

SPOSOBY REDUKCJI EMISJI CO₂ Z PROCESÓW ENERGETYCZNYCH

Autorzy: Janusz Kotowicz, Katarzyna Janusz

(„Rynek Energii”- nr 1/2007)

Słowa kluczowe: wychwytywanie CO₂, separacja CO₂

Streszczenie. Dwutlenek węgla jest odpowiedzialny za powstawanie efektu cieplarnianego, dlatego poszukuje się technologii mających na celu ograniczenie emisji tego gazu do atmosfery. Sekwestracja to działania związane z wychwytywaniem, separacją i składowaniem CO₂. W artykule tym przedstawiono przegląd sposobów technologii i separacji ograniczających emisję CO₂, pochodzącą ze spalania paliw kopalnych. Przedstawiono procesy usuwania CO₂ ze spalin, przed procesem spalania, jak również technologię oxyfuel, hydrocarb oraz zastosowanie ogniwa paliwowych.

1. WPROWADZENIE

Występowanie efektu cieplarnianego spowodowane jest emitowaniem do atmosfery różnych związków takich jak para wodna, dwutlenek węgla, metan, ozon, freony. Gazy te powstają ze źródeł naturalnych, jak również w wyniku działalności człowieka - tzw. antropogeniczna emisja gazów. Gazem odpowiadającym w około 50 % za występowanie efektu cieplarnianego jest dwutlenek węgla, nie uwzględniając udziału pary wodnej. Emitowany jest on do atmosfery przy procesach wytwarzania energii elektrycznej i ciepła opartych o spalanie paliw. Spaliny wprowadzają do atmosfery oprócz CO₂ również N₂, H₂O, CO, SO_x, NO_x oraz cząstki stałe pod ciśnieniem bliskim atmosferycznemu i w podwyższonej temperaturze. Najpoważniejszym źródłem emisji CO₂ jest spalanie węgla kamiennego, który charakteryzuje się wysoką zawartością pierwiastka węgla w stosunku do wartości opałowej [1,2].

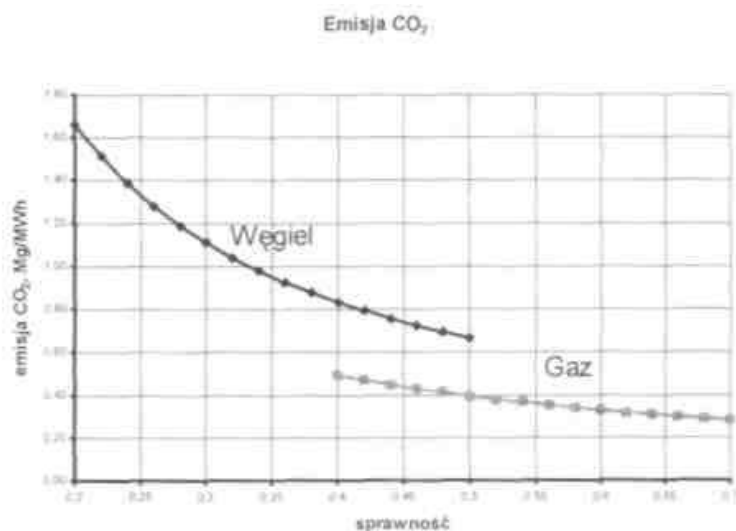
Emisja CO₂ może zostać ograniczona poprzez poprawę sprawności energetycznej [3,4] i/lub poprzez zastosowanie oddzielania dwutlenku węgla w procesie wytwarzania energii elektrycznej i ciepła. Wpływ sprawności elektrowni oraz użytego paliwa na emisję CO₂ pokazano na rys.1. Obliczenia wykonano dla spalania paliwa węglowego i gazu ziemnego w powietrzu atmosferycznym.

Ograniczyć emisję dwutlenku węgla można również poprzez zastosowanie metod wychwytywania CO₂. Wyróżnia się 5 grup systemów wychwytywania dwutlenku węgla, w procesach których stosuje się separację CO₂ [2,5,6].

1. Grupa zawierająca wszystkie sposoby wytwarzania mocy oparte na spalaniu paliw kopalnych, w których CO₂ usuwane jest ze spalin.
2. Grupa obejmująca procesy separacji CO₂ z paliwa gazowego lub gazu syntezowego przed procesem spalania.
3. Grupa zawierająca procesy, w których paliwo jest spalane w atmosferze tlenu z recykulowanym dwutlenkiem węgla lub parą wodną - technologia oxyfuel.
4. Grupa, w której separacja węgla z paliwa następuje przed procesem spalania - proces Hydrocarb.
5. Grupa procesów do oddzielania CO₂ wykorzystująca ogniwa paliwowe.

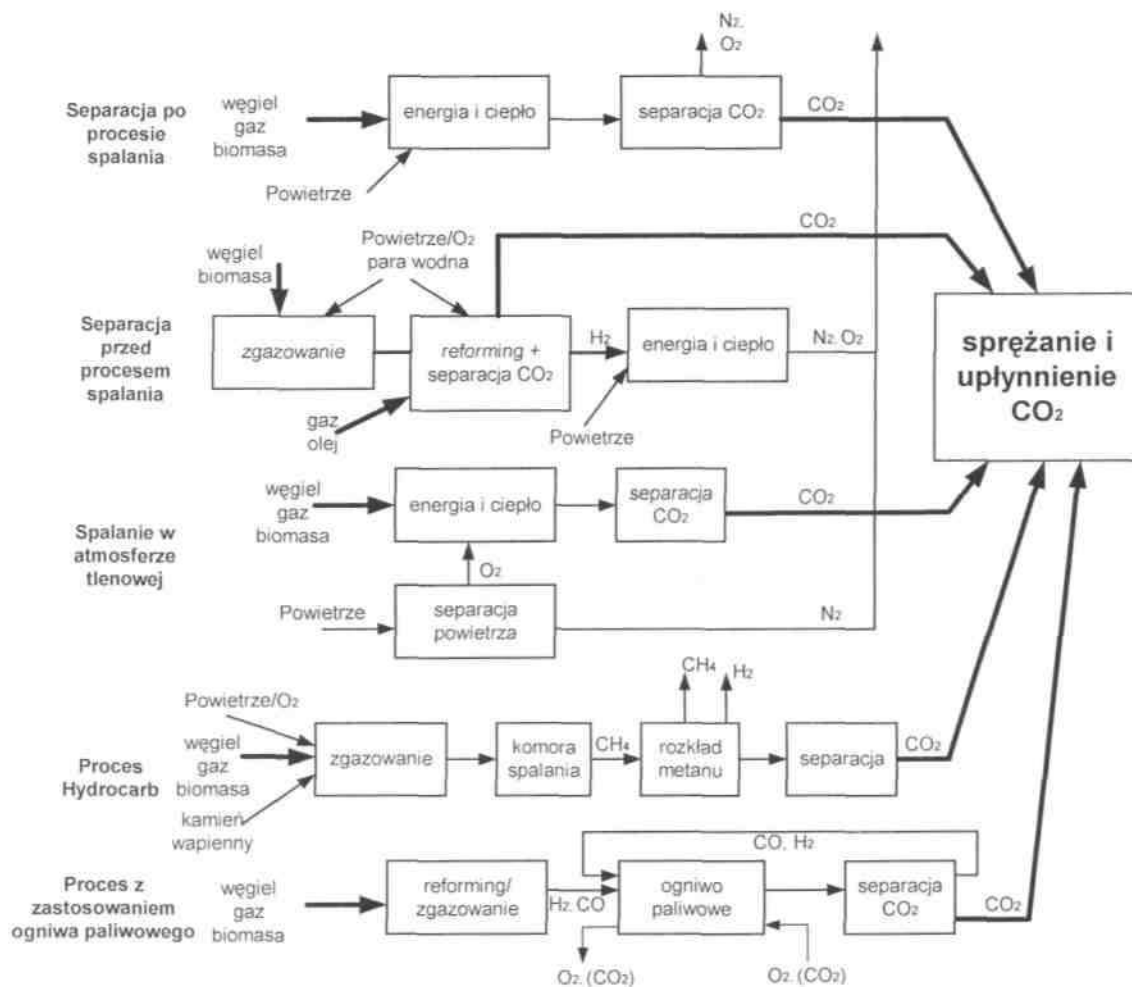
Systemy te mają na celu zwiększenie stężenia CO₂ w gazach poddawanych separacji. Separacja może następować z gazów odlotowych jak również z gazu procesowego.

Sam proces separacji dwutlenku węgla można podzielić na: absorpcję, adsorpcję, separację membranową oraz metody kriogeniczne. Każdy z tych procesów może być stosowany we wszystkich metodach wychwytywania.



Rys.1. Wpływ sprawności oraz rodzaju użytego paliwa pierwotnego na emisję CO₂

Na rys. 2 przedstawiono na schemacie metody wychwytu i separacji CO₂.

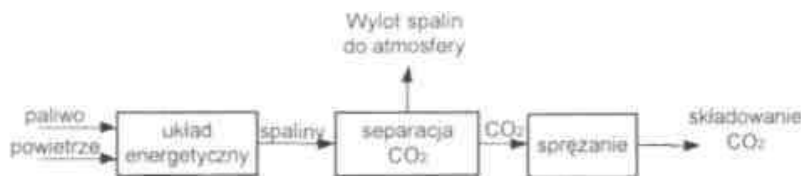


Rys. 2. Ogólny schemat metod oddzielania CO₂ [13]

2. METODY WYCHWYTYWANIA DWUTLENKU WĘGLA

2.1. Separacja CO₂ po procesie spalania

Na rys. 3 przedstawiono proces separacji CO₂ ze spalin.



Rys. 3. Schemat procesu separacji po procesie spalania

Separacja CO₂ może przebiegać na drodze absorpcji, adsorpcji, separacji kriogenicznej, elektrochemicznej i membranowej. W zależności od zastosowanych metod proces wymaga energii do realizacji procesów sprężania, ochładzania, ekstrakcji dla regeneracji rozpuszczalnika oraz do zapewnienia wysoce efektywnego procesu odsiarczania.

Najczęściej stosowaną metodą do separacji CO₂ jest wymywanie go ze spalin w procesie absorpcji chemicznej.

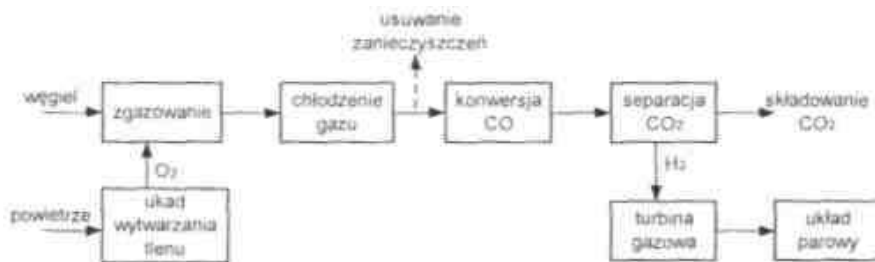
W spalinach kotłowych koncentracja CO₂ jest większa niż w układach kombinowanych z turbiną gazową. Przy wychwycie CO₂ po procesie spalania sprawność energetyczna układu obniża się o 8 - 11 % dla sprawności separacji 80 - 90 % w elektrowniach węglowych. W przypadku spalania paliwa gazowego sprawność układu obniża się o 5,5 - 11 % [5].

2.2. Separacja CO₂ przed procesem spalania

Procesy usuwania CO₂ z gazów spalinowych wymagają sporych nakładów energetycznych. Obniżenie tych nakładów można osiągnąć poprzez uniknięcie mieszania CO₂ z powietrzem. Procesy konwersji węgla w paliwa, których podstawowymi składnikami są CO₂ i H₂ pozwalają na usuwanie CO₂ z gazów. Wśród procesów zmieniających związki węgla w paliwa gazowe należy wymienić zgazowanie węgla oraz procesy reformingu paliw olejowych i gazowych. Zwiększenie efektywności procesu separacji CO₂ następuje przy połączeniu z konwersją CO w CO₂ („CO shift”) [2].

2.2.1. Procesy połączone z konwersją CO

Paliwo poddaje się zgazowaniu z niedomiarem powietrza i/lub z parą wodną. W reakcji tej powstaje w głównej mierze tlenek węgla i wodór. Proces konwersji „CO shift” polega na nasyceniu gazu bogatego w CO parą wodną i w reaktorze katalitycznym następuje reakcja tych gazów dając CO₂ i H₂. Następnie dwutlenek węgla jest oddzielany, natomiast wodór może być wykorzystywany w turbinach gazowych. Dla separacji CO₂, podobnie jak w 2.1. stosuje się metody absorpcji, adsorpcji, separacji membranowej i kriogenicznej [2]. Na rys. 4 przedstawiono schemat instalacji z wychwytem CO₂ przed procesem spalania, gdzie konwersja CO następuje w gazie surowym.



Rys. 4. Schemat instalacji z wychwytem CO₂ przed procesem spalania [2,6,13,16]

Konwersja węgla do paliwa gazowego najkorzystniej przebiega w procesach zgazowania tlenowego. Otrzymany wówczas gaz poddaje się konwersji CO, a następnie poddawany jest on separacji CO₂.

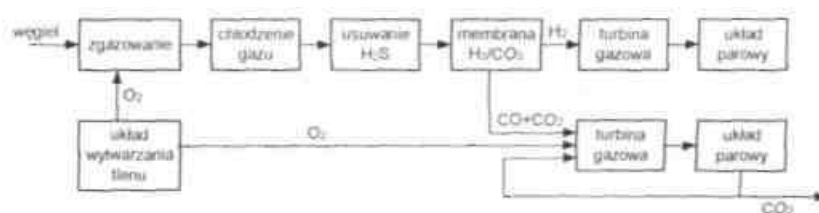
Proces zgazowania i konwersji CO może być procesem z wysokotemperaturowym odzyskiem ciepła i procesem konwersji CO po procesie odsiarczania, jak również może proces konwersji CO zachodzić w gazie surowym [2]. Dla procesu „CO shift” gazu surowego gaz jest wcześniej ochładzany poprzez natrysk wodą. Duża zawartość wilgoci w gazie wykorzystywana jest do reakcji CO z H₂O. Po tej konwersji CO następuje niskotemperaturowe odsiarczanie.

Sprawność netto układu dla separacji CO₂ przed procesem spalania dla układu z konwersją CO gazu surowego obniża się o około 6 - 8 % dla dwutlenku węgla otrzymanego w stanie ciekłym, a o 4 - 5 % dla dwutlenku węgla w stanie gazowym. W przypadku, gdy konwersja CO następuje dla oczyszczonego gazu sprawność netto całego układu energetycznego obniża się o 7 - 10 % dla ciekłego CO₂ i o 4 - 7 % dla gazowego CO₂ [2].

W przypadku zgazowania powietrzem konwersja węgla nie jest całkowita i wymaga spalania powstającego koksiku. Powstający w procesie zgazowania gaz i dwutlenek węgla jest rozrzedzony azotem, a to wiąże się z zastosowaniem większych powierzchni katalizatora, przy uzyskaniu takiego samego stopnia konwersji jak przy zgazowaniu tlenowym oraz wzrostem kosztów separacji CO₂.

2.2.2. Procesy bez konwersji CO do CO₂

Układ z konwersją CO jest odpowiedzialny za znaczne straty energii. W celu uniknięcia tych strat proponuje się układy bez procesu konwersji CO. Strumień gazu syntezowego poddawany jest rozdziałowi na dwa strumienie. W wyniku tego rozdziału otrzymujemy jeden strumień gazu bogaty w wodór, a drugi w węgiel. Strumień gazu bogaty w wodór doprowadzany jest do tradycyjnej turbiny gazowej, natomiast strumień bogaty w węgiel doprowadzany jest do układu spalania w atmosferze tlenu. Strumień gazu syntezowego rozdzielany jest w układzie permeacji przy zastosowaniu gęstych membran polimerowych, dla których współczynnik separacji H₂/CO wynosi 60. Proces taki powinien zapewnić redukcję dwutlenku węgla na poziomie 90 % przy spadku sprawności netto układu o 6 % [2]. Rys. 5 przedstawia schemat instalacji z wychwytem dwutlenku węgla przed procesem spalania, bez konwersji CO do CO₂.



Rys. 5. Schemat instalacji z wychwytem CO_2 przed procesem spalania bez procesu konwersji CO do CO_2 [2,16]

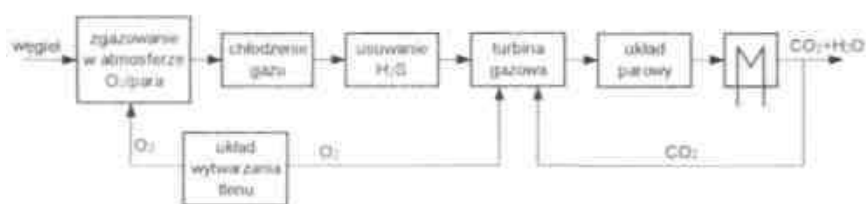
Proces usuwania dwutlenku węgla powstającego w procesie zgazowania jest tylko częściową separacją CO_2 . Dlatego należy stosować reaktory, w których powstający gaz syntezowy ma największy udział dwutlenku węgla. Metoda ta zapewnia znacznie mniejszy spadek sprawności układu niż układ omawiany powyżej.

2.3. Procesy spalania paliw w atmosferze tlenu z recyrkulacją CO_2

Zastosowanie tlenu zamiast powietrza w procesie spalania paliw pozwala na ograniczenie ilości spalin (nie są one rozrzedzone przez azot), ograniczenie emisji NO_x oraz zwiększenie wydajności paleniska. Poprawa sprawności wynika z podniesienia temperatury gazów spalinowych, która jest efektem braku balastu azotowego pochłaniającego ciepło.

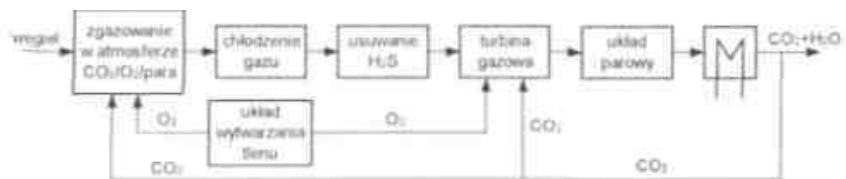
Procesy spalania paliw w atmosferze tlenu i/lub z recyrkulacją spalin polegają na doprowadzeniu do komory spalania lub zgazowania paliwa tlenem i/lub dwutlenku węgla oraz na recyrkulacji CO_2 do turbiny gazowej. Tlen powstaje w układzie, gdzie powietrze podlega skraplaniu, a następnie rozdzielaniu na składniki w kolumnie destylacyjnej. W układzie tym znajdują się największe straty związane z wydatkowaniem energii.

Na skalę przemysłową procesy zgazowania węgla odbywają się z reguły w atmosferze tlenu albo powietrza z dodatkiem pary wodnej. Dwutlenek węgla ze spalin jest po części zawracany do turbiny gazowej. Spaliny przed sprężarką gazową wymagają ochłodzenia w celu zmniejszenia jej obciążenia. Na rys. 6 przedstawiono schemat instalacji IGCC ze zgazowaniem tlenowym. Spadek sprawności układu IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*) ze zgazowaniem w atmosferze tlenu i z recyrkulacją spalin przy sprawności separacji na poziomie 97 -100 % wynosi 3,5 - 9 % dla CO_2 w stanie ciekłym.



Rys. 6. Schemat instalacji IGCC ze zgazowaniem tlenowym [2,16]

Na zmniejszenie start energii w procesie zgazowania oraz na zwiększenie sprawności układu IGCC ma wpływ recyrkulacja dwutlenku węgla i użycie go jako czynnika zgazowującego. Schemat takiej instalacji pokazano na rys. 7. Otrzymuje się większe stężenie CO w gazie syntezowym niż w przypadku zgazowania tlenowego. Uzyskuje się także większy strumień gazu z tej samej ilości węgla oraz zmniejsza się ilość wytworzonego ciepła w reaktorze.

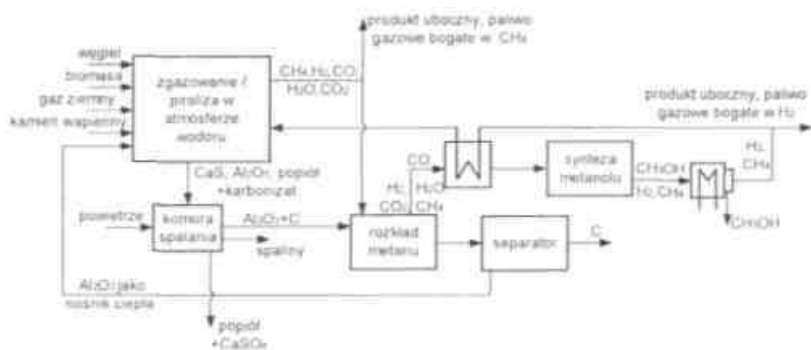


Rys. 7. Schemat instalacji z IGCC ze zgazowaniem w atmosferze CO_2 [2,16]

Oprócz węgla w niektórych instalacjach zgazowaniu poddaje się jako paliwo koks naftowy i inne produkty petrochemiczne, biomasę i odpady komunalne. Powoduje to obniżenie zużycia węgla. Dla poprawy opłacalności procesu zgazowania gaz syntezowy przed spalaniem w turbinie zostaje poddany procesom wydzielania z niego wodoru i siarki [11]. Przez usunięcie tych pierwiastków z syngazu obniżamy jego kaloryczność. Pierwiastki wydzielone wykorzystywane są do produkcji związków chemicznych takich jak nawozy sztuczne, amoniak, metan. Zyski jakie otrzymywane są ze sprzedaży produktów ubocznych rekompensują stratę energii wynikającą z obniżenia wartości opałowej gazu syntezowego. Zasadniczo zawsze oprócz usunięcia H_2S z gazu syntezowego przed jego spalaniem w turbinie gazowej wydzielą się z niego również inne zanieczyszczenia takie jak popioły lotne, amoniak, metale ciężkie i inne. Podejście do oczyszczania gazu przed procesem spalania jest metodą skuteczniejszą i bardziej opłacalną, w tym także ze względu na żywotność i dyspozycyjność turbiny gazowej.

2.4. Proces separacji węgla z paliwa - proces Hydrocarb

Proces Hydrocarb ma na celu separację pierwiastka węgla z paliwa. Polega on na zgazowaniu paliwa wodorem, rozkładu metanu oraz syntezy metanolu. Schemat procesu Hydrocarb pokazano na rys. 8. Materiałem wejściowym może być każda dowolna substancja zawierająca węgiel m.in. stałe odpady komunalne (papier, guma, tworzywa sztuczne), węgiel, karbonizat, metan, paliwa naftowe i biomasa [2]. Jest to proces pozyskiwania paliw ciekłych. Redukcja dwutlenku węgla polega na wykorzystaniu procesu Hydrocarb do produkcji paliw czystych (wodór) lub o małej zawartości węgla - metanol. Największą sprawność konwersji procesu 60,9 % uzyskuje się dla mieszaniny biomasy i gazu ziemnego [5].



Rys. 8. Schemat procesu Hydrocarb [2,6,16]

2.5. Wykorzystanie ogniw paliwowych do obniżenia emisji CO₂

Ogniwa paliwowe dokonują bezpośredniej zamiany energii chemicznej paliwa w elektryczność, co pozwala na osiąganie wysokiej sprawności konwersji paliwa przy niskiej emisji substancji szkodliwych do otoczenia.

Stosując ogniwa paliwowe CO₂ można separować zarówno z paliwa gazowego jak i ze spalin w podobny sposób jak w przypadku procesów spalania. Podczas procesów utleniania paliwo i jego tlenki opuszczają układ oddzielnie z utleniaczem. Gazy odlotowe paliwa - po stronie anody zawierają nieprzetworzone paliwo, wilgoć i CO₂. Zawartość CO₂ w gazie anodowym można zwiększyć poprzez recyrkulację lub przez zastosowanie procesów konwersji CO [2].

Ogniwa paliwowe dzielimy na:

- wysokotemperaturowe:

- tlenkowe SOFC - Solid Oxide Fuel Cell,
- na stopionych węglanach MCFC - Molten Carbon Fuel Cell,

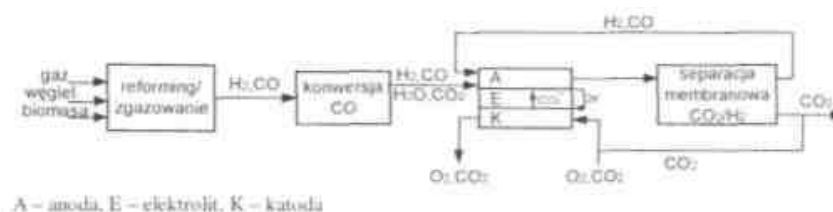
- niskotemperaturowe:

- kwasowe PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell,
- membranowe PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell lub nazywane polimerowymi PEFC - Polymer Electrolyte Fuel Cell,
- alkaliczne AFC - Alkaline Fuel Cell.

W zależności od typu ogniwa „zimnemu spalaniu” może podlegać wodór lub rzadziej tlenek węgla. Występuje zatem konieczność produkcji tych gazów z dostępnych nośników pierwotnych np. z gazu ziemnego w procesie reformingu węgla, w procesie zgazowania parą wodną, czy też z wody w procesie elektrolizy. Gaz dopływający do ogniwa wymaga utrzymania wysokiej czystości, gdyż zanieczyszczenia takie jak związki siarki, pył, amoniak, alkalia, halogeny mogą oddziaływać na elektrolit, elektrody i katalizatory. Ogniwa niskotemperaturowe są wrażliwe na CO₂ (AFC) i CO (PEMFC i PAFC) [2]. Ogniwa PEMFC i PAFC przy zastosowaniu paliw kopalnych wymagają oprócz procesu reformingu lub zgazowania również procesu konwersji CO.

Ogniwa MCFC wymagają doprowadzenia do katody dwutlenku węgla. Rysunek 9 przedstawia schemat układu z ogniwem węglowym i z procesem separacji. Proces separacji CO₂ może być prowadzony dwojako. Można zastosować konwersję CO gazu anodowego, separację membranową H₂/CO₂ z zawróceniem wodoru do anody oraz na rozdziale strumienia CO₂ na część usuwaną z układu i na doprowadzaną do katody [2]. Jako drugi sposób stosuje się recyrkulację gazu anodowego dla uniknięcia procesu konwersji CO. Gaz anodowy o wysokim stężeniu CO₂ poddawany jest katalitycznemu spalaniu, a powstałe spaliny doprowadza się do katody. Ogniwa SOFC nie wymagają doprowadzenia dwutlenku węgla do katody. CO₂ usuwa się ze składników palnych z gazu na wyjściu z anody, pozostałe składniki recyrkuje się do anody.

Sprawność układów z ogniwem PAFC jest niższa niż w przypadku stosowania innych układów kombinowanych. Zapotrzebowanie na energię dla tych układów wynosi 0,05 - 0,11 kWh/kg CO₂. Powoduje to obniżenie całkowitej sprawności układu o około 1,5 - 4,3 % w przypadku spalania węgla i o 1,0 - 2,4 % w przypadku, gdy elektrownia spala gaz ziemny [5].



Rys. 9. Ogólny schemat układu z zastosowaniem ogniwa paliwowego węglanowego i z separacją membranową CO_2/H_2 [15]

3. SPOSOBY ODDZIELANIA CO_2 Z GAZÓW

Technologie, które mają na celu oddzielenie CO_2 z procesów produkcji energii elektrycznej powinny być dostosowane do zmiennego składu oczyszczanego gazu. Procesy te powinny charakteryzować się dużą selektywnością rozdziału pomiędzy poszczególnymi składnikami oczyszczanego gazu (dwutlenek węgla - związki siarki) jak również wysoką skutecznością oczyszczania gazu, możliwie najniższymi startami energii oraz niskimi kosztami eksploatacji. Wyróżnia się kilka sposobów oddzielania CO_2 .

Do metod separacji dwutlenku węgla zaliczamy procesy obejmujące:

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

Technologią stosowaną od wielu lat w skali przemysłowej są procesy oparte o absorpcję. Pozostałe metody są testowane i stosowane w mniejszej skali technologicznej [2].

3.1. Absorpcja

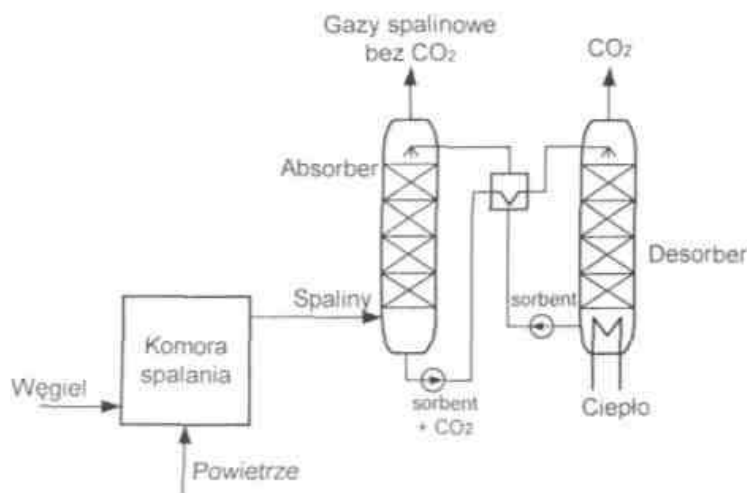
Procesy absorpcji pozwalają na uzyskanie wysokiego stopnia czystości usuwanego produktu. Metoda ta jest powszechnie stosowana do separacji CO_2 w przemyśle chemicznym oraz w petrochemicznym. Absorpcję w zależności od zastosowanych mechanizmów procesu dzielimy na absorpcję chemiczną i absorpcję fizyczną.

3.1.1. Absorpcja chemiczna

Proces absorpcji polega na przepuszczeniu spalin przez kolumnę absorpcyjną, gdzie dochodzi do kontaktu z cieczą która absorbuje CO_2 . Jest on przystosowany do usuwania zanieczyszczeń o różnym stopniu stężenia dla układów charakteryzujących się niskim całkowitym ciśnieniem gazów. Proces ten stosuje się jeśli wymagany jest duży stopień czystości dwutlenku węgla w produkcji. Gazy przepływające przez absorber powinny być schłodzone i wstępnie oczyszczone - usunięte związki siarki, gdyż wchodzi one w reakcję z rozpuszczalnikiem tworząc trwałe termiczne sole, które nie ulegają rozkładowi w procesie regeneracji. Powoduje to wzrost kosztów związanych z koniecznością uzupełniania rozpuszczalnika. Zazwyczaj jako rozpuszczalnik stosowane są aminy -monoetyloamina MEA, dietyloamina DEA, jak również

wodny roztwór amoniaku lub kwaśnego węglanu potasu [6].

Rozpuszczalnik bogaty w dwutlenek węgla przepuszczany jest przez desorber, gdzie następuje proces uwalniania CO_2 . Następnie CO_2 jest sprężane i oczyszczane [7]. Schemat układu absorpcji CO_2 przedstawiono na rys. 10. Proces regeneracji wymaga dostarczenia ciepła do układu. Zużycie energii w procesach absorpcji chemicznej dwutlenku węgla w zależności od zastosowanej metody zawiera się w zakresie od 0,3 do 0,8 kWh/kg CO_2 [2] (przy niskim ciśnieniu 0,34 kWh/kg CO_2 , a dla absorpcji przy wysokim ciśnieniu - 0,11 kWh/kg CO_2 [6]).



Rys. 10. Schemat oddzielania CO_2 przy zastosowaniu procesu absorpcji [6,14]

3.1.2. Absorpcja fizyczna

W procesie absorpcji fizycznej CO_2 może być absorbowane przez rozpuszczalnik zgodnie z prawem Henry'ego i regenerowany poprzez redukcję ciśnienia i wzrost temperatury (jednoczesna zmiana obu parametrów lub jednego z nich). Efektywność procesu rośnie wraz ze wzrostem całkowitego ciśnienia gazu i stężenia separowanych związków. Proces ten powinien przebiegać przy niskich temperaturach zapewniających odpowiednią rozpuszczalność wydzielanych składników gazów. Zapotrzebowanie na energię w procesie absorpcji zależy od rozpuszczalności separowanych składników i temperatury procesu. Proces separacji CO_2 wzrasta wraz ze spadkiem temperatury, dlatego wymagane jest doprowadzenie dodatkowej energii do ochłodzenia gazów. Zapotrzebowanie na energię do procesu absorpcji fizycznej zależy od rozpuszczalności absorbowanego składnika i dla dwutlenku węgla zawiera się w granicach od 0,03 do 0,11 kWh/kg CO_2 [5]).

Najczęściej stosowane są systemy oparte na technologiach: Selexol i Rectisol [8,9].

3.2. Adsorpcja

Metoda adsorpcji polega na fizycznym przyciąganiu i wiązaniu pomiędzy cząstkami gazu na powierzchni lub w mikroporach ciała stałego. Procesy adsorpcji podobnie jak i absorpcji dzielimy na fizyczne i chemiczne. Jako adsorbenty wykorzystuje się materiały

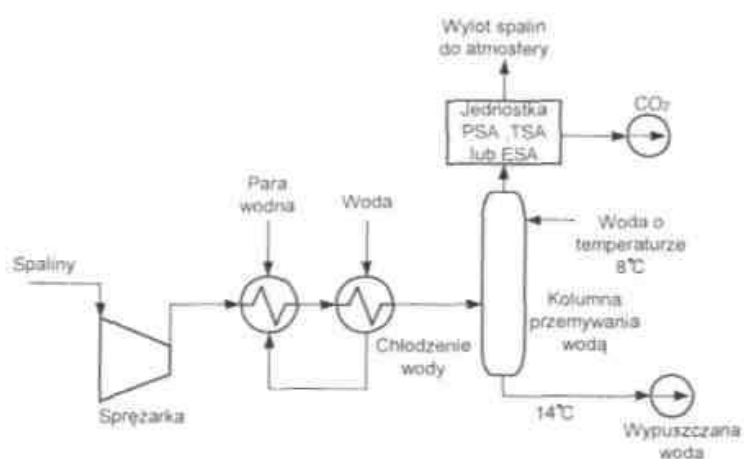
charakteryzujące się dużą powierzchnią właściwą. Do adsorpcji CO₂ stosuje się m.in. węgiel aktywny, koks aktywny, węglowe i zeolitowe sita molekularne, korund oraz żel glinowy i krzemionkowy [2,10]. Procesy adsorpcji wykorzystywane są w przypadku oczyszczania mniejszych ilości gazów.

Adsorpcja efektywnej przebiega gdy jest niska temperatura oraz wysokie ciśnienie. Proces adsorpcji składa się z dwóch cykli: adsorpcji i odzyskiwania CO₂ (regeneracja adsorbentu). Gaz doprowadzany jest do warstwy stałej, gdzie zatrzymywany jest dwutlenek węgla, a pozostałe gazy są przepuszczane. Po zaadsorbowaniu na warstwie gaz kierowany jest na inną czystą warstwę adsorbującą, a wypełniony adsorbent jest odzyskiwany poprzez usunięcie z niego CO₂.

Stosowane są trzy rodzaje adsorpcji do oddzielania CO₂ [6,10] i związane z tym sposoby regeneracji adsorbenta:

- zmiennociśnieniowa PSA - *Pressure Swing Adsorption* - adsorbent jest regenerowany przez zmniejszenie ciśnienia,
- zmiennotemperaturowa TSA - *Temperature Swing Adsorption* - adsorbent jest regenerowany przez podnoszenie jego temperatury,
- zmiennoelektryczna ESA - *Electric Swing Adsorption* - regeneracja adsorbenta następuje poprzez przepuszczanie niskonapięciowego prądu elektrycznego.

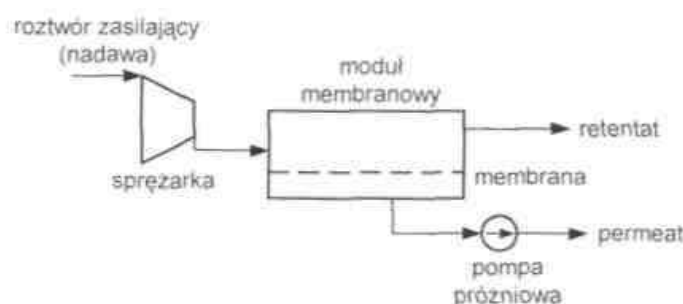
Schemat separacji CO₂ metodą adsorpcji prezentuje rys.11. Zużycie energii zależy między innymi od zastosowanego procesu, koncentracji CO₂ w gazie doprowadzonym oraz sprawności procesu. Dla instalacji PSA o sprawności procesu 60 % i przy przepuszczaniu gazu o zawartości dwutlenku węgla 28 - 32 % zużycie energii waha się w granicy 0,16 - 0,18 kWh/kg CO₂ [2]. Dla wysokosprawnego oczyszczania gazu zużycie energii osiąga wartość 0,7 kWh/kg CO₂ [2,5]. Dla usuwania CO₂ z gazów syntezowych oraz spalinowych proponuje się użycie jako adsorbenta dolomitu raz innych naturalnych sorbentów wapniowych - kamienie wapienne, marmury [2,11]. Zaletą jest możliwość prowadzenia procesu w wysokich temperaturach, lecz regeneracja sorbentu wymaga dużych nakładów energii.



Rys. 11. Schemat oddzielania CO₂ z zastosowaniem procesu adsorpcji [6]

3.3. Separacja membranowa

Rozdział gazów na membranach litych polega na różnicy we wzajemnych fizykochemicznych i chemicznych oddziaływaniach pomiędzy składnikami mieszaniny gazów a materiale membrany [6]. Membrany dobiera się tak, by charakteryzowały się wysoką selektywnością składników separowanych. Spowodowane jest to różnicą w szybkości przenikania składników gazu przez membranę. Membrana dzieli strumień gazu (nadawę) na strumień gazu przenikający (permeat) oraz strumień zatrzymany (retentat). Siłą napędową w procesie permeacji gazów jest różnica ciśnień cząstkowych usuwanych zanieczyszczeń po obu stronach membrany. Schemat procesu permeacji przedstawiono na rysunku 12.



Rys. 12. Schemat prowadzenia procesu separacji gazu [17]

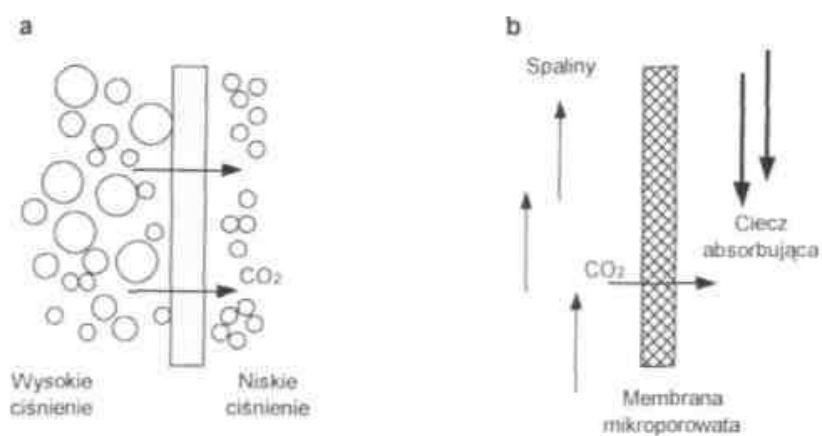
Dla membran gęstych (nieporowatych) mechanizm transportu gazu przez membranę opisuje proces rozpuszczalnościowo - dyfuzyjny. Separowany składnik adsorbuje na powierzchni membrany, rozpuszcza się w niej, dyfunduje przez nią, a następnie desorbuje po drugiej stronie membrany. Membrana separująca gaz ukazana jest na rysunku 13 a. W membranach porowatych mechanizmy transportu zależą od wielkości porów membrany, jej materiału - powinowactwo do separacji jednego ze składników.

Absorpcyjne membrany gazowe są mikroporowatymi ciałami stałymi, które umożliwiają przeniesienie jednego ze składników gazowych do cieczy absorbującej ten składnik. Oddzielanie jest spowodowane obecnością cieczy absorbującej po jednej stronie membrany, która selektywnie usuwa pewne składniki ze strumienia gazów cyrkulujących po drugiej stronie membrany. CO₂ przenika przez pory membrany i ulega rozpuszczeniu w cieczy absorpcyjnej takiej jak np. monoetyloamina [6]. Zasadę działania takiej membrany absorbującej pokazano na rys. 13 b.

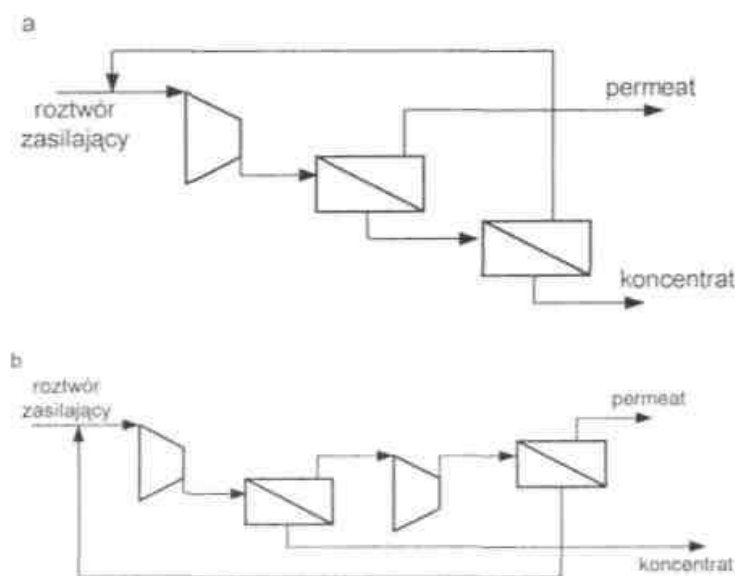
Membrany w zależności od użytego materiału na jej wykonanie dzielimy na polimerowe, ceramiczne, szklane, węglowe, metalowe i wykonane z zeolitów [12].

Dla wychwytu dwutlenku węgla stosuje się membrany separujące gaz (ceramiczne i polimerowe oraz ich połączenie - membrany hybrydowe) oraz membrany absorbujące gaz. W wielu przypadkach nie można osiągnąćżądanego efektu separacji przy wykorzystaniu instalacji jedno-stopniowej. Przy zastosowaniu takiego systemu dużą czystość produktu uzyskuje się kosztem obniżenia stopnia odzysku. Dlatego by uzyskać odpowiednią czystość produktu, a zarazem wysoką wydajność procesu stosuje się układy wielostopniowe - kaskady membranowe [18]. Wyróżnia się kaskady z nawrotem i bez. Dla lepszego zateżenia

składników w retencji lub permeacji stosuje się układy membranowe z nawrotem składnika. W zależności od zawracanego składnika wyróżniamy kaskadę odpędzającą – rysunek 14 a oraz kaskadę zatężającą przedstawioną na rys. 14 b.



Rys. 13. Schemat oddzielania CO_2 przy użyciu membran [6];
a) membrana separująca gaz, b) membrana absorbująca gaz



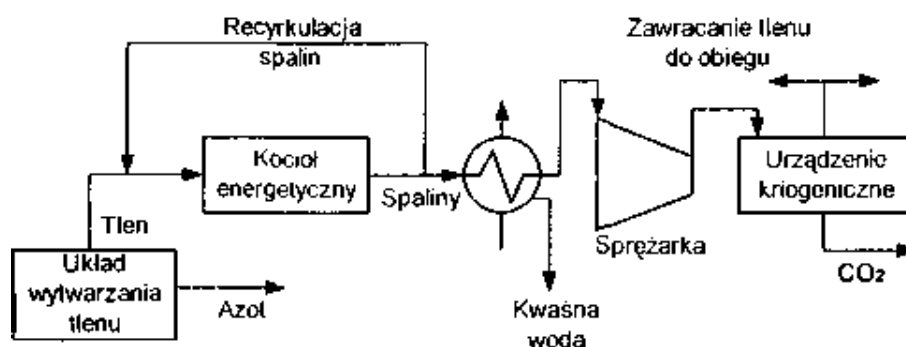
Rys. 14. Układ dwustopniowy do oddzielania gazów przy użyciu membran [18]; a) kaskada odpędzająca, b) kaskada zatężająca

Dla układu kaskady dwustopniowej zatężającej w publikacji [19] przedstawiono wyniki rozdziału mieszaniny metan (70%) - dwutlenek węgla (15%) -dwutlenek siarki (15%). Zagadnienie to oparte było o zatężenie CH_4 . W wyniku tego procesu uzyskano stopień odzysku metanu powyżej 98% przy czystości 94% dla temperatury 40°C . Zawartość dwutlenku węgla zwiększyła się w strumieniu odpływającym z membrany do ponad 41% objętości gazu.

W wyniku zastosowania membran otrzymujemy CO_2 w postaci gazu. Zużycie energii waha się w zależności od konfiguracji układów membranowych w granicach 0,04 - 0,07 kWh/kg CO_2 [5].

3.4. Metody kriogeniczne

Metoda kriogeniczna polega na sprężaniu i schładzaniu gazu do odpowiedniej temperatury, a następnie wydzieleniu separowanego składnika w postaci ciekłej. Schemat takiej metody przedstawiono na rys. 14. Selektowność procesu wynika z różnych warunków kondensacji poszczególnych składników gazu (H_2S , CO_2 , CO , H_2). W przypadku procesów kriogenicznej separacji CO_2 zużycie energii wynosi 0,04 - 0,1 kWh/kg CO_2 dla oczyszczania sprężonego gazu syntezowego pochodzącego z zgazowania węgla i 0,6 -1,0 kWh/kg CO_2 dla oczyszczania gazów spalinowych [2].



Rys. 15. Ideowy schemat metody kriogenicznej do oddzielania CO_2 z gazów spalinowych [6,13]

4. PODSUMOWANIE

Konieczność redukcji emisji CO_2 z procesów produkcji energii wymusza rozwój nowych technologii energetycznych, które ograniczą emisję związków szkodliwych do atmosfery.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą separacji CO_2 na skalę przemysłową są procesy absorpcji fizycznej i chemicznej. Od lat wykorzystywane są one w przemyśle petrochemicznym do oddzielania dwutlenku węgla z mieszanin gazowych. Pozostałe metody separacji CO_2 (adsorpcja, separacja membranowa i kriogeniczna) są oferowane na mniejszą skalę. Wybór metody do usuwania CO_2 zależy od wielu czynników, takich jak: warunki procesu, skład paliwa i oczyszczanych gazów, ciśnienie cząstkowe CO_2 .

Wśród rozwoju technologii wychwytu dwutlenku węgla najbardziej zaawansowane w skali przemysłowej są technologie połączone ze zgazowaniem paliwa IGCC oraz w skali pilotowej spalanie w atmosferze tlenu (technologia oxyfuel).

Zastosowanie procesów wychwytywania i separacji CO₂ przyczynia się do istotnego obniżenia sprawności netto układu. Dlatego dąży się do wprowadzenia nowych wysokosprawnych technologii.

Najniższym zużyciem energii na separację CO₂ charakteryzuje się metoda absorpcji fizycznej (około 0,03 kWh/kg CO₂) oraz separacja membranowa (od 0,04 do 0,07 kWh/kg CO₂) [5].

Najmniejszy spadek sprawności energetycznej układu przy wychwycie dwutlenku węgla mają ogniwa paliwowe (o około 1,5 - 4,3 % w przypadku spalania węgla i o 1,0 - 2,4 % w przypadku, gdy elektrownia spala gaz ziemny [5]). Również proces wychwytu CO₂ przed spalaniem w układach IGCC połączonych z konwersją CO dla absorpcji fizycznej lub separacji membranowej charakteryzuje się niskim spadkiem sprawności. Wówczas sprawność układu obniża się o 4 do 7,4 % [5]. Koszt separacji dwutlenku węgla w instalacji IGCC wynosi od 32- 39 USD/Mg CO₂ (stan ciekły) [2].

LITERATURA

[1] Meisen A., Shuai X.: Research and development issues in CO₂ capture. Energy Conversion and Management 1997, vol. 38, str. S37 - S42.

[2] Chmielniak T.J., Chmielniak T.: Separacja CO₂ z procesów energetycznego przetwórstwa paliw. Rozdział 11 z pracy zbiorowej pod redakcją Ściażko M., Zieliński H.: Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy. Wydawnictwo IChPW i IGSMiE PAN, Zabrze - Kraków 2003.

[3] Kotowicz J., Kotowicz R.: Analiza efektywności elektrowni gazowo - parowych. Rynek Energii 2004, nr 3.

[4] Kamrat W.: Technologie energetyczne wykorzystujące przyjazne źródła energii. Rynek Energii 2005, nr 1.

[5] Gottlicher G., Pruschek R.: Comparison of CO₂ removal systems for fossil - fuelled power plant processes. Energy Conversion and Management 1997, vol. 38, str. S173 - S178.

[6] Mazurkiewicz M., Uliasz - Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Piotrowski Z., Pomykała R.: Metody separacji i wychwytywania CO₂. Polityka energetyczna, tom 8, zeszyt specjalny 2005 str. 527 - 538.

[7] Herzog H., Golomb D.: Carbon capture and storage from fossil fuel. Encyclopedia of Energy, 2004.

[8] Gas Process Handbook, Hydrocarbon Processing, 1994.

[9] Carbon dioxide capture from power station. IEA Technical Report, 1992.

[10] Thambimuthu K. i in. CO₂ capture and reuse. Proceedings of IPCC Workshop Carbon Capture and Storage. Regina, 2002.

[11] Kruczek H., Rączka P.: Produkcja energii z paliw kopalnych z zerową emisją CO₂. W:

[Materiały] X Międzynarodowej Konferencji Kotłowej. Szczyrk - Orle Gniazdo, 17 - 20 października 2006.

[12] A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes. A Topical Report, National Energy Technology Laboratory United States Department of Energy, 2003.

[13] Carbon Dioxide Capture and Storage. IPCC Special Report. Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005.

[14] Scheffknecht G., Maier J., Berger R., Thowarth H.: An overview on CO₂ - capture technologies and current R&D activities AT IVD Stuttgart. W: [Materiały] X Międzynarodowej Konferencji Kotłowej. Szczyrk - Orle Gniazdo, 17 - 20 października 2006.

[15] Chmielniak T.J.: Technologie energetyczne. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.

[16] Gottlicher G., Pruszek R.: Concept of CO₂ removal systems for fossil - fuelled based power generation systems. Research Program with financial contribution from the European Commission, 1996.

[17] Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K: Techniki membranowe w ochronie środowiska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.

[18] Rautenbach R.: Procesy membranowe. Podstawy projektowania modułów i instalacji. Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Warszawa 1996.

[19] Czaplicki A.: Membranowy rozdział mieszaniny metan - dwutlenek węgla - dwutlenek siarki. Karbo - Energochemia - Ekologia 1996.

MANNERS OF THE REDUCTION OF THE EMISSION CO₂ FROM ENERGETIC PROCESSES

Key words: CO₂ capture, CO₂ separation

Summary. Carbon dioxide is one of gases causing greenhouse effect, so there are a lot of research going on technologies limiting the CO₂ emission into the atmosphere. The sequestration is an action of capturing, separation and storage of CO₂. The article is a review of technology and separation reducing CO₂ emission. The present methods of CO₂ capture for example post-combustion, pre-combustion, technology oxyfuel, hydrocarb and using fuel cells.

Janusz Kotowicz, dr hab. inż. Prof. Politechniki Śląskiej. Jest kierownikiem Zakładu Miernictwa i Automatyki Procesów Energetycznych w Instytucie Maszyn i Urządzeń Energetycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice. Zainteresowania skupia głównie na czystych technologiach energetycznych, w szczególności na układach gazowo - parowych opalanych gazem ziemnym (zarówno elektrowniach jak i elektrociepłowniach), a także na układach zintegrowanych ze zgazowaniem węgla. Hobby: narciarstwo, wędrówki górskie, literatura piękna. E-mail: janusz.kotowicz@polsl.pl

Katarzyna Janusz, mgr inż. Jest doktorantem w Zakładzie Miernictwa i Automatyki Procesów Energetycznych w Instytucie Maszyn i Urządzeń Energetycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice. W pracy naukowej interesuje się przede wszystkim zagadnieniami z ochrony środowiska, w tym wychwytem i separacją CO₂. E-mail: katarzyna.janusz@polsl.pl