

METODE SI SISTEME DE REDUCERE A CO₂ DIN GAZE REZIDUALE

Mircea MARINESCU, Alexandru CHISACOF, Sorin DIMITRIU

UNIVERSITATEA POLITEHNICA, Bucuresti

Abstract. It is well known that the principal polluting sectors of the economy are the energy systems, the chemical plants using the fossil fuels and petroleum extraction. The specific technological processes occurring in these sectors release in the environment the waste fluids containing the important fraction of pollutant components: water vapour, CO₂, SO₂, etc. This paper analyses the ways for an adequate energy recovery system with capture of pollutant components, especially carbon dioxide and water vapour. Two variants of catalytic combustion of gaseous mixture, poor in hydrocarbons, combined with power generation and carbon dioxide capture are discussed. Also, the paper presents an advanced heat recovery compression – condensing system in which the carbon dioxide is separated by its absorption in the water condensed from waste gas.

INTRODUCERE

În prezent, o pondere foarte ridicată în balanța de energie primară o au combustibili fosili cu procent ridicat de carbon. Alături de hidrogen, carbonul reprezintă principalul component cu conținut de energie din combustibili fosili. În urma reacțiilor de combustie și a conversiei de energie prin varii sisteme, sunt evacuate în atmosferă gaze reziduale cu conținut important de dioxid de carbon, în special ca pondere masică. Efectul cumulativ al prezenței dioxidului de carbon în atmosferă a condus în ultimul deceniu la sporirea accentuată a încălzirii globale, încălzire datorată în special efectului de seră. Pe de altă parte, într-o serie de tehnologii din industria chimică și alimentară este nevoie de dioxid de carbon de puritate foarte ridicată (chiar peste 98% în industria alimentară), ceea ce este realizabil în reactoare speciale cu mare consum energetic, consum ce implică o producere suplimentară de CO₂.

Încălzirea continuă a mediului, cu tot cortegiul de efecte negative, a impus comunității mondiale să adopte măsuri drastice pentru limitarea daunelor, apelând la acte politice ce ar trebui să aibă caracter obligatoriu pentru toate statele. Astfel, în decembrie 1997 prin Protocolul de la Kyoto, comunitatea internațională se angaja să lupte pentru reducerea emisiilor cu efect de seră. Pentru țările industrializate reducerea acestor emisii ar trebui să fie de 5,2% în perioada 2008-2012, iar pentru Europa de 8% (anul de referință s-a considerat 1990 [1], [2]). Protocolul de la Kyoto arată că dintre gazele cu efect de seră, CO₂ cu 65% pondere are de departe cea mai mare contribuție. Pentru reducerea emisiilor de dioxid de carbon trebuie adoptate procedee tehnologice și măsuri tehnice dintre care se pot menționa :

- reducerea necesarului de energie pe baza reducerii pierderilor de energie electrică sau termică (exemplu: sisteme de transport a energiei electrice

la tensiuni optime prin cabluri speciale; utilizarea de izolații termice eficiente în instalațiile tehnologice și la clădiri);

- îmbunătățirea randamentelor de conversie energetică a sistemelor de producție, centrale electrice, motoarelor cu ardere internă, turbinelor cu gaze, precum și a aparatelor casnice. Principalii constructori de automobile s-au angajat să diminueze până în 2008 emisia de bioxid de carbon sub 140g/km, deci o reducere cu 25% față de anul 1995 [1]. Dintre noile tehnologii de conversie este de menționat utilizarea hidrogenului la pila de combustie, al cărui randament de conversie în energie electrică ar atinge 50% [3];
- utilizarea hidrocarburilor gazoase metan-eten, ce au conținut masic mai redus de carbon decât cărbunele. Astfel prin utilizarea gazului natural, pentru aceeași unitate de energie produsă, emisia de CO₂ s-ar reduce cu cca 60% față de cazul utilizării cărbunelui [2];
- creșterea ponderii energiei nucleare și a energiilor renuvelabile. În acest sens există recomandări ale Comunității Europene ca ponderea energiei electrice produsă pe baza de energii renuvelabile să atingă 20% ;
- reducerea emisiilor de dioxid de carbon prin captarea lor parțială, sau totală [2], [4].

Această ultimă modalitate de reducere a CO₂ prin separarea sa din gazele de ardere se poate aplica instalațiilor fixe de mare putere. În prezent captarea CO₂ de la surse mobile și fixe de mică putere este problematică, extrem de costisitoare, iar rețeaua de colectare și stocare nu este nici măcar în fază incipientă.

REDUCEREA CO₂ DIN GAZELE DE ARDERE

În România există importante surse de gaze cu conținut ridicat de CO₂, gaze exploataibile, și care provin de la extracția de petrol. Aceste gaze se ard atât în scop energetic cât și pentru prevenirea unor accidente la sursă. Cu toate că procesul de ardere catalitică cu oxigen

apare ca oportun în scopul unei recuperări integrale a CO₂, costurile de investiție, exploatare și consumul energetic de fabricare al oxigenului sunt actualmente nejustificate de mari [5].

Procesul de ardere catalitică cu aer în loc de oxigen, elimină în mare măsură aceste inconveniente. Schema de principiu a procesului tehnologic este prezentată în figura 1. Pe această schemă au fost efectuate calcule energetice preliminare [5], pentru o instalație experimentală alimentată cu un debit de 1 m_N³/s gaze având un conținut de 50 % CO₂ și 50 % CH₄. Instalația a fost concepută pentru a produce abur supraîncălzit la presiunea de 50 bar și temperatură de 450 °C, fluxul termic generat fiind de 4 275 kW.

Conform studiilor efectuate [6], temperatura de amorsare a reacției de ardere catalitică este cuprinsă în intervalul 460-520 °C, iar temperatura de conversie totală a hidrocarburilor este în intervalul 560 - 700 °C. Arderea catalitică cu aer implică o concepție specială a zonei reci, în vederea separării dioxidului de carbon de azot și lichefierea sa pentru injectie în zăcământ. Principalul consumator de putere este compresorul de aer cca 11000 kW. Pentru arderea stoechiometrică este necesar un debit de aer de 4,75 m_N³/s la presiunea de 6 bar. Prin ardere rezultă un debit de gaze de 5,75 m_N³/s, din care 3,75 m_N³/s sunt azot. După condensarea vaporilor de apă, debitul de gaze este de 4,75 m_N³/s, compozitia sa fiind de 21 % dioxid de carbon și 79 % azot. Dintre posibilitățile de separare a dioxidului de carbon de azot se vor prezenta următoarele:

- prin răcire și condensare parțială;
- prin absorbția dioxidului de carbon în monoetanolamină (MEA);
- prin absorbția parțială în apă.

Schema tehnologică cu răcire și condensare parțială este dată în figura 1. Separarea gazelor în acest mod implică însă, datorită conținutului de dioxid de carbon, o temperatură de separare foarte scăzută, de la -50 la

-55 °C și nu poate fi realizată decât la presiuni deosebit de mari. Studiile efectuate asupra procesului de separare [5], au arătat că la conținutul mare de azot din gaze, de 79 %, prin procesul de separare prin distilare fracționată la temperatura de -50 °C și presiunea totală de 70 bar, se obțin compozitii de 4,14 % CO₂ lichid, restul fiind CO₂ gazos. Pentru a obține o fracție lichidă de CO₂ de peste 90 % la temperatura de -50 °C, este necesară o presiune a amestecului de peste 300 bar, caz în care bioxidul de carbon ar avea presiunea parțială de 65 bar și deci poate凝ensa la temperatura de 25 °C. Aducerea gazelor la această presiune necesită o putere de cca 2500 kW pentru compresoare, la care se mai adaugă cca 400 kW pentru mașina frigorifică. Rezultă un consum total de putere de cca 4 200 kW (inclusiv pompele), adică 68 % din puterea totală produsă de turbină.

Schema de separare cu absorbție în MEA, prezentată în figura 2, are avantajul că poate funcționa la presiuni joase. Azotul rezultat este evacuat, iar CO₂ este lichefiat și introdus în zăcământ. Puterea necesară compresorului de este de cca. 400 kW. Rezultă un consum total de putere de cca 1 700 kW, adică 25 % din puterea produsă de turbină.

Absorbția parțială a gazelor în apă reprezintă o alternativă de diminuare a CO₂ din gazele de ardere. Schema instalației este prezentată în figura 3. Gazele de ardere provenite de la o instalație clasica sunt răcite în racitorul de gaze RG, din care se extrage căldura gazelor până în vecinătatea punctului de rouă. Apoi gazele sunt comprimate în compresor până la cca 5 bar. După compresie, gazele sunt conduse la condensatorul Cd în care se realizează o condensare avansată a vaporilor de apă, la o temperatură suficient de ridicată pentru a se face o recuperare de căldură utilizabilă. La presiune ridicată amestecul bifazic este introdus în separatorul de picături de lichid SL unde are loc condesarea prin contact direct a vaporilor cu apa rece injectată [7].

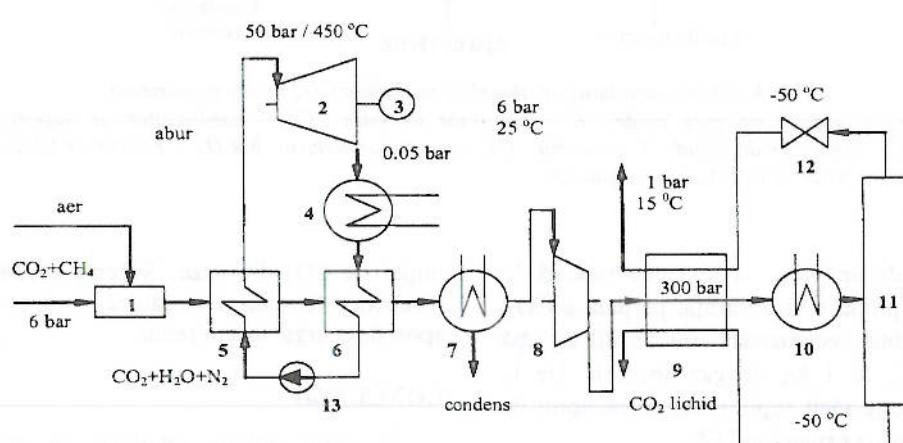


Fig. 1. Schema tehnologică de principiu în cazul arderii cu aer:

1 – arzător catalitic; 2 – turbină; 3 – generator; 4 – condensator; 5 – generator de vaporii; 6 – preîncălzitor; 7 – răcitor; 8 – compresor multietajat; 9 – schimbător de căldură; 10 – mașină frigorifică; 11 – coloană de separare; 12 – ventil de laminare; 13 – pompă.

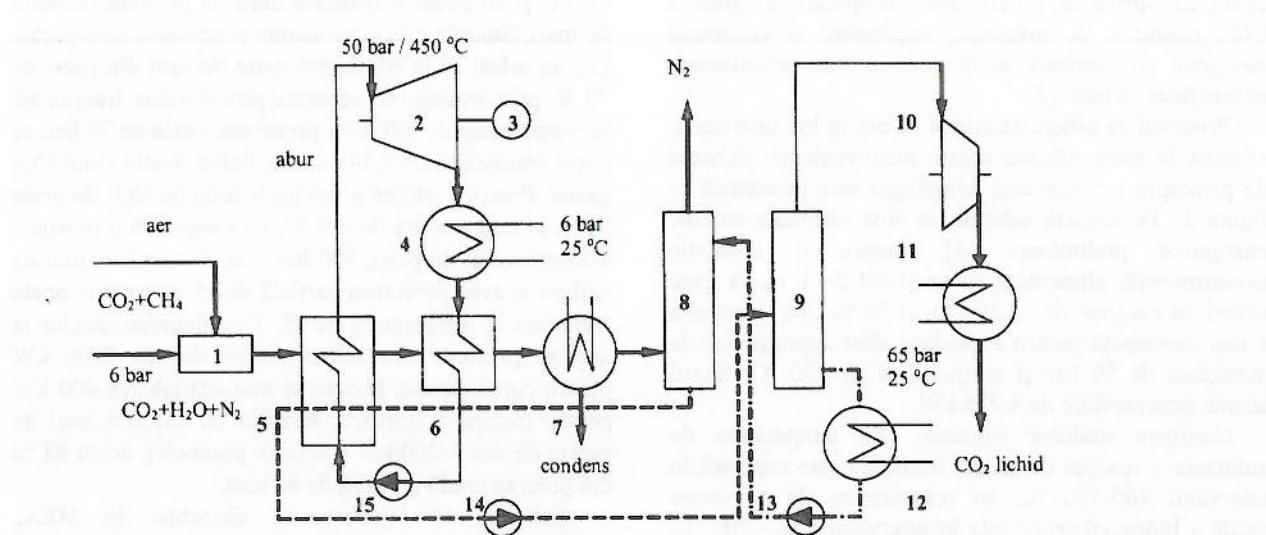


Fig. 2. Schema tehnologică de principiu în cazul separării prin absorbcie în MEA:
1 – arzător catalitic; 2 – turbină; 3 – generator; 4 – condensator; 5 – generator de vapori;
6 – preîncălzitor; 7 – răcitor; 8 – coloană de absorbcie; 9 – coloană de desorbcie; 10 – compresor de CO₂; 11 – condensator de CO₂; 12 – răcitor; 13, 14 – pompe de circulație.

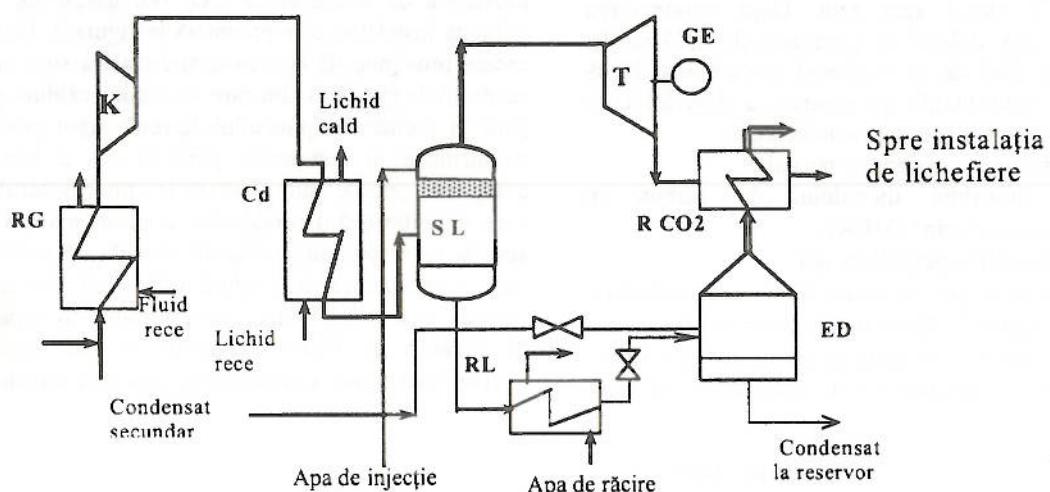


Fig. 3. Schema instalației de absorbcie parțială a CO₂ în apă presurizată:
RG – răcitor de gaze calde; K – compresor de gaze; Cd – condensator de vapori;
SL – separator de lichid; T – turbină; GE – generator electric; R CO₂ – răcitor de CO₂;
RL – răcitor de lichid; ED – expandor.

Datorită injectiei de apă rece la presiune ridicată în separatorul SL se produce și absorbcia parțială a CO₂. Raportul de absorbcie recomandat este de 80 kg apă rece, de cca 10°C, la 1 kg de gaz absorbit. De la separator lichidul este răcit suplimentar în răcitorul de lichid RL și transmis la expandorul ED.

Datorită reducerii presiunii, în expandor are loc desorbția CO₂. Gazul carbonic este răcit ulterior de răcitorul R CO₂ cu gazul destins în turbină, care are temperaturi de -40...50°C. Apoi CO₂ este condus la instalația de lichefiere. Reducerea de CO₂ din gazele de ardere se estimează la 4-7%, funcție de conținutul

initial de CO₂ din gaze. Schema prezintă sisteme de recuperare termice și mecanice, ceea ce conduce la un aport de energie extern redus.

CONCLUZII

În cazul arderii catalitice cu aer, în vederea recuperării energetice din gazele cu conținut bogat de hidrocarburi, 40...60 %, debitele de azot introduse cu aerul sunt mari, concentrația de bioxid de carbon este mică, cca 20 % și ca urmare, separarea prin condensare parțială este foarte dificilă, datorită temperaturilor foarte scăzute și a presiunilor ridicate din instalație.

La separarea prin absorbție în MEA, randamentul recuperării este de 75 %, superior celui corespunzător arderei cu aer, dar investiția suplimentară necesară în zona rece, coloanele de absorbție/desorbție, pompele de circulație și schimbătoarele termice este ridicată.

Separarea parțială prin sistemul compresie - condensare - absorbție/desorbție în apă a CO₂, realizează o reducere limitată a gazului carbonic din gazele reziduale.

BIBLIOGRAFIE

- [1] FEUGIER, A.M., *Une réponse à l'effet de serre: la séquestration du CO₂*, Energie et Matières Premières, N : 20, Institut Français du Pétrole, 2002.
- [2] AUDUS, H. *Leading Options for the capture of CO₂ at Power Stations*, Proc. Of 5th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control, Cairns Australia, 2000.
- [3] MC ALISTER, R., *Innovations that Facilitate the Sustainable Prosperity Revolution*, 3th Int. Conf. Sustainable Energy Technologies, 28-30 June Nottingham, U. K, 2004.
- [4] JAUD, P., *Is carbon dioxide capture from power stations and ocean or underground storage a necessity?*, Epure, ed EdF, 64, (1999) , pp. 24-32.
- [5] POPP V.V., MARINESCU M., CIOVÂRNACHE V., *Procedeu și instalație pentru recuperarea energiei din zăcămintele de bioxid de carbon*, brevet inv. OSIM/1993.
- [6] MARINESCU M., *Parametrii termodinamici optimi pentru separatoarele și răcitoarele din instalațiile existente și proiectarea tehnologică a ariei reci din instalația de purificare*. Rap.cerc. 22-97-1/1997, UPB.
- [7] CHISACOF A. *Waste Heat Co-generation from Technological Plant by Compression Expansion Processes*, Proceedings ESDA 2002 ASME International, Istanbul, July 2002, paper AES-022.

SEMINAR DE TERMODINAMICA, FIZICĂ STATISTICĂ ȘI APLICAȚII

Organizat de Societatea Română a Termotehnicienilor.

Lista lucrărilor care s-au ținut în perioada ianuarie-decembrie 2004,
Universitatea POLITEHNICA din București, Facultatea de Inginerie Mecanică, Catedra de Termotehnica, Masini Termice si Frigorifice, sala CG125

Joi 22 ianuarie 2004 orele 14.00

Prof. Constantin Neaga (Universitatea Politehnica din București)
Modele fizice și matematice privind arderea combustibilului solid pulverizat în strat fluidizat circulant

Joi 19 februarie 2004 orele 14.00

Dr. Elena Vasilescu (Universitatea Politehnica din București)
Optimizarea termodinamică a sistemelor frigorifice triterme și cvadrilaterme

Joi 25 martie 2004 orele 14.00

Drd. Ion Bolma (Ecotech-Proiect - București)
Regimul termo-hidrodinamic al sistemului vaporizator al unui generator de abur

Marti 27 aprilie 2004 orele 14.00

Dr. Robert Gavriliuc (Universitatea Tehnică de Construcții din București)
Metode experimentale pentru determinarea proprietăților fizice ale agenților termodinamici

Joi 24 iunie 2004 orele 14.00

Dr. Dorin Marinescu (Institutul de Statistică Matematică și Matematică Aplicată al Academiei Romane, București)
Modele Boltzmann neliniare în teoria cinetică

Joi 28 octombrie 2004 orele 14.00

Prof. George Ionescu (Universitatea Politehnica din București)
Ecuații de propagare de primul și al doilea ordin. Aplicații în termodinamică și electricitate

Joi 25 noiembrie 2004 orele 14.00

Prof. Constantin Udriște (Universitatea Politehnica din București)
Termodinamica geometrică

Joi 9 decembrie 2004 orele 14.00

Drd. Camelia Petre (Universitatea Politehnica din București)
Model general de studiu și optimizare a mașinilor termice diterme

Alte informații privind desfășurarea seminarului pot fi găsite pe pagina de Web a Catedrei de Termotehnică (www.termo.pub.ro) sau pot fi obținute la adresa de email: badescu@theta.termo.pub.ro (Dr. Viorel Bădescu).