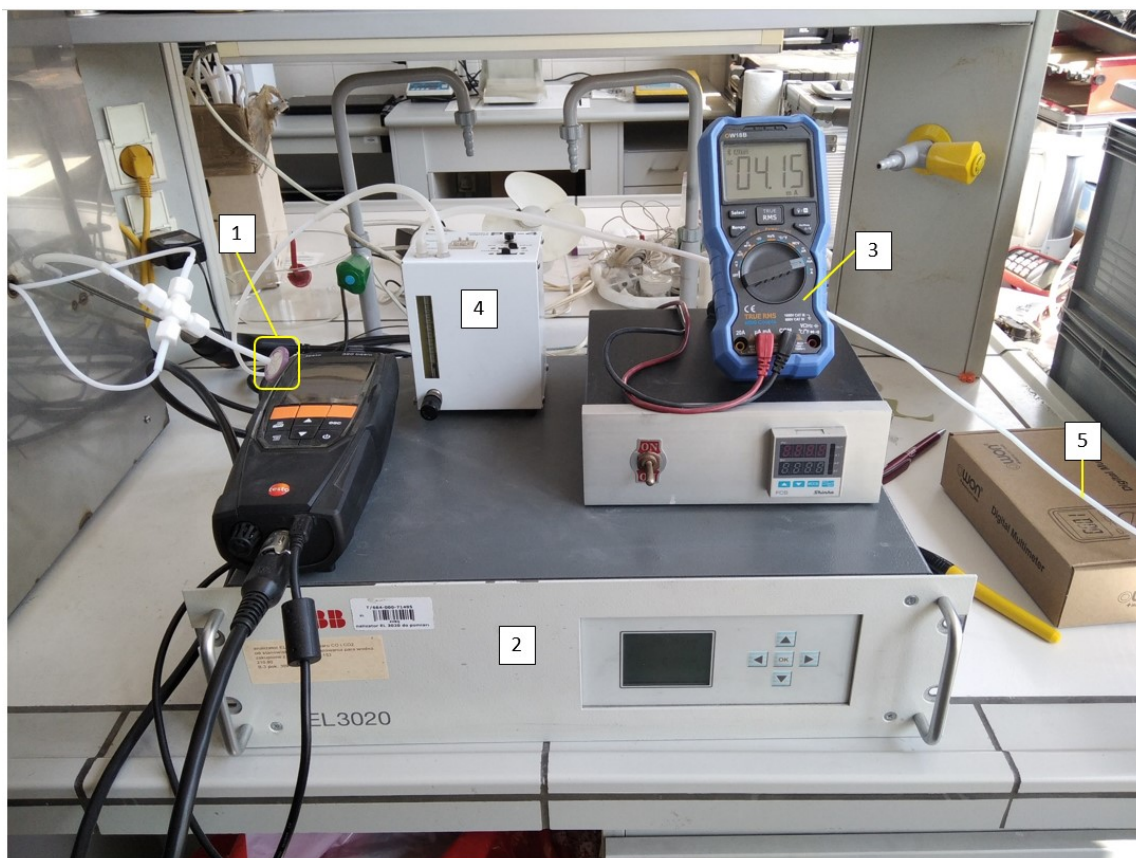
4	Wentylator	Wymusza ruch powietrza wewnątrz komory grzewczej, w celu zmniejszenia gradientu temperatury
5	Źródło azotu	Worek teklara wypełniony gazem inertnym
6	Źródło ditlenku węgla	Worek teklara wypełniony CO ₂
7	Pompa perystaltyczna	Pompa perystaltyczna BT300F firmy Lead Fluid, stosowana do sterowania przepływem CO ₂

Spaliny trafiają do wypełnionej badanym sorbentem u-rurki, gdzie następuje adsorpcja CO₂. Gdy zachodzi taka potrzeba – strumień gazu można poprowadzić z pominięciem złoża sorbentu poprzez bypass. Za temperaturę panującą wewnątrz komory grzewczej, w której znajduje się u-rurka z sorbentem, odpowiada elektroniczny regulator temperatury. Dzięki niemu możliwe jest utrzymanie stałej temperatury podczas desorpcji CO₂ z sorbentu. Ruch powietrza wewnątrz komory grzewczej jest wymuszany przez znajdujący się w komorze wentylator.

W skład modułu testowania sorbentów wchodzi również worek teklara wypełniony azotem 5.0 oraz worek teklara wypełniony ditlenkiem węgla 4.5. Przepływ technicznego CO₂ jest regulowany za pomocą pompy perystaltycznej. Takie rozwiązanie umożliwia wytworzenie strumienia CO₂ o określonym stężeniu, wykorzystywanego podczas ilościowego oznaczania zaadsorbowanego na sorbencie CO₂.

Moduł pomiarowy

Spaliny z modułu testowania sorbentów są kierowane do modułu pomiarowego (rysunek 3.13). Spis wchodzących w jego skład elementów został zawarty w tabeli 3.5.



Rys. 3.13. Moduł pomiarowy końcowej wersji układu. 1 – filtr laboratoryjny, 2 – detektor CO₂, 3 – multimetr-rejestrator danych, 4 – pompa, 5 – przewód wyprowadzający gazy odlotowe.

Tabela 3.5. Zestawienie elementów wchodzących w skład modułu pomiarowego.

Nr oznaczenia	Element	Opis elementu
1	Filtr laboratoryjny	Filtr zabezpieczający przed dostaniem się pyłu do wnętrza detektora CO ₂
2	Detektor CO ₂	Detektor EL3020 firmy ABB, wyposażony w fotometr IR, umożliwiający pomiar stężenia CO ₂ w strumieniu gazu.

3	Multimetr – rejestrator danych	Multimetr cyfrowy - rejestrator danych OW18B firmy OWON, wykorzystywany do zapisywania danych pomiarowych
4	Pompa	Pompa PS-4 Portable Sampler firmy Nippon Instruments Corporation. Jej celem jest wymuszanie przepływu gazów przez układ
5	Przewód wyprowadzający gazy odlotowe	Wykonany z PTFE przewód odprowadzający strumień gazu o podwyższonym stężeniu CO ₂ poza obszar laboratorium

Pierwszym elementem tego modułu jest filtr laboratoryjny, pełniący rolę zabezpieczenia detektora CO₂ przed potencjalną obecnością pyłu w strumieniu gazu. Detektor EL3020 wykonuje pomiar stężenia CO₂ w sposób ciągły, a dane pomiarowe są zapisywane przez sprzężony z nim multimetr – rejestrator danych. Znajdująca się w module pomiarowym pompa wymusza przepływ gazu/spalin przez wszystkie trzy moduły.

4. Materiały

Aby poddać ocenie zmodyfikowany układ do testów sorbentów, wykorzystano szereg materiałów testowych. Wszystkie użyte w badaniach sorbenty były zeolitami i zostały przedstawione na rys. 4.1 i 4.2.



Rys. 4.1. Sorbenty wykorzystane w badaniach.



Rys. 4.2. Wykorzystany w badaniach zeolit 13X.

W badaniach wykorzystano dwa gazy techniczne: azot oraz ditlenek węgla. W tabeli 4.1 zawarto dane techniczne tych gazów.

Tabela 4.1. Parametry gazów technicznych wykorzystanych w badaniach [39,40].

	N₂	CO₂
Producent	Air Liquide	Linde
Nazwa handlowa	Alphagaz™ 1	Dwutlenek węgla 4.5
Czystość	99,999%	99,995%
Zanieczyszczenia	H ₂ O ≤ 2 ppm O ₂ ≤ 2 ppm CO ≤ 0,5 ppm CO ₂ ≤ 0,5 ppm Węglowodory ≤ 0,5 ppm	O ₂ ≤ 15 ppm N ₂ ≤ 30 ppm CO ≤ 1 ppm H ₂ O ≤ 5 ppm Węglowodory ≤ 2 ppm

Skład spalin, wykorzystywanych w testach sorbentów, przedstawiono w tabeli 4.2 Oznaczenia składu dokonano za pomocą przemysłowego analizatora spalin Testo 350.

Tabela 4.2. Typowy skład spalin wykorzystanych do testów sorbentów.

Parametr	Wartość średnia	RSD
CO₂ [%]	10,22	0,65%
NO_x [ppm]	162,80	2,07%
NO [ppm]	141,33	0,82%
NO₂ [ppm]	21,60	16,02%
SO_x [ppm]	1,67	69,28%
H₂S [ppm]	7,30	24%
λ	2,0	0%

*przeliczono na 6% tlenu za pomocą analizatora spalin Testo 350.

Pozostałe materiały wykorzystane w badaniach:

- waga Axis® A500 - do odważania sorbentów;
- młyn agatowy z tłuczkiem - do homogenizacji sorbentów.

5. Procedury

W tym rozdziale opisano metodę prowadzenia testów sorbentów do usuwania CO₂ ze spalin. Procedury obejmują przygotowanie sorbentów do badań oraz instrukcję testowania sorbentów przy użyciu końcowej wersji układu - opisanej w podrozdziale 3.2.

5.1. Przygotowanie sorbentu do testu układu

Aby porównać skuteczność sorbentów w usuwaniu CO₂ ze spalin - ujednolicono ich granulację. W tym celu sorbenty o numerach od 1 do 6 rozdrobniono za pomocą moździerza laboratoryjnego, a następnie przesiano za pomocą sit laboratoryjnych o średnicach oczek 2 mm, 1 mm oraz 0,5 mm (rys. 5.1). Uzyskano w ten sposób frakcje o średnicy 1-2 mm oraz 0,5-1 mm (rys. 5.2). Średnica ziaren sorbentów oznaczonych numerami 7 i 8 od początku wynosiła 0,3-0,5 mm. Średnica granulek sorbentu 13X wynosiła 2 mm i nie poddawano go rozdrabnianiu ani przesiewaniu.



Rys. 5.1. Rozdrabnianie i przesiewanie sorbentów.



Rys. 5.2. Uzyskane frakcje sorbentu nr 4.

W dalszej kolejności frakcje o średnicy ziaren 1-2mm (sorbenty o numerach od 1 do 6) wsypano do porcelanowych tygli i wygrzewano przez jedną godzinę w piecu w temperaturze 350°C. Ten proces miał na celu usunięcie z sorbentu CO₂, wilgoci i zanieczyszczeń. Wygrzane sorbenty umieszczano w pojemnikach wypełnionych żelazem krzemionkowym, aby ziarna nie pochłaniały wilgoci z powietrza. Pozostałe, nierozdrobnione sorbenty (tj. oznaczone jako 13X, nr 7 i 8) również wygrzewano i przechowywano w powyższy sposób.

5.2. Procedura testowania sorbentu

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów opracowano procedurę testowania sorbentów do usuwania CO₂ ze spalin z wykorzystaniem układu w wersji końcowej (podrozdział 3.2.).

Poniżej przedstawiono etapy procedury.

1. Przygotowanie układu do pracy.

- a. Rozdrobnić i wygrzać sorbent tak, jak to zostało opisane w podrozdziale 5.1.
- b. Układ zmontować i podłączyć zasilanie. Worki tejlara napełnić azotem oraz ditlenkiem węgla. Zadbać o bezpieczne usuwanie gazów odlotowych z układu. Sprawdzić stan czystości filtrów. Temperaturę panującą wewnątrz komory chłodniczej utrzymywać poniżej 5°C.
- c. Napełnić u-rurkę sorbentem. Oznaczyć masę sorbentu w rurce. Wypełnioną u-rurkę podłączyć do modułu testowania sorbentów oraz umieścić w zlewce, w celu zachowania jej w pozycji pionowej.
- d. Sprawdzić szczelność układu. W tym celu należy pompować gaz inertny (azot) zarówno przez by-pass, jak i u-rurkę. W szczelnym układzie zakręcenie kurka od worka tejlara z azotem powinno, w ciągu 1 minuty, spowodować spadek przepływu do zera.
- e. Włączyć multimetr. Urządzenie nastawić na pomiar miliamperów i sparować za pomocą Bluetooth z aplikacją OWON „MultimeterBLE” – dedykowanym oprogramowaniem na smartfony od producenta.
- f. Nastawić określony przepływ CO₂ dla metody wzorca. Przepływ ditlenku węgla ustawić za pomocą pompy perystaltycznej, a stężenie CO₂ śledzić na detektorze.
- g. Uruchomić generator spalin. W tym celu należy nastawić temperaturę pracy pieca elektrycznego na 900°C, napełnić zasobnik węglem. Generator spalin uruchamiać wyłącznie przy otwartym przepływie przez bypass. Zaczekać do momentu, aż poziom CO₂ w spalinach ustabilizuje się.

2. Prowadzenie pomiaru.

- a. Rozpocząć pomiar. Przełączyć strumień spalin z bypass-a na u-rurkę. Poziom CO₂ na detektorze powinien się zmniejszyć. Gdy detektor zacznie rejestrować wzrost ditlenku węgla, należy natychmiast wyłączyć generator spalin, uruchomić przepływ azotu oraz nastawić ogrzewanie komory z sorbentem na 180°C.

Zanotować czas, przez który sorbent adsorbował CO₂ (jest to czas w rejestrze multimetru pomiędzy pierwszym obniżeniem się stężenia ditlenku węgla na detektorze a momentem pierwszego wzrostu).

- b. Zmodyfikowana metoda dodatku wzorca. Gdy ditlenek węgla zostanie zdesorbowany z sorbentu, tj. kiedy jego stężenie ustabilizuje się, rozpocząć podawanie CO₂. Czas podawania musi być równy określonemu procentowi czasu, potrzebnego na adsorpcję ditlenku węgla przez badany sorbent (z reguły 100% lub 200%). Stężenie podawanego CO₂ należy zanotować. Po każdorazowym dodatku wzorca sorbent należy przepłukiwać azotem, do momentu ustalenia się niskiego poziomu CO₂ na detektorze. Każdą dawkę wzorca podawać dwukrotnie. Na jeden test sorbentu stosować co najmniej dwie różne dawki wzorca.

3. Zakończenie pomiaru i obróbka danych pomiarowych.

- a. Po skończonym pomiarze wyłączyć ogrzewanie komory badawczej, a przez sorbent przepuszczać azot. Komorę uznaje się za schłodzoną, gdy panująca w jej wnętrzu temperatura osiągnie 30°C.
- b. Dane, zapisane w aplikacji „MultimeterBLE”, wyeksportować do komputera w celu dalszej obróbki.
- c. Z wyeksportowanych danych policzyć pola powierzchni pików, za pomocą programu „Fityk”.

6. Wyniki

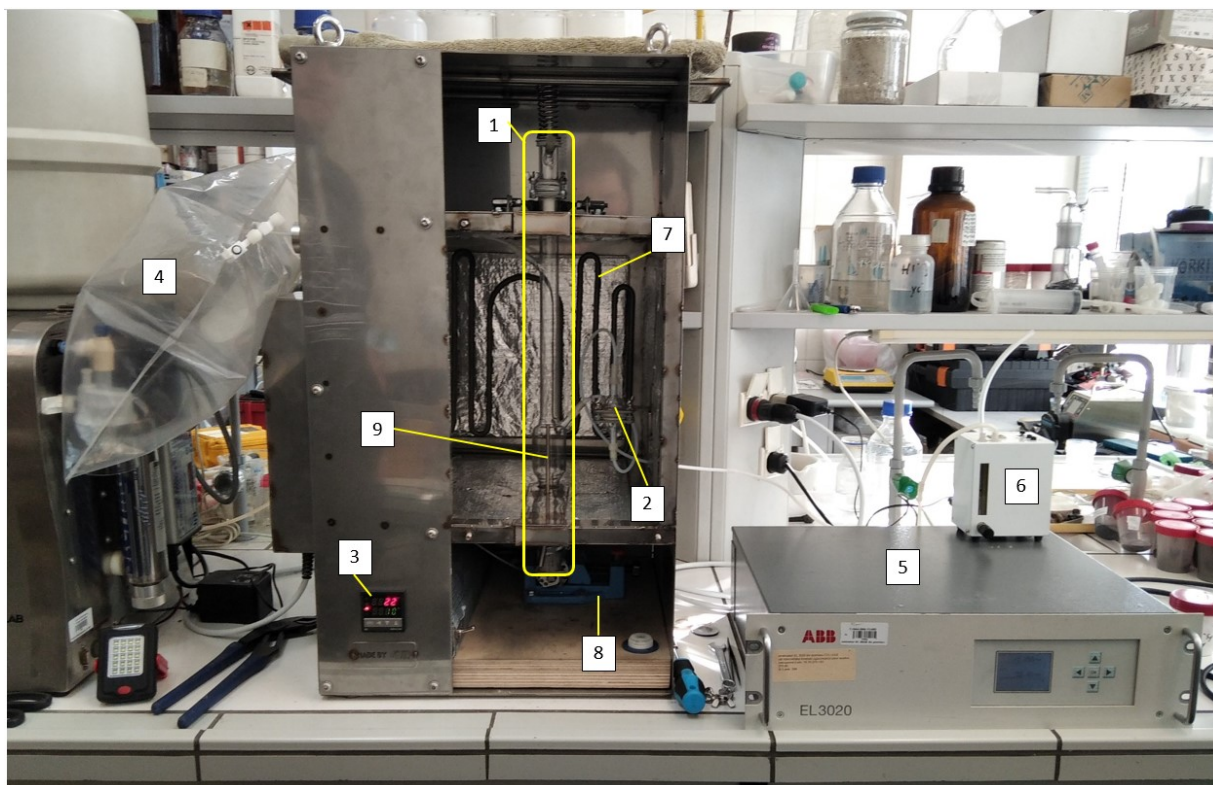
W tym rozdziale przedstawiono rozwój układu do testowania sorbentów do usuwania ditlenku węgla od wyjściowego systemu, przeznaczonego do testowania sorbentów do usuwania rtęci (podrozdział 3.1.). do wersji końcowej, opisanej w podrozdziale 3.2. Opisano również parametry, które znacząco wpływają na wyniki testów sorbentów. Ponadto przedstawiono wyniki testów układu za pomocą wybranych sorbentów do usuwania CO₂.

6.1. Modyfikacje i testy układu

W tym podrozdziale opisano poszczególne etapy dostosowywania układu rtęciowego do możliwości testowania sorbentów do usuwania CO₂.

6.1.1. Wersja wstępna układu

Układ do testów sorbentów do usuwania CO₂ oparto o konstrukcję układu do testów sorbentów do usuwania rtęci (podrozdział 3.1.). Na rysunku 6.1 przedstawiono wstępną wersję układu.



Rys. 6.1. Wersja wstępna układu do testów sorbentów do usuwania CO₂. 1 – szklana komora reakcyjna z zasobnikiem na sorbent, 2 – filtr pyłowy, 3 – regulator temperatury modułu sorpcyjnego, 4 – worek tedlara z mieszaniną inerty i CO₂, 5 – detektor CO₂, 6 – pompa, 7 – grzałka elektryczna, 8 – silnik elektryczny, 9 – termopara.

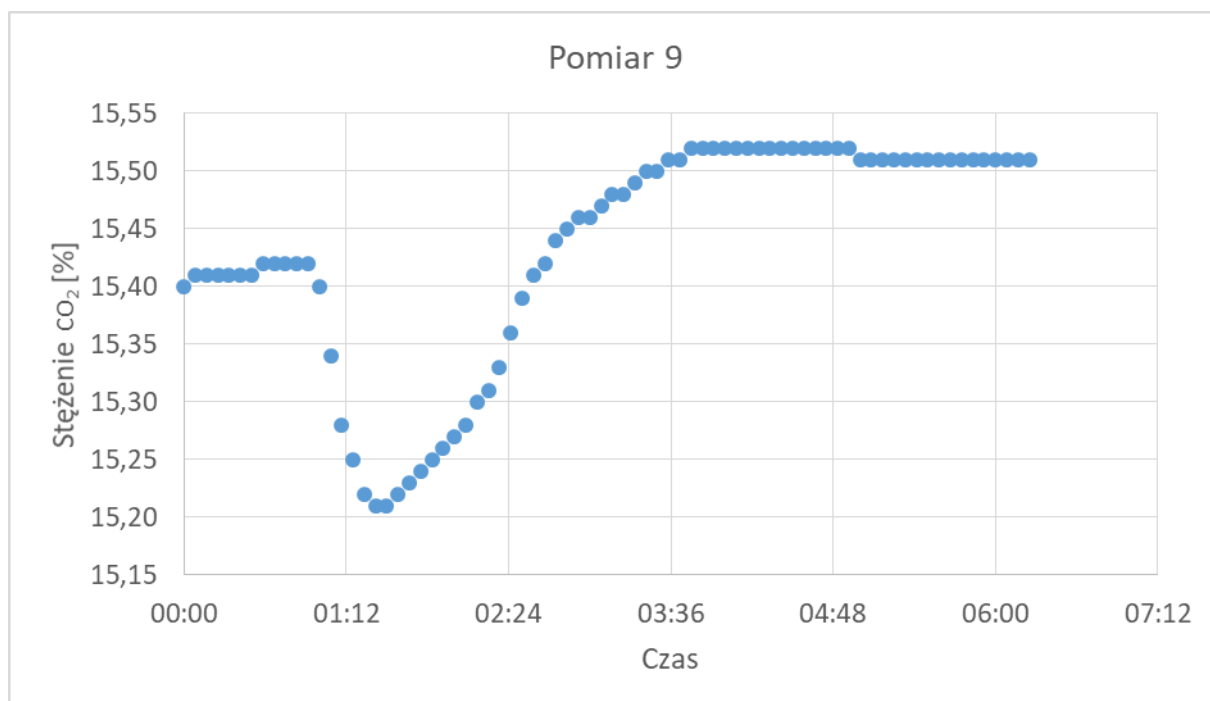
W tabeli 6.1 zawarto spis zmian dokonanych względem konstrukcji układu rtęciowego.

Tabela. 6.1. Wykaz zmian elementów pomiędzy układem do testów sorbentów do usuwania rtęci a wersją wstępną układu do testów sorbentów do usuwania CO₂.

Lp.	Układ rtęciowy	Wersja wstępna
1	Generator spalin	Worek tedlara z mieszaniną CO ₂ i gazu inercyjnego
	Źródło rtęci elementarnej	
2	Pompa perystaltyczna	Usunięto
3	Analizatory rtęci EMP-2	Detektor CO ₂
	System płuczek	
4	Brak	Pompa
5	Filtr AC	Rurka odprowadzająca gazy odlotowe

Usunięto wszelkie elementy układu dedykowane pomiarom stężenia rtęci, tj. źródło rtęci elementarnej, pompę perystaltyczną, analizator rtęci i sprzężony z nim system płuczek. Pierwsze testy sorbentów do usuwania CO₂ miały zostać przeprowadzone z wykorzystaniem mieszaniny ditlenku węgla z azotem, a nie na spalinach. Z tego powodu generator spalin został zastąpiony przez worek tejlara, w którym stężenie CO₂ wynosiło 15 – 16%. Aby wymusić przepływ strumienia gazu przez układ, dodano pompę. Na wyjściu pompy umieszczono rurkę odprowadzającą gazy odlotowe poza laboratorium.

Na tak zmodyfikowanym układzie przeprowadzono testy sorbentów służących do usuwania CO₂. W zasobniku komory opadowej umieszczano porcję sorbentu. Uruchamiano przepływ gazu przez komorę. Następnie włączano wibracje, wymuszające opadanie sorbentu na dno komory. W trakcie opadania następował kontakt sorbentu z ditlenkiem węgla. Pomiar prowadzono do momentu, gdy sorbent z zasobnika przestał opadać do komory reakcyjnej. Na rysunku 6.2 przedstawiono przykładowy wykres z testu sorbentu do usuwania CO₂, a w tabeli 6.2 zestawiono wyniki z przeprowadzonych badań.



Rys. 6.2. Zmiany stężenia CO₂ w trakcie pomiaru nr 9.

Tabela 6.2. Wyniki testów przeprowadzonych z użyciem wstępnej wersji układu.

Pomiar	Sorbent	Masa lub objętość sorbentu	Temperatura sorpcji [°C]	Przepływ CO ₂ [l/min]	Sito [liczba oczek x średnica oczek]	% zaadsorbowanego CO ₂
1	Na-A 15% bent Z867	2 g	23	0,4	13 x 0,6 mm 5 x 2 mm	0,90%
2	MCM-41 T91	2 g	24	0,4	13 x 0,6 mm	3,51%
3	MCM-41 T91	2 g	110	0,4	13 x 0,6 mm	0,89%
4	MCM-41 T91	2 g	50	0,4	13 x 0,6 mm	0,64%
5	Na-A 15% bent Z867 + Na-P1 15% bent R96 w proporcji 1:1	2 g	24	0,4	13 x 0,6 mm	2,85%
6	Na-A 15% bent Z867 + Na-P1 15% bent R96 w proporcji 1:1	50% objętości zasobnika	25	0,2	5 x 2 mm	3,70%
7	Na-A 15% bent Z867 + Na-P1 15% bent R96 w proporcji 1:1	50% objętości zasobnika	25	0,2	13 x 0,6 mm	3,05%
8	popiół lotny przemysłowy	50% objętości zasobnika	25	0,2	13 x 0,6 mm	2,33%
9	popiół lotny przemysłowy	100% objętości zasobnika	24	0,2	13 x 0,6 mm	1,36%
Średnia adsorpcja CO ₂						2,14%

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów, sorbenty zaadsorbowały od 0,64% do 3,70% całkowitego stężenia CO₂ zawartego w strumieniu gazu. Obliczeń dokonano według równania (7.1):

$$\% \text{ zaadsorbowanego } CO_2 = 100 - \frac{C_{min}}{C_{max}} \cdot 100\% \quad (7.1)$$

Gdzie:

C_{min} – minimalne stężenie CO₂ w trakcie sypania sorbentu [%]

C_{max} – maksymalne stężenie CO₂ w trakcie sypania sorbentu [%]

Zaadsorbowanie średnio 2,14% ditlenku węgla ze strumienia gazu o stężeniu CO₂ na poziomie 15%, uznano za niewystarczające. Powodem relatywnie niskiej skuteczności sorbentu była zbyt mała gęstość sorbentu w komorze reakcyjnej. Niska gęstość sorbentu w trakcie pomiaru powoduje niskie pochłanianie CO₂, a to z kolei utrudnia porównywanie sorbentów. Rozwiązaniem powyższego problemu było zastosowanie innej konstrukcji komory reakcyjnej - złoża fluidalnego.

Wniosek: bezpośrednie użycie układu do testów sorbentów do usuwania Hg do testów sorbentów do usuwania CO₂ jest niemożliwe. Układ należy znacząco zmodyfikować.

6.1.2. Wersja układu nr 1

Wyciągając wnioski z przeprowadzonych testów, wersję wstępną układu zmodyfikowano i rozbudowano do wersji nr 1. W tabeli 6.3 wyszczególniono zakres dokonanych zmian konstrukcyjnych.

Tabela. 6.3. Wykaz zmian elementów pomiędzy wersją wstępną a pierwszą układu.

Lp.	Wersja wstępna układu	Wersja 1 układu
1	Worek tedlara z mieszaniną CO ₂ i gazu inercyjnego	Worek tedlara z CO ₂
		Pompa perystaltyczna do sterowania przepływem CO ₂
		Worek tedlara z N ₂
2	Komora opadowa	Komora fluidyzacyjna
3	Brak	Bypass
4	Filtr pyłowy	Usunięto
5	Rejestracja danych - brak	Multimetr – rejestrator danych

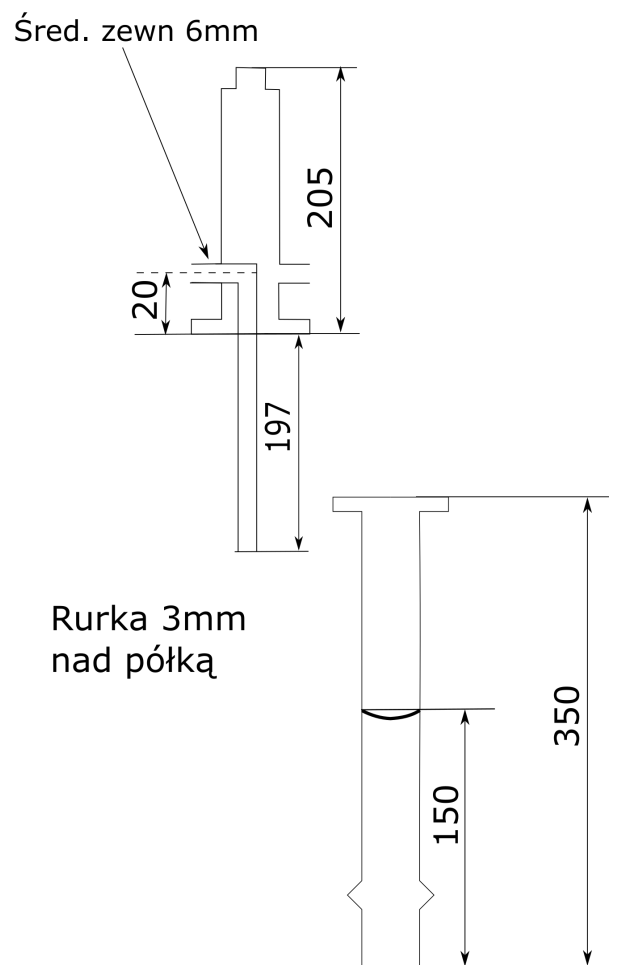
Wersja nr 1 układu posiadała dwa worki tedlara: jeden wypełniony azotem i drugi wypełniony CO₂. Worki zostały podłączone do układu tak, jak ma to miejsce w wersji końcowej (podrozdział 3.2.). Przepływ gazów był wymuszany za pomocą pompy. Przepływ ditlenku węgla kontrolowano za pomocą pompy perystaltycznej. Zastosowanie osobnych worków z gazami pozwoliło wykluczyć czasochłonny etap przygotowania mieszaniny azotu i ditlenku węgla, gdyż pompa perystaltyczna pozwalała precyzyjnie regulować stężenie CO₂ w strumieniu gazu.

Zmiana komory opadowej na, wykonaną na zamówienie, szklaną komorę fluidyzacyjną (rys. 6.3), pozwoliła zwiększyć powierzchnię sorpcyjną.

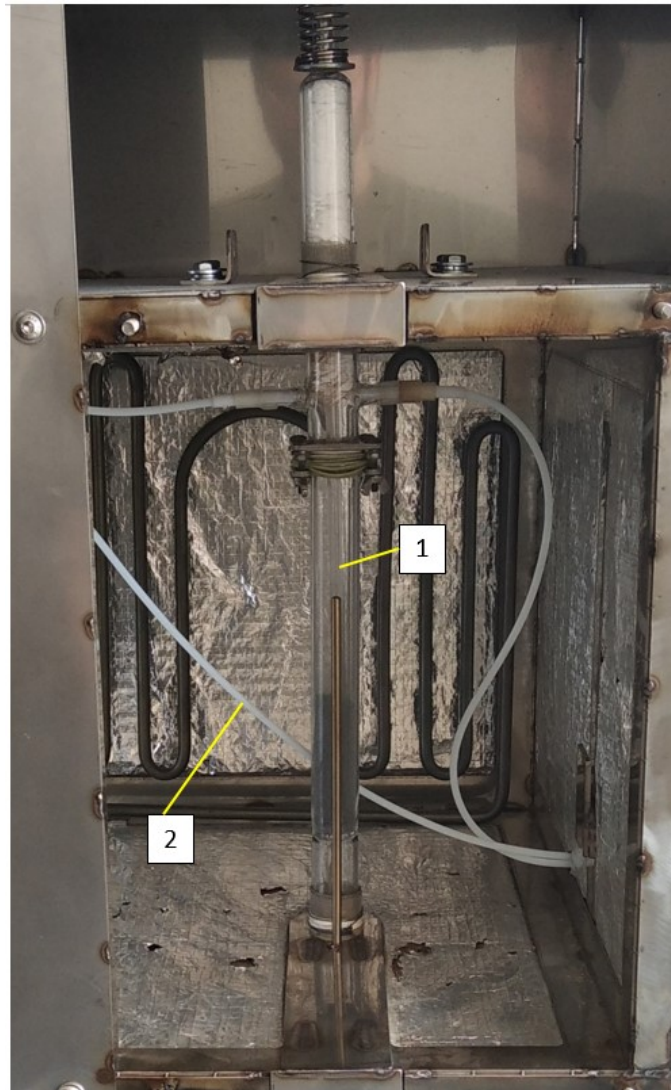
Bypass (rys. 6.4), którego celem było zapewnienie możliwości stabilizacji spalin, zanim zostaną wprowadzone do komory z sorbentem, stanowiła teflonowa rurka podłączona do trójników na wejściu i na wyjściu komory pomiarowej, omijającą szklaną komorę fluidyzacyjną.

Z układu usunięto filtr pyłowy, ponieważ zamiast stosowanych w układzie rtęciowym sorbentów pyłowych, w układzie do testów sorbentów CO₂ wykorzystywano sorbenty granulowane – pylące w niewielkim stopniu, a detektor był chroniony dodatkowym filtrem.

Detektor do oznaczania CO₂ nie posiadał własnego systemu gromadzenia danych pomiarowych, dlatego do jego wyjścia analogowego podłączono multimetr – rejestrator danych. Natężenie prądu elektrycznego na tym złączu jest liniowo zależne od stężenia ditlenku węgla w strumieniu gazu przepływającego przez detektor. Zastosowanie multimetru – rejestratora danych umożliwiło gromadzenie danych pomiarowych z testów sorbentów.



Rys. 6.3. Schemat komory fluidyzacyjnej.



Rys. 6.4. Komora fluidyzacyjna (nr 1) i bypass (nr 2) w module testowania sorbentów wersji nr 1 układu.

Wniosek: Badania prowadzone z wykorzystaniem wersji nr 1 układu pozwoliły stwierdzić, że konstrukcja była dostatecznie zaawansowana, żeby przejść do kolejnego etapu badań z wykorzystaniem spalin.

6.1.3. Wersja układu nr 2

Wersją nr 2 układu do testów sorbentów do usuwania CO₂ była wersja nr 1 układu z dołączonym modułem spalin. Opis modułu spalin znajduje się w podrozdziale 3.2. Badania prowadzone z wykorzystaniem wersji nr 2 pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Pojawiła się duża trudność w całkowitym napełnieniu komory sorbentem. Główną przeszkodą jest obecność koncentrycznej rurki wewnątrz komory z sorbentem.
- Stwierdzono brak fluidyzacji złoża, nawet podczas maksymalnej częstotliwości drgań. Zastosowany moduł wibracyjny posiadał zbyt małą moc, przez co fluidyzowała wyłącznie wierzchnia warstwa złoża.

Wniosek: użycie tego układu do testów sorbentów CO₂ jest utrudnione. W ramach kolejnej modyfikacji należy zmienić komorę z sorbentem.

6.1.4. Wersja końcowa układu

Końcową wersją układu była wersja nr 2, w której komorę fluidyzacyjną zastąpiono szklaną u-rurką (rys. 3.12). Aby uniknąć wysypywania się sorbentu z u-rurki (co może skutkować zatkaniem czwórnika lub filtra przed detektorem CO₂), jest ona utrzymywana w pozycji pionowej.

Wnioski: wypełnienie u-rurki sorbentem jest łatwiejsze i szybsze, niż w przypadku komory fluidyzacyjnej. Z przeprowadzonych badań wynika, że tą wersję układu można wykorzystać do testowania sorbentów do usuwania CO₂ ze spalin.

Całokształt wersji końcowej układu do testowania sorbentów do usuwania CO₂ opisano w podrozdziale 3.2.

6.2. Opracowanie procedury testowej

Opracowanie procedury testowej dla układu do testów sorbentów do usuwania CO₂ wymagało określenia parametrów mających wpływ na wyniki testów.

Parametry mające znaczący wpływ na wyniki testów sorbentów:

- Prędkość przepływu – wynosiła 0,55 l/min. Taka wartość przepływu umożliwia dokładniejsze wypełnienie porów sorbentu, a równocześnie nie powoduje wydłużenia czasu desorpcji.

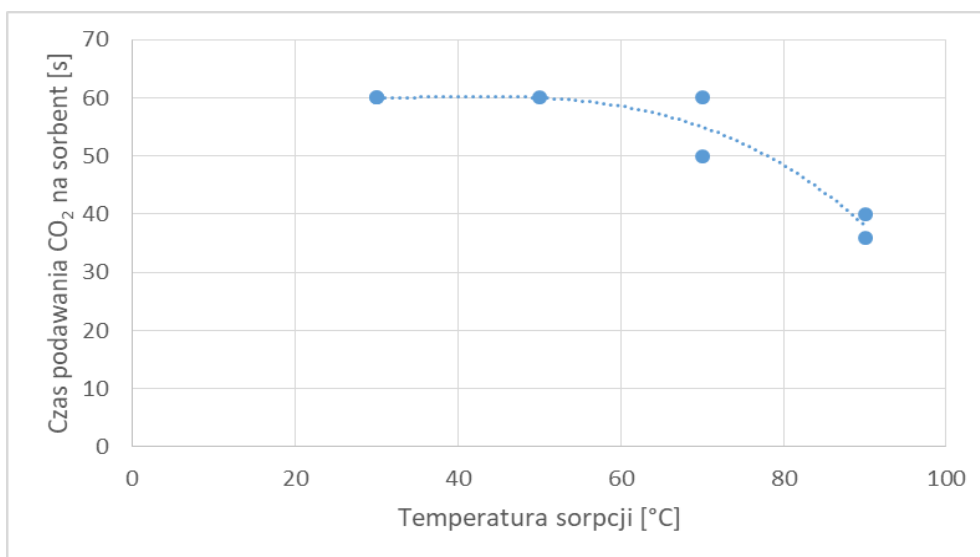
- Stężenie CO₂ w spalinach – wynika z parametrów spalania węgla w piecu elektrycznym przy założeniu, że współczynnik nadmiaru powietrza λ wynosi ok. 2.
- Temperatura sorpcji - w celu określenia optymalnej temperatury sorpcji przeprowadzono następujący eksperyment.

Zbadano czas pochłaniania CO₂ przez sorbent w temperaturach 30, 50, 70 i 90°C.

Wykorzystano następujące materiały:

- 19,99 g zeolitu 13X
- gaz o składzie 15% CO₂ i 85% N₂

Do złoża sorbentu wprowadzono gaz zawierający 15% CO₂ przez 60 sekund lub do momentu samoczynnego rozpoczęcia procesu desorpcji (wzrost stężenia CO₂ rejestrowanego przez detektor). Przepływ gazu wynosił 0,4 l/min. Wyniki eksperymentu przedstawiono na rysunku 6.5.

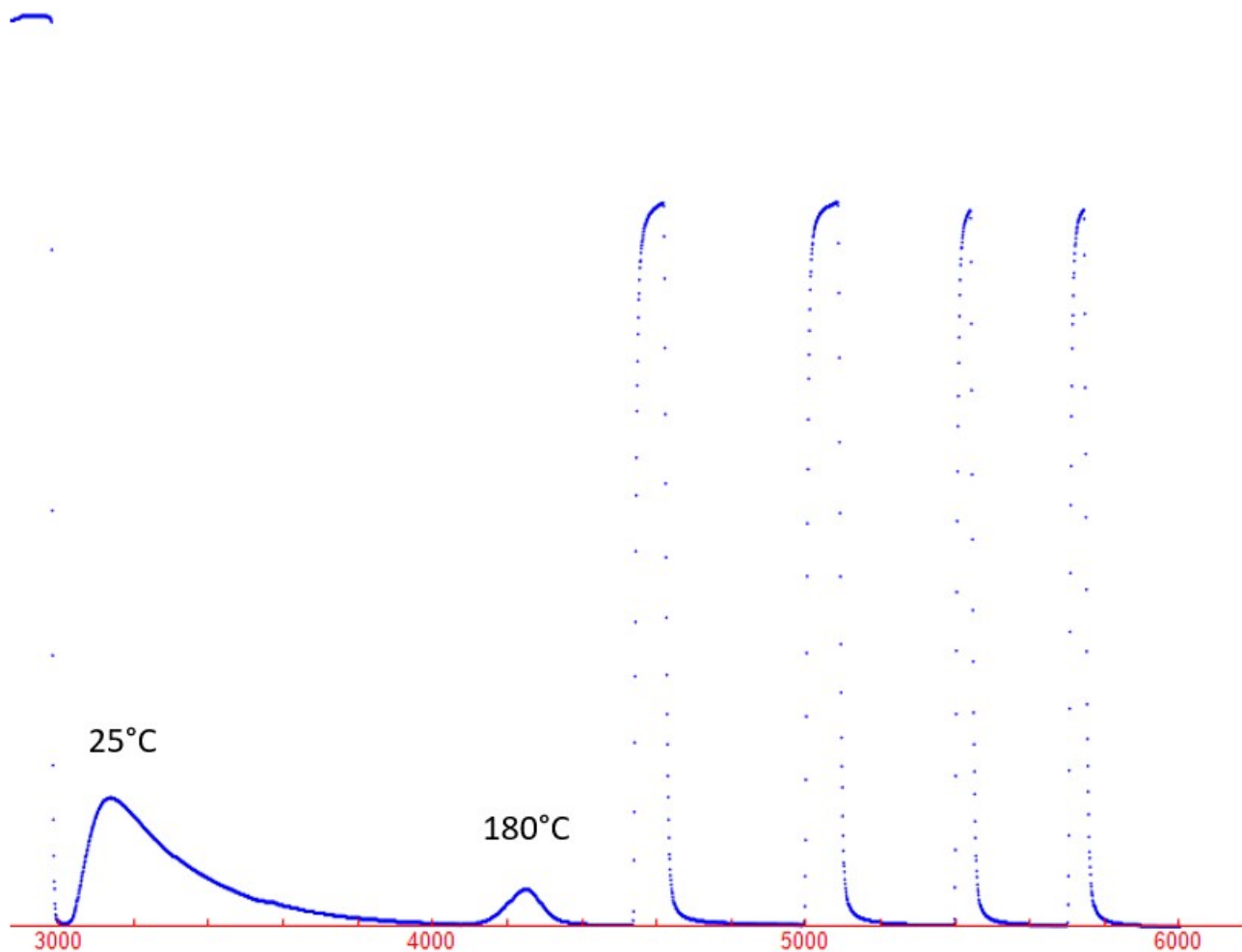


Rys. 6.5. Zależność zdolności sorpcyjnej sorbentu 13X od temperatury.

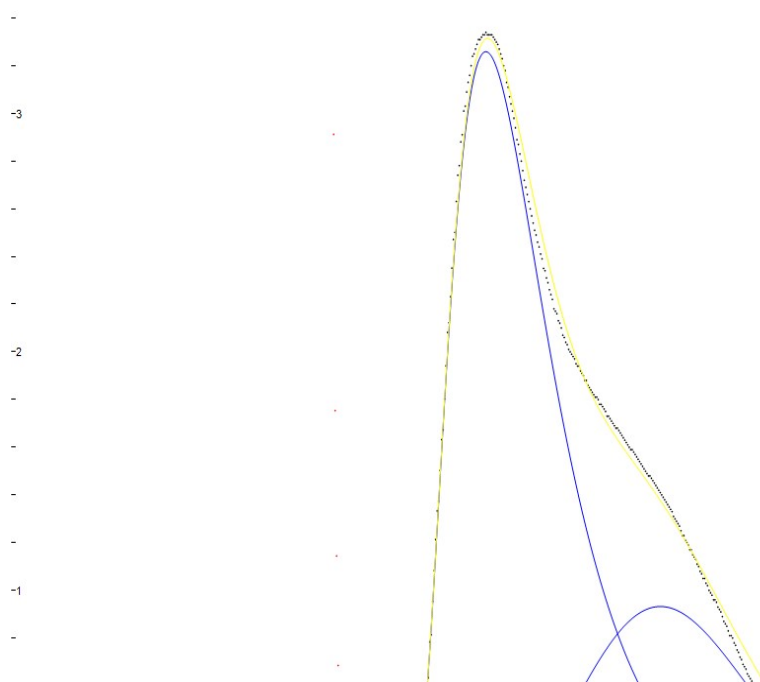
Z powyższego wykresu wynika, że zdolność zeolitu 13X do usuwania CO₂ maleje wraz ze wzrostem temperatury. Temperatura sorpcji powyżej 50°C zmniejszyła czas pochłaniania CO₂. Ponadto zdolność sorpcyjna sorbentu 13X w 30°C jest o 57,89% większa, niż w temperaturze 90°C.

Wniosek płynący z eksperymentu: optymalna temperatura pracy sorbentu nie powinna przekraczać 50°C.

- Temperatura desorpcji CO₂ – zdecydowano się na desorpcję w temperaturze 180°C, ponieważ do takiej temperatury można ogrzewać sorbent w elektrowni, bez ponoszenia znaczących kosztów na ogrzewanie i modyfikacje infrastruktury.
- Temperatura wyprężania sorbentów w piecu - wynosiła 350°C. Taka temperatura została wskazana przez dostawcę sorbentów.
- Desorpcja CO₂ w niskiej i wyższej temperaturze - w trakcie badań stwierdzono, że CO₂ desorbuje się z sorbentu w niskiej temperaturze (ok. 25°C). Na rys. 6.6 i 6.7 przedstawiono przykłady eksperymentów, w których wspomniane zjawisko miało miejsce.



Rys. 6.6. Pomiar 4 z dnia 02.06.2022. Zeolit 13X.

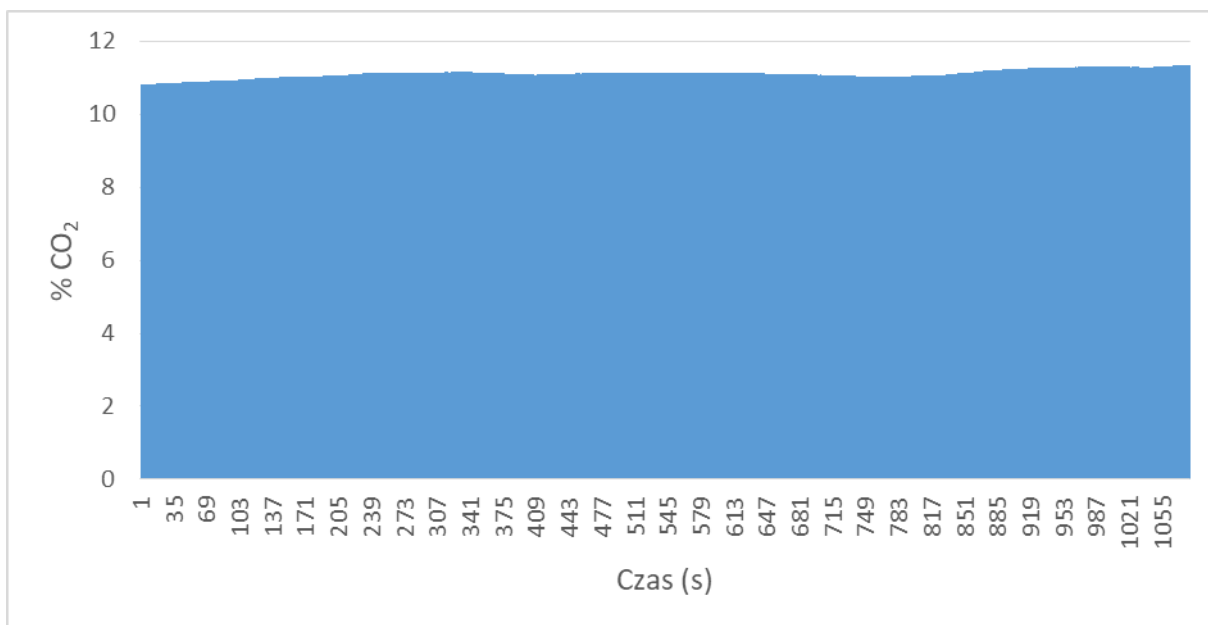


Rys. 6.7. Przykład dwuetapowego uwalniania CO₂ ze złoża sorbentu (stała temperatura desorpcji). Dekonwolucja pików wykonana za pomocą programu „Fityk”.

Jednakże ze względu na długi czas pojedynczego pomiaru, w przypadku desorpcji w niskiej temperaturze, zdecydowano się skrócić czas desorpcji i prowadzić wyłącznie desorpcję w temperaturze 180°C.

- Granulacja sorbentu – wyjściowa granulacja ziaren zazwyczaj była zbyt duża by wypełnić u-rurkę i uzyskać niski % wolnej przestrzeni. Objętości wolnych przestrzeni pomiędzy ziarnami różnych sorbentów różniły się między sobą na tyle, że wprowadzały nową zmienną, utrudniającą porównywanie sorbentów. Ostatecznie ujednolicono średnicę ziaren sorbentów do 0,5 – 1 mm (wyjątek stanowią sorbenty nr 7 i 8, mające 300 – 500 μm średnicy).
- Zmodyfikowana metoda dodatku wzorca – w celu zwiększenia dokładności pomiarów, stosowano dodatek wzorca w 2-3 powtórzeniach. Rolę wzorca pełnił strumień gazu testowego o stałym stężeniu CO₂, podawany na sorbent, ogrzany do temperatury 180°C, przez czas równy 50, 100, 200 lub 400% czasu adsorpcji ditlenku węgla przez badany sorbent.

- Stałość stężenia CO₂ w spalinach. Spalanie węgla, w wyniku którego wytwarzany był ditlenek węgla, odbywało się w sposób ciągły. Dzięki temu, możliwe było zbadanie stałości stężenia CO₂ zawartego w spalinach. Wyniki przedstawiono na rysunku 6.8.



Rys. 6.8. Stabilność stężenia ditlenku węgla w spalinach.

Odchylenie standardowe stężenia CO₂ w spalinach wyniosło 1,03%, co pozwoliło uznać je za stabilne.

Opis, opracowanej w ramach badań, procedury testowania sorbentów do usuwania CO₂ ze spalin znajduje się w rozdziale 6.

6.3. Testy sorbentów z wykorzystaniem opracowanego układu i procedury

Po opracowaniu końcowej wersji układu i procedury pomiarowej, działanie systemu zostało przetestowane na czterech sorbetach przeznaczonych do usuwania CO₂. Materiałami sorpcyjnymi były sorbenty oznaczone w rozdziale 5. numerami: 5, 6, 8 oraz zeolit 13X.

Masę CO₂ zaadsorbowanego przez 1 g sorbentu obliczono według wzoru (7.2):

$$a = \frac{REGLINX(0; m_{CO_2}; y) \cdot (-1)}{m} \quad (7.2)$$

Gdzie:

a – masa zaadsorbowanego CO₂ na jednostkowej masie sorbentu [mg/g];

m_{CO₂} – masa CO₂ zawartego w dodatku wzorca [mg];

y – pole powierzchni pików;

m – masa sorbentu [g].

Masę zaadsorbowanego CO₂ (m_{CO₂}) obliczono według wzoru (7.3):

$$m_{CO_2} = \frac{C_{CO_2} \cdot \dot{V}}{100} \cdot t \cdot \frac{M_{CO_2}}{V_{25^\circ C}} \quad (7.3)$$

Gdzie:

C_{CO₂} – stężenie ditlenku węgla w spalinach [%];

\dot{V} – strumień płynącego gazu [dm³/min];

t – czas podawania CO₂ na sorbent [s];

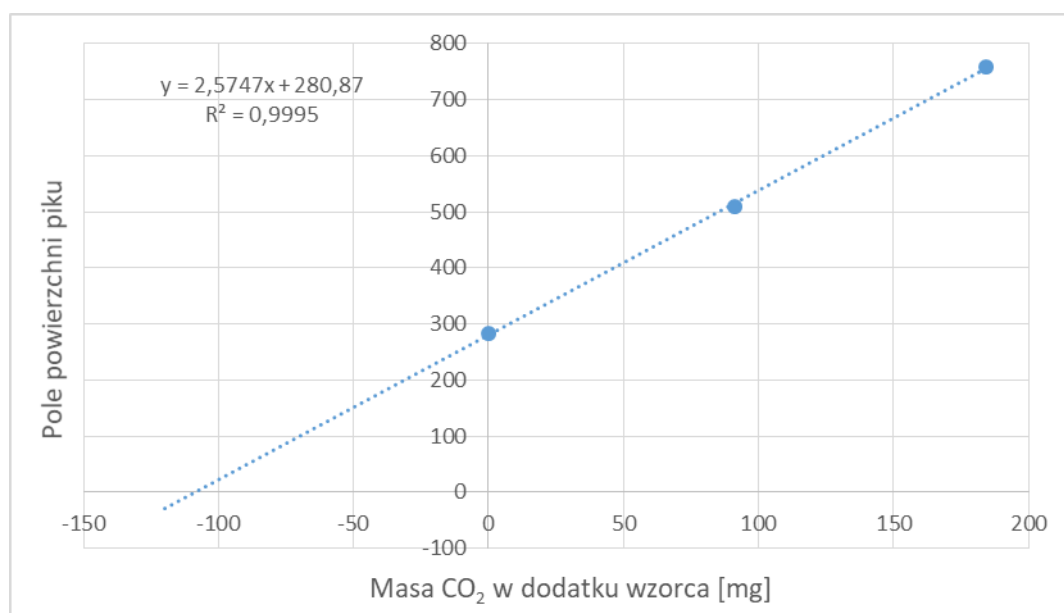
M_{CO₂} – masa molowa CO₂ [g/mol];

V_{25°C} – objętość molowa CO₂ w 25°C [dm³/mol].

W tabeli 6.4 przedstawiono wyniki testów sorbentów. Na rysunku 6.9 przedstawiono przykład krzywej kalibracyjnej na matrycy próbki, uzyskanej dzięki zastosowaniu zmodyfikowanej metody dodatku wzorca.

Tabela 6.4. Wyniki testów zeolitów do usuwania CO₂ ze spalin.

Pomiar	Sorbent	Granulacja ziaren sorbentu [mm]	Stężenie CO ₂ w spalinach [%]	Masa sorbentu [g]	Masa CO ₂ zaadsorbowanego przez 1 gram sorbentu [mg/g]	Średnia [mg/g]	RSD
1	13X	2	11,19	19,76	5,52	5,65	3,28%
2	13X	2	11,50	19,76	5,78		
3	Na-X (nr 8)	0,3 - 0,5	11,82	16,43	39,64	37,27	9,01%
4	Na-X (nr 8)	0,3 - 0,5	13,06	16,43	34,90		
5	Na-XC (nr 6)	0,5 - 1	13,08	9,32	19,58	18,87	5,36%
6	Na-XC (nr 6)	0,5 - 1	13,93	9,32	18,15		
7	Na-P1 (nr 5)	0,5 - 1	12,99	12,39	3,80	3,84	1,50%
8	Na-P1 (nr 5)	0,5 - 1	13,03	12,39	3,88		



Rys. 6.9. Krzywa kalibracyjna na matrycy próbki dla pomiaru 1.

Spośród badanych sorbentów, najwyższą skuteczność usuwania CO₂ wykazał zeolit nr 8, tj. Na-X o granulacji ziaren 0,3 – 0,5 mm (37,27 mg CO₂/g sorbentu). Relatywnie dobrą skutecznością odznaczył się również sorbent nr 6, tj. Na-XC wzbogacony popiołem (18,87 mg CO₂/g sorbentu). Zauważalnie niższy poziom wykazały zeolity 13X oraz nr 5, czyli Na-P1 (odpowiednio 5,65 i 3,84 mg CO₂/g sorbentu).

7. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych prac badawczych przeprowadzono testy kolejnych wersji układu do testowania sorbentów do usuwania CO₂ ze spalin. Opracowano procedurę pomiarową i za jej pomocą wykonano, z wykorzystaniem gazów testowych i spalin, testy kilku sorbentów do usuwania CO₂. Wnioski płynące z przeprowadzonych eksperymentów oraz poczynione podczas badań obserwacje pozwoliły stwierdzić, że:

- Skonstruowany układ pomiarowy, będący modyfikacją laboratoryjnego układu do testowania sorbentów do usuwania Hg, umożliwia wykonywanie powtarzalnych pomiarów skuteczności usuwania ditlenku węgla ze spalin przez analizowane sorbenty;
- Opracowana procedura testowa pozwala uzyskać wyniki umożliwiające bezpośrednie porównanie sorbentów ze sobą;
- Największą skuteczność usuwania CO₂ ze spalin wykazał sorbent o najmniejszej granulacji;
- Skuteczność wychwytywania CO₂ przez sorbent spada wraz ze wzrostem temperatury adsorpcji;
- Desorpcja ditlenku węgla ze złoża testowanych zeolitów miała miejsce zarówno w wysokiej (180°C) jak i niskiej (25°C) temperaturze.

Prace badawcze potwierdziły możliwość rozszerzenia zakresu badawczego mobilnego układu do testów sorbentów do usuwania rtęci o badania sorbentów do usuwania CO₂ ze spalin.

Bibliografia

- [1] <https://web.archive.org/web/20181126204443/http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-chapter1.pdf> (zarchiwizowany)
- [2] <https://earthobservatory.nasa.gov/world-of-change/decadaltemp.php> (dostęp z dnia: 12.09.2022)
- [3] Praca zbiorowa napisana pod redakcją Hartmann D.L., Klein Tank A.M.G., Rusticucci M., Alexander L.V., Bronnimann S., Charabi Y., Dentener F.J., Dlugokencky E.J., Easterling D.R., Kaplan A., Soden B.J., Thorne P.W., Wild M., Zhai P.M., *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Observations: Atmosphere and Surface*, Cambridge University Press. Cambridge i Nowy Jork 2013.
- [4] <https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/venusfact.html> (dostęp z dnia: 12.09.2022)
- [5] Stern N., *Globalny ład*, Wydawnictwo Krytyki Politycznej. Warszawa 2010.
- [6] Kożuchowski K., Przybylak R., *Efekt Ciepłarniany*, Wiedza Powszechna. Warszawa 1995.
- [7] <https://www.ipcc.ch/about/> (dostęp z dnia: 12.09.2022)
- [8] <https://www.imgw.pl/wydarzenia/imgw-pib-nowy-raport-ipcc-o-klimacie-na-ziemi> (dostęp z dnia: 12.09.2022)
- [9] <https://www.consilium.europa.eu/pl/topics/climate-neutrality/> (dostęp z dnia: 12.09.2022)
- [10] Ramowa konwencja Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU19960530238/O/D19960238.pdf> (dostęp z dnia: 12.09.2022)
- [11] <https://radiocarbon.pl/informacje-o-radioweglu/> (dostęp z dnia: 12.09.2022)
- [12] Białecka B., Pilch-Kowalczyk A., *Efekt Ciepłarniany. Przyczyny, zagrożenia, możliwości ograniczenia. Stan w Polsce i na świecie*, Główny Instytut Górnictwa. Katowice 1996.
- [13] Flannery T., *Twórcy Pogody*, Centrum Kształcenia Akademickiego CKA. Gliwice 2007.

- [14] Weart S. R., *The Discovery of Global Warming: New Histories of Science, Technology and Medicine*. Harvard University Press. Massachusetts 2003.
- [15] Praca zbiorowa napisana pod redakcją Stocker T.F., Qin D., Plattner G.-K., Tignor M., Allen S.K., Boschung J., Nauels A., Xia Y., Bex V., Midgley P.M., *Climate change 2013: The Physical Science Basis. Summary for Policymakers, Technical Summary and Frequently Asked Questions*, Cambridge University Press. Cambridge i Nowy Jork 2013.
- [16] Archer D., *Globalne ocieplenie. Zrozumieć prognozę*, Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2011.
- [17] <https://www.epa.gov/ozone-layer-protection/ozone-depleting-substances> (dostęp z dnia: 12.09.2022)
- [18] <https://ichp.lukasiewicz.gov.pl/biuro-ochrony-warstwy-ozonowej-i-klimatu/szwo/protokol-montreal-ski/> (dostęp z dnia: 12.09.2022)
- [19] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Freony> (dostęp z dnia: 12.09.2022)
- [20] Leung D.Y.C., Caramanna G., Maroto – Valer M.M., *An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39; 2014, s.426-443
- [21] <https://handel-emisjami-co2.cire.pl/artykuly/serwis-informacyjny-cire-24/notowania-uprawnien-eua-do-emisji-co2-wegla-i-paliw-12-09-2022> (dostęp z dnia: 12.09.2022)
- [22] Kazuya Goto, Katsunori Yogo, Higashii Takayuki, *A review of efficiency penalty in a coal-fired power plant with post-combustion CO₂ capture*, Applied Energy 111; 2013, s.710-720
- [23] Wilcox J., *Carbon Capture*, Springer. Nowy Jork 2012
- [24] Majchrzak A., *Testowanie i optymalizacja stałych sorbentów do usuwania CO₂ ze spalin*. Rozprawa doktorska, Akademia Górniczo – Hutnicza w Krakowie, 2016.
- [25] Ben-Mansour R., Habib M.A., Bamidele O.E., Basha M., Qasem N.A.A., Peedikakkal A., Laoui T., Ali M., *Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review*, Applied Energy 161; 2016, s.225-255.
- [26] [ONLINE] Hałka-Grysińska A., *Adsorpcja*. Skrypt do ćwiczeń, Uniwersytet Medyczny w Lublinie. Lublin 2017. (dostęp z dnia: 12.09.2022)

- [27] <https://www.kierunekenergetyka.pl/artypkyl,33351,adsorpcja-i-adsorbenty-pojemnosci-sorpcyjne-wzgle-dem-co2.html> (dostę p z dnia: 12.09.2022)
- [28] [ONLINE] Zajęczkowski B., *Sorpcyjne Systemy Energetyczne. Procesy adsorpcji i desorpcji w systemach chłodniczych*. Wydział Mechaniczno-Energetyczny Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 2015. (dostę p z dnia: 12.09.2022)
- [29] <https://encyklopedia.pwn.pl/encyklopedia/fizysorpcja.html>
- [30] Drage T.C., Arenillas A., Smith K.M., Snape C.E., *Thermal stability of polyethylenimine based carbon dioxide adsorbents and its influence on selection of regeneration strategies*, *Microporous and Mesoporous Materials* 116;2008, s.504-512.
- [31] Furukawa H., Ko N., Go Y.B., Aratani N., Choi S.B., Yazaydin A.O., Snurr R.Q., O'Keeffe M., Kim J., Yaghi O.M., *Ultra-high porosity in metal-organic frameworks*, *Science* 329; 2010, s.424-428.
- [32] White R., Budarin V., Luque R., Clark J., Macquarrie D., *Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources*, *Chemical Society Reviews* 2009; 38(12):3401-18.
- [33] Kwaśny J., Balcerzak W., *Sorbents Used for Biogas Desulfurization in the Adsorption Process*, *Polish Journal of Environmental Studies* 2016; 25(1)
- [34] https://pl.wikipedia.org/wiki/Izoterma_DR (dostę p z dnia: 12.09.2022)
- [35] [ONLINE] Natkański P., Janus R., Dudek B., *Procesy Sorpcyjne. Skrypt do ćwiczęń*, Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Kraków 2010. (dostę p z dnia: 12.09.2022)
- [36] <http://webmineral.com/danaclass.shtml#.YsBr2YTP1PY>
(dostę p z dnia: 12.09.2022)
- [37] <http://www.iza-structure.org/databases/> (dostę p z dnia.: 12.09.2022)
- [38] Dzieniszewska A., Kyzioł-Komosińska J., *Zdolności sorpcyjne wybranych substancji bogatych w materię organiczną w stosunku do barwników*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk vol. 142. Zabrze 2018.
- [39] <https://przemysl.air-liquide.pl/gazy/alphagaz-gazy-czyste>
(dostę p z dnia: 12.09.2022)
- [40] https://www.linde-gaz.pl/pl/images/Dwutlenek%20w%C4%99gla%204_5_tcm48-80170.pdf (dostę p z dnia: 12.09.2022)

- [41] <https://www.consilium.europa.eu/pl/policies/climate-change/> (dostęp z dnia: 12.09.2022)
- [42] https://pl.wikipedia.org/wiki/Krzywa_Keelinga
- [43] Collodi G., Azzaro G., Ferrari N., Santos S., *Demonstrating Large Scale Industrial CCS through CCU – A Case Study for Methanol Production*, Energy Procedia 114;2017, s.112-138.