

Wprowadzenie

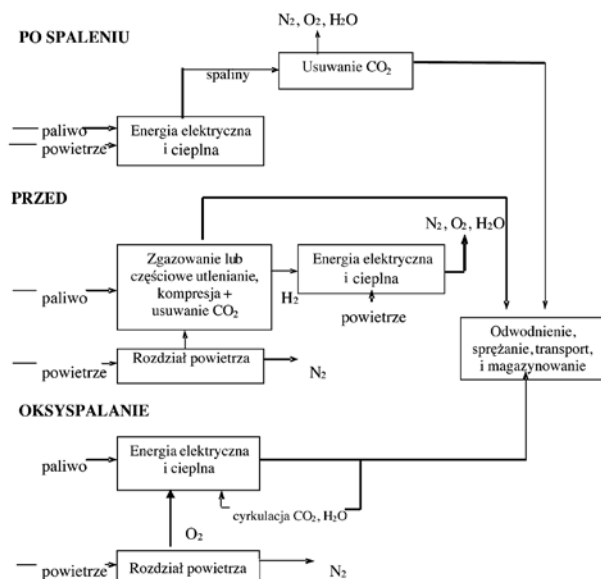
Postępujące zmiany klimatu na Ziemi wywołują zjawiska atmosferyczne, które wpływają niekorzystnie na środowisko i na ludzkie życie. Uważa się, że powodem tych zjawisk jest rosnący udział dwutlenku węgla w atmosferze ziemskiej prowadzący do pogłębienia efektu cieplarnianego. Aby przeciwdziałać zmianom klimatu podjęto decyzję o wyznaczeniu konkretnego, mierzalnego celu, a mianowicie niedopuszczeniu do wzrostu temperatury na Ziemi o więcej niż 2°C [1]. Dla osiągnięcia wyznaczonego celu należy zmienić sposób wytwarzania energii na świecie, który obecnie prawie w 80% opiera się na wykorzystaniu paliw kopalnych.

Rozwiązaniem może być opracowanie i wdrożenie takich technologii, które pozwolą na spalanie paliw kopalnych bez konsekwencji w postaci emisji dwutlenku węgla do atmosfery. Jedną z takich technologii jest technologia CCS (Karbon Capture and Storage) polegająca na wychwytywaniu i zatłaczaniu dwutlenku węgla do warstw geologicznych [1, 2]. Technologie takie znane są w małej skali, ale aby mogły być stosowane w oczyszczaniu spalin z elektrowni czy cementowni, należy je dopracować i rozwinąć.

Wśród paliw kopalnych stosowanych do wytwarzania energii największe znaczenie w Polsce ma węgiel brunatny i kamienny. W procesie spalania węgla podczas wytwarzania 1 GJ energii powstaje ok. 100 kg dwutlenku węgla, tj. ok. dwukrotnie więcej niż podczas spalania gazu ziemnego.

Z punktu widzenia celu technologicznego, jakim jest wytwarzanie energii cieplnej a następnie elektrycznej, powstawanie dwutlenku węgla jest powodem znacznego zmniejszenia sprawności układu energetycznego. Obecne uwarunkowania prawne narzucają także konieczność ograniczenia emisji szkodliwych produktów spalania do atmosfery i stosowania rozwiązań zapewniających zerową emisję dwutlenku węgla.

Unia Europejska realizując pakiet energetyczno-klimatyczny skupia się na opcjach technologicznych obejmujących usuwanie dwutlenku węgla ze spalin po procesie (Rys. 1) [3]: spalania węgla w kotłach zasilanych powietrzem; zgazowania i przed spaleniem paliwa uzyskanego w procesie zgazowania; spalania węgla w kotłach zasilanych tlenem z recykulacją dwutlenku węgla.



Rys. 1. Opcje technologiczne usuwania dwutlenku węgla

Największe znaczenie w polskim przemyśle energetycznym ma metoda usuwania dwutlenku węgla ze spalin kierowanych do komina po spalaniu paliwa węglowego. Związane jest to z faktem, że ok. 95% energii elektrycznej uzyskuje się w procesach spalania węgla w kotłach kondensacyjnych. Technologie separacji dwutlenku węgla opierają się na procesach absorpcji, adsorpcji oraz separacji membranowej i kriogenicznej. Wybór właściwej technologii separacji zależy od właściwości i wielkości strumienia spalin.

Usuwanie dwutlenku węgla przed spalaniem polega na zgazowaniu w tlenie paliwa węglowego do gazu wodorowego, i wydzielenie dwutlenku węgla jako produktu ubocznego. Najbardziej skutecznym procesem usuwania dwutlenku węgla jest absorpcja fizyczna. Procesem perspektywnym jest natomiast wydzielanie czystego wodoru przy użyciu membran ceramicznych.

Technologia spalania lub zgazowania paliw w tlenie należy do rozwiązań przyszłościowych. Dzięki zastosowaniu tlenu w procesie bezpośredniego spalania ze spalin eliminuje się azot, pozostawiając łatwą do rozdzielania mieszaninę CO₂ i parę wodną. W technologii tej stosuje się recykulację części spalin zawierających CO₂ w celu obniżenia temperatury paleniska i zwiększenia koncentracji dwutlenku węgla w spalinach.

Prowadząc proces spalania węgla w powietrzu, spaliny rozcieńczone są azotem i w związku z tym koncentracja dwutlenku węgla w spalinach nie przekracza zwykle 16 %obj. Procesy spalania węgla w tlenie umożliwiają natomiast uzyskanie większego stężenia dwutlenku węgla w spalinach, rzędu 90%. Spaliny nie są rozcieńczone gazami inertnymi, więc ich ilość jest ok. 6-krotnie mniejsza. W procesach tych stosowane też są mniejsze nadmiary powietrza, co z kolei ogranicza stężenie NO_x w spalinach.

Sorpcja dwutlenku węgla ze spalin z procesu spalania

Koncentracja dwutlenku węgla w gazach z procesów spalania waha się w szerokim zakresie, w zależności od stosowanej technologii spalania paliw (Tab. 1).

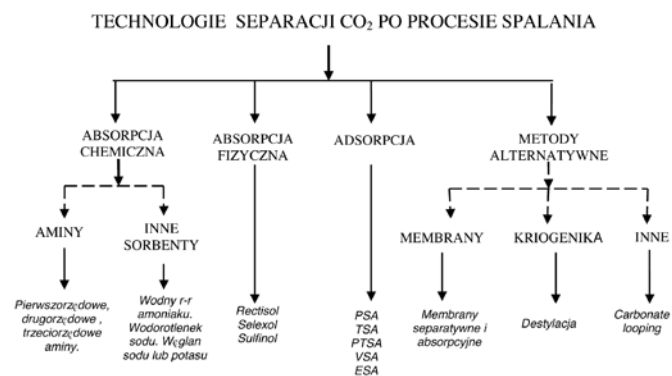
W gazach po procesie spalania w elektrowni stosującej kotły węglowe koncentracja dwutlenku węgla wynosi ok. 14 %obj. W przypadku spalania węgla w tlenie w gazach spalinowych zawarty jest powyżej 80 %obj. CO₂.

Tablica 1

Koncentracja dwutlenku węgla w gazach z procesów spalania

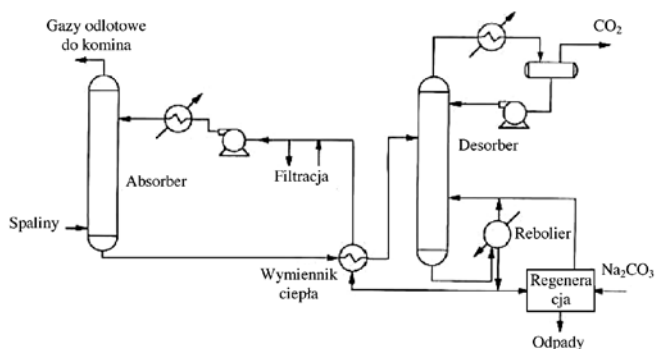
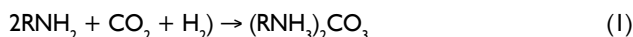
Wyszczególnienie	Koncentracja CO ₂ , %obj.	Wyszczególnienie	Koncentracja CO ₂ , %obj.
Gazy spalinowe z elektrowni		Elektrownie z wychwytem CO₂ przed spalaniem	
Kotły węglowe	14	Zgazowanie węgla	40
Kotły gazowe	8<	Częściowe utlenianie gazów odlotowych	24
Gaz ziemny (cykl kombinowany)	4		
Spalanie węgla w tlenie	>80		
Gazy z procesów hutniczych		Pozostałe	
Przed spalaniem	20	Gazy z wypalania cementu	4–23
Po spalaniu	27	Petrochemia i rafineria	8

Technologie wykorzystywane do separacji dwutlenku węgla ze spalin stosują procesy adsorpcji, separacji membranowej i kriogenicznej, a także absorpcji chemicznej i fizycznej, (Rys. 2) [4]. Wybór najlepszej technologii uzależniony jest od właściwości spalin (takich jak ciśnienie, temperatura, stężenie dwutlenku węgla) i wielkości strumienia.



Rys. 2. Technologie separacji dwutlenku węgla po procesie spalania

Technika sorpcji dwutlenku węgla metodą absorpcji chemicznej jest najczęściej wykorzystywaną metodą separacji dwutlenku węgla ze strumieni spalin kotłowych. Najbardziej skuteczną metodą wiązania dwutlenku węgla jest mycie aminowe. W tym przypadku absorpcja dwutlenku węgla następuje w wodnych roztworach amin (Rys. 3). Reakcje zachodzące podczas absorpcji chemicznej dwutlenku węgla pierwszorzędowymi aminami można opisać równaniami:



Rys. 3. Schemat instalacji usuwania dwutlenku węgla metodą chemicznej absorpcji

W skład instalacji wchodzi węzeł absorpcji, w którym dwutlenek węgla jest usuwany ze spalin i z węzła regeneracji, gdzie następuje desorpcja CO₂ o wysokim stężeniu i odzyskiwana jest amina.

Na membranach separacyjnych, separacja gazu polega na wykorzystaniu chemicznych i fizycznych różnic pomiędzy składnikami obecnymi w mieszaninie gazów a materiałem membrany, powodujących, że jeden składnik mieszaniny przenika przez membranę szybciej niż inny. Siłą napędową w procesach sorpcji jest różnica ciśnień cząstkowych usuwanych zanieczyszczeń po obu stronach membrany. Kryteriami dobrej membrany separacyjnej jest selektywność oraz przenikalność.

Kriogeniczna separacja dwutlenku węgla ze strumienia spalin kotłowych obejmuje wielostopniowe sprężanie i chłodzenie do odpowiedniej temperatury, a następnie separowanie dwutlenku węgla w postaci ciekłej metodą destylacji. Poleca się stosowanie tej metody gdy stężenie dwutlenku węgla w gazach kotłowych przekracza 20% obj. Metody kriogeniczne do usuwania dwutlenku węgla rozpatrywane są tylko dla instalacji zgazowania i spalania w atmosferze tlenu z recykulacją dwutlenku węgla.

Metody adsorpcyjne oparte są na procesach adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni oraz w porach odpowiednio dobranego adsorbentu. Metody te wykorzystują fizyczne oddziaływanie pomiędzy gazem a miejscami aktywnymi ciała stałego. Najważniejszym czynnikiem w procesie adsorpcji jest wybór adsorbentu o odpowiednio dużej pojemności sorpcyjnej względem dwutlenku węgla i zdolności sorpcji ze spalin. W charakterze adsorbentów stosowane są: sita molekularne, żel glinowy i krzemionkowy, węgiel aktywny, tlenek glinu, mezoporowate sita molekularne, zeolity syntetyczne.

Chemiczna utylizacja dwutlenku węgla

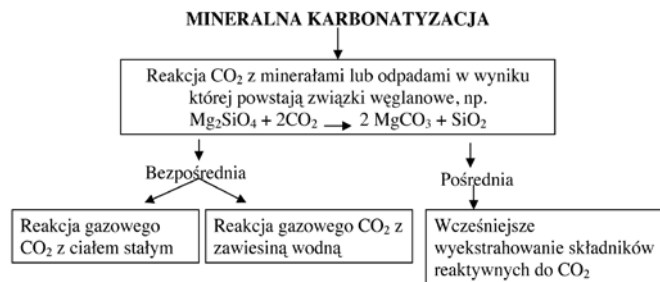
Dwutlenek węgla znalazł zastosowanie w nielicznych procesach produkcyjnych. Stosowany jest w przemyśle spożywczym w procesach saturacji napojów, do produkcji suchego lodu dla potrzeb chłodniczych i w przemyśle browarniczym.

W przemyśle chemicznym dwutlenek węgla znalazł bezpośrednie zastosowanie w produkcji mocznika. Prowadzone są badania nad zastosowaniem dwutlenku węgla w mieszaninie z gazem syntezowym do produkcji metanolu. Innym kierunkiem zastosowania tego gazu jest neutralizacja alkalicznych odpadów i jako źródło inertnego gazu w procesach produkcyjnych [5].

Zużycie dwutlenku węgla w tych procesach jest jednak niewielkie w stosunku do powstających ilości i należy szukać innych metod jego unieszkodliwiania.

Metoda mineralnej karbonatyzacji

Jednym z wariantów sekwestracji dwutlenku węgla metodą chemiczną jest mineralna karbonatyzacja. Ta metoda sekwestracji jest w fazie badawczej. W mineralnej karbonatyzacji, do wiązania dwutlenku węgla stosowane są minerały lub materiały odpadowe, np. popioły lotne, żużle [6÷8]. Według definicji, mineralna karbonatyzacja opiera się na reakcji dwutlenku węgla z tlenkami metali tworząc nierozpuszczalne węglany. Mineralna karbonatyzacja może być prowadzona metodą bezpośrednią, w której minerał poddawany jest procesowi karbonatyzacji, albo metodą pośrednią, w której składniki reaktywne są w pierwszym etapie wstępnie ekstrahowane z matrycy mineralnej, a następnie poddawane reakcji z dwutlenkiem węgla (Rys. 4).

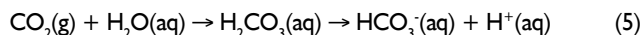


Rys. 4. Sekwestracja dwutlenku węgla metodą mineralnej karbonatyzacji [9]

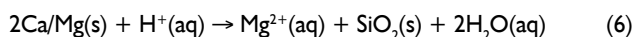
Proces karbonatyzacji bezpośredniej może być przeprowadzony metodą reakcji gazowego dwutlenku węgla z ciałem stałym, np. krzemianami wapniowymi i magnezowymi:



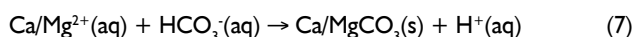
lub metodą reakcji dwutlenku węgla z zawiesiną wodną zawierającą krzemiany wapniowe i magnezowe. Wg tej metody, w pierwszym etapie dwutlenek węgla rozpuszcza się w wodzie, a następnie dysocjuje na kwaśny węglan i jony H^+ :



W kolejnym etapie jony Mg^{2+} są usuwane z matrycy mineralnej przez jony H^+ :

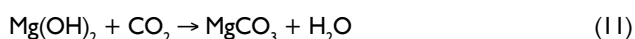
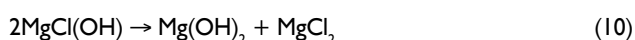
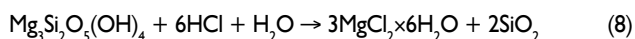


W końcowym etapie jony Mg^{2+} reagują z jonami wodorowęglanowymi i powstaje magnezyt:



Metoda karbonatyzacji pośredniej polega na wcześniejszym wyekstrahowaniu składników reaktywnych w stosunku do dwutlenku węgla z matrycy mineralnej. Ekstrakcja może być przeprowadzona z zastosowaniem różnych substancji, takich jak: kwas solny, kwas siarkowy, soda kaustyczna i para wodna.

Poniżej opisano reakcje chemiczne zachodzące w procesie ekstrakcji magnezu lub wapnia z matrycy mineralnej z zastosowaniem kwasu solnego:



Biorąc pod uwagę zastosowanie mineralnej karbonatyzacji jako metody sekwestracji dwutlenku węgla istnieją dwie możliwości jej aplikacji:

- *in situ* – podziemna mineralna sekwestracja dwutlenku węgla z geologicznym magazynowaniem
- *ex situ* – naziemny proces przemysłowy.

W wyniku wiązania dwutlenku węgla na drodze mineralnej karbonatyzacji powstają obojętne dla środowiska stabilne produkty.

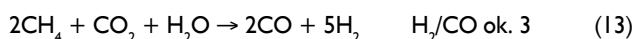
Reakcje reformingu metanu z zastosowaniem dwutlenku węgla

Najbardziej korzystnym wykorzystaniem dwutlenku węgla w procesie chemicznym jest reakcja suchego reformingu metanu pozwalająca na przekształceniu dwutlenku węgla w gaz syntezowy [10, 11].

Reakcja suchego reformingu jest reakcją egzotermiczną, przebiegającą wg równania:



Wadą suchego reformingu jest niski stosunek objętościowy $\text{H}_2:\text{CO}$ w wytworzonym gazie syntezowym oraz niebezpieczeństwo zatrucia katalizatorów metalicznych przez tzw. zawęglanie. Metoda bi-reformingu, będącego kombinacją reformingu parowego i suchego, daje większy stosunek objętościowy $\text{H}_2:\text{CO}$, ok. 3.



W procesie bi-reformingu trzeba, podobnie jak przy suchym reformingu, wzbogacić spalinę w dwutlenku węgla oraz dobrać odpo-

wiedni katalizator (na bazie Pt, Ni, na nośnikach Al, zeolitach), a także zapewnić ciepło dla reformingu, którego źródłem może być ciepło odpadowe z elektrowni.

Koncepcja tri-reformingu obejmuje reakcję suchego reformingu, reformingu parowego i spalania metanu w tlenie. W procesie tri-reformingu możemy wyróżnić następujące reakcje:



Wytworzony gaz syntezowy może być wykorzystany w procesie tri-generacji do syntezy paliw i chemikaliów oraz do wytwarzania elektryczności. Zaletą procesu tri-reformingu jest zastosowanie spalin zawierających dwutlenku węgla bez potrzeby jego separacji; można też wykorzystać ciepło odpadowe z elektrowni.

Sekwestracja geologiczna

Ponieważ rynek do przemysłowego wykorzystania dwutlenku węgla jest ograniczony, większość wydzielonego gazu należy zneutralizować w inny sposób. Jedną z możliwości może być składowanie dwutlenku węgla w głębokich formacjach geologicznych, takich jak wyeksploatowane złoża ropy i gazu, wyeksploatowane pokłady węgla czy solanki. Proces polegający na magazynowaniu dwutlenku węgla w odpowiednich tworach geologicznych nazywamy sekwestracją geologiczną. Koncepcja podziemnego składowania zakłada magazynowanie dwutlenku węgla w głęboko zalegających i przepuszczalnych skalach pokrytych warstwami nieprzepuszczalnymi [12].

Możliwość geologicznego składowania dwutlenku węgla determinuje kilka kryteriów [13]. Okres składowania powinien wynosić kilkaset lub więcej lat, a koszty składowania, łącznie z kosztami transportu ze źródeł do miejsca składowania, powinny być zminimalizowane. Należy także wyeliminować ryzyko wypadku i zminimalizować negatywne oddziaływanie na środowisko. Oszacowano, że dostępna pojemność miejsc składowania dwutlenku węgla jest następująca:

- | | |
|---|--------------|
| • Oceany/morza | > 106 GtC |
| • Kawerny solne | 100–1000 GtC |
| • Wyeksploatowane zbiorniki gazu | > 140 GtC |
| • Wyeksploatowane zbiorniki ropy | > 40 GtC |
| • Pokłady węgla | 10–100 GtC |
| • Zatlaczanie z jednoczesnym odzyskiem ropy | 65 GtC. |

Szacuje się, że światowa emisja dwutlenku węgla wynosi ok. 25 Gt rocznie. Możliwości geologicznego składowania dwutlenku węgla są więc wielokrotnie większe, co umożliwi składowanie antropogenicznego dwutlenku węgla przez wiele lat [13]. Koszty składowania zależą od typu zbiornika geologicznego, do którego zatlacza się dwutlenek węgla. W kawernach solnych i wyeksploatowanych pokładach ropy i gazu, koszty te wynoszą od 10 do 20 EUR za 1 t CO_2 . Nie bez znaczenia są także koszty transportu dwutlenku węgla do miejsca składowania. Koszty te wynoszą od 1 do 4 EUR za 1 t CO_2 .

Koncepcja zeroemisyjnej poligeneracyjnej elektrowni węglowej

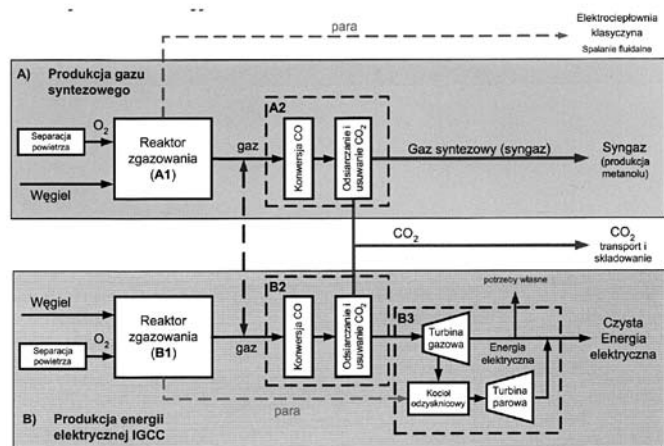
Koncepcja zeroemisyjnej poligeneracyjnej elektrowni węglowej obejmuje wytwarzanie gazu syntezowego (wodoru), który następnie wykorzystywany jest jako paliwo dla wytwarzania energii elektrycznej i jako surowiec do wytwarzania metanolu (Rys. 5).

Koncepcja opracowana przez Południowy Koncern Energetyczny i ZAK SA w Kędzierzynie-Koźlu opiera się na procesie zgazowa-

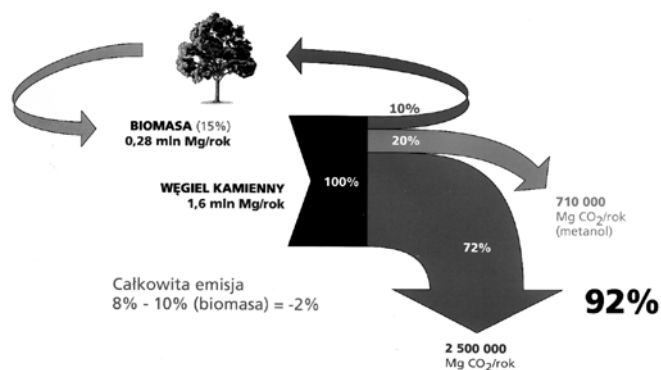
nia węgla w tlenie, w dwóch ciągach produkcyjnych. W pierwszym ciągu produkcyjnym wytwarzany jest gaz syntezowy, który może być wykorzystywany do syntezy metanolu, amoniaku lub alkoholi Oxo. Produktem drugiego ciągu technologicznego jest czysta energia elektryczna wytwarzana w procesie spalania w turbinach zasilanych wodorem.

Poligeneracyjny układ zapewnia sprawność energetyczną na poziomie 60%. Pozostałe 40% energii stanowią straty w skraplaczu.

Wg opracowanej koncepcji węgiel zawarty w paliwie podanym zgazowaniu w 20% jest wykorzystywany w postaci dwutlenku węgla do syntezy metanolu, natomiast 2,5 mln Mg CO₂ będzie podawana procesowi sekwestracji i podziemnego magazynowania (Rys. 6).



Rys. 5. Elektrownia poligeneracyjna [14]



Rys. 6. Bilans węgla na przykładzie koncepcji elektrowni poligeneracyjnej [14]

Zakłada się że 10% dwutlenku węgla będzie przetwarzania przez rośliny, które następnie będą stanowiły surowiec do procesu zgazowania. Ogólny bilans węgla wynosi minus 2%, co oznacza że proponowane rozwiązanie przyczyni się do redukcji dwutlenku węgla w środowisku.

Podsumowanie

Zeroemisyjne elektrownie węglowe dążą do znacznego ograniczenia emisji dwutlenku węgla przy produkcji energii elektrycznej. Technologie wychwytywania dwutlenku węgla ze spalin oparte są na procesach: adsorpcji, absorpcji, poprzez zastosowanie membran oraz metodą kriogeniczną. Część wydzielonego dwutlenku węgla może być zastosowana jako surowiec chemiczny do wytwarzania gazu syntezowego lub metanolu. Możliwości chemicznego zastosowania CO₂ są jednak ograniczone. Zasadnicza część wydzielone ze spalin dwutlenek węgla, po oczyszczeniu i sprężeniu poddawana jest magazynowaniu w tworach geologicznych.

Korzystnym rozwiązaniem w ograniczaniu emisji CO₂ jest zastosowanie procesów spalania i zgazowania węgla w tlenie. W tym przypadku spaliny nie zawierają azotu, koncentracja CO₂ może wynieść nawet 90%, a w związku z tym procesy wychwytywania dwutlenku węgla są łatwiejsze do zrealizowania.

Literatura

1. Piekacz J.: *Technologia wychwytywania i geologicznego składowania dwutlenku węgla (CCS) sposobem na złagodzenie zmian klimatu*. Raport Polskiej Konfederacji Pracodawców LEWIATAN, 2009, 3–5.
2. *Geologiczny sposób na zmianę klimatu*. Europejska Sieć Dwutlenku Węgla. CO₂ NET, 2005.
3. Ściążko M.: *Technologie wychwytywania dwutlenku węgla*. Technologia wychwytywania i geologicznego składowania dwutlenku węgla (CCS) sposobem na złagodzenie zmian klimatu. Raport Polskiej Konfederacji Pracodawców LEWIATAN, 2009, 11–21.
4. Nowak W.: *Redukcja emisji CO₂ – systemem oczyszczania spalin*. Forum Czystej Energii. POEKO, Poznań, 2008.
5. Więclaw-Solny L., Łabojko G., Babiński P.: *Metody przemysłowego wykorzystania ditlenku węgla – badania nad zastosowaniem CO₂ w procesie otrzymywania gazu syntezowego*. Polityka Energetyczna 2009, 12, Zeszyt 2/2.
6. Uliasz-Bocheńczyk A.: *Wiązanie CO₂ w żużlach hutniczych na drodze minimalnej karbonatyzacji. Część I. Metody wiązania CO₂ na drodze bezpośredniej i pośredniej karbonatyzacji*. Gospodarka surowcami mineralnymi 2008, 24, Zeszyt 1/1, 81–86.
7. Montes-Hernandez G., Perez-Lopes R., Renard F.: *Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash*. Journal of Hazardous Materials 2009, 161, 1347–1354.
8. Mazzoth M.: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide and Storage, part 7. Mineral Carbonation and Industrial uses of Carbon Dioxide*, 2005.
9. Elias-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Mazurkiewicz M., Piotrowski Z.: *Utilization of carbon dioxide in flu ash and water mixture*. Chemical Engineering Research and Design 2006, 84, Issue; A9, 843–846.
10. Rynkowski J.M.: *Reforming metanu ditlenkiem węgla*. Przem. Chem. 2003, 82, 8–9.
11. Tarkowski R.: *Geologiczna sekwestracja CO₂*. Studia, Rozprawy, Monografie 132. Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków, 2005.
12. Herzog H.J., Golob D.: *Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use*. In: Cleveland C.J. (red), *Encyclopedia of Energy*, Elsevier Science Inc., New York, 2004, 277–287.
13. Piekacz J.: *Przyszły perspektywy stosowania technologii CCS*. Raport Polskiej Konfederacji Pracodawców LEWIATAN, 2009, 34.
14. Jaroński K.: *Elektrownie poligeneracyjne innowacyjnym rozwiązaniem na poprawę klimatu*. Europejski Kongres Gospodarczy, Katowice, 15–17.04.2009.

Dr hab. inż. Wilhelm Jan TIC, profesor Politechniki Opolskiej jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (1986). Doktorat uzyskał na Wydziale Chemicznym Politechniki Poznańskiej (2000). Habilitacja na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej (2012).

Obecnie pracuje w Katedrze Inżynierii Środowiska w Zespole Dydaktycznym Gospodarki Odpadami i Technologii Chemicznej. Zainteresowania naukowe: technologia chemiczna, kataliza chemiczna, ochrona środowiska. Jest autorem lub współautorem 5. monografii, 21. rozdziałów do monografii, 62. artykułów w prasie naukowo-technicznej, 12. patentów oraz 73. referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

e-mail: w.tic@po.opole.pl