



Energetyka

Prof. dr hab. inż. Maciej Chorowski
Dr inż. Agnieszka Piotrowska

Chłodnictwo & Kriogenika

Wykład 12 – Rozdział mieszanin gazowych, rozdział powietrza, wytwarzanie tlenu na potrzeby energetyki



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Politechnika Wrocławska

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



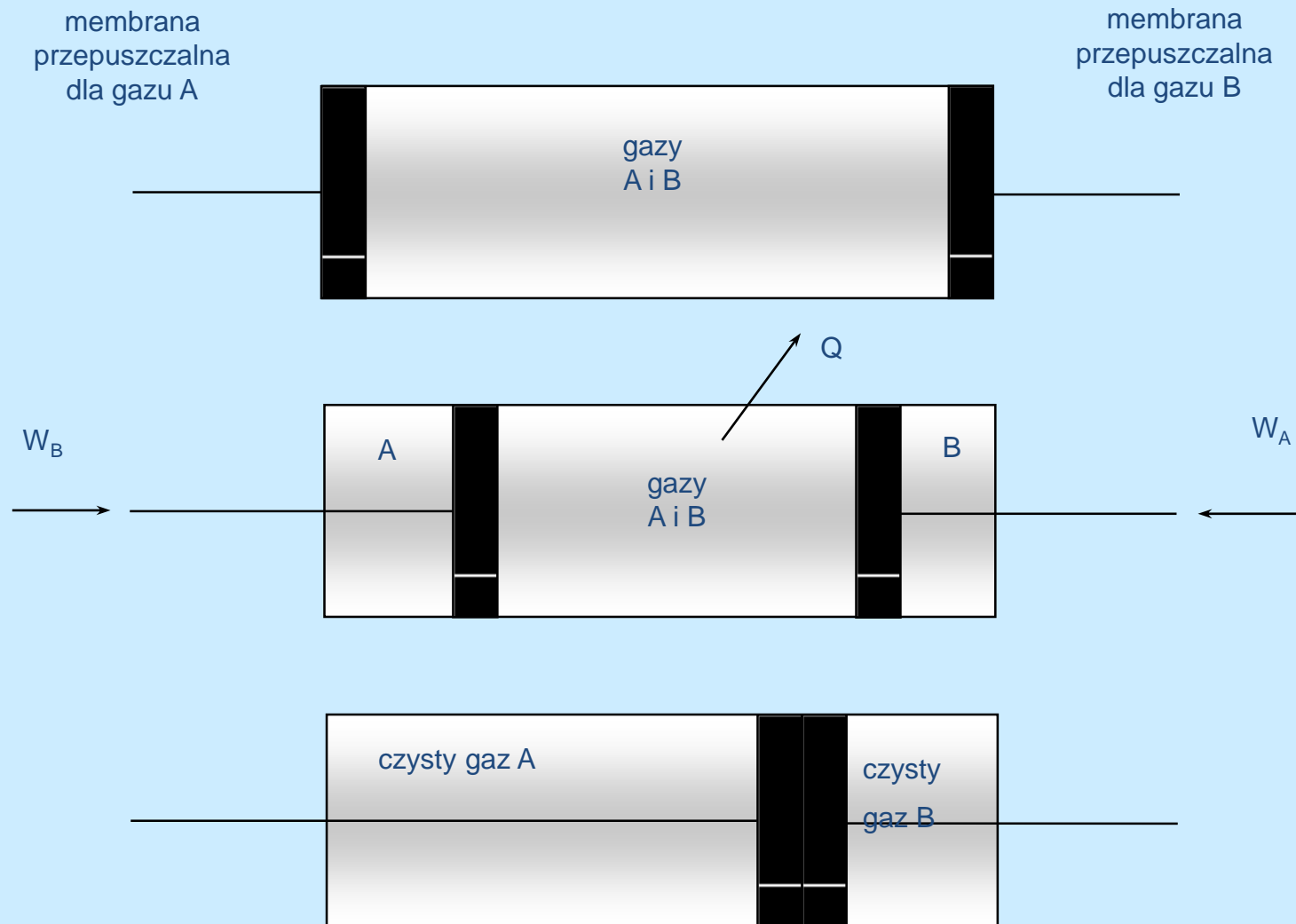


Treść wykładu

1. Termodynamiczne podstawy rozdziału mieszanin gazowych
2. Pojedyncza kolumna Lindego
3. Podwójna kolumna Lindego
4. Kolumna Lindego z kolumną argonową
5. Aspekty technologiczne instalacji rozdziału powietrza
6. Wytwarzanie tlenu na potrzeby energetyki
7. Przegląd i kategoryzacja metod rozdziału powietrza.



Minimalna praca rozdziatu mieszaniny gazów





Minimalna praca rozdziału mieszaniny gazów

Praca minimalna niezbędna do rozdzielenia n moli mieszaniny gazów równa jest sumie prac sprężania izotermicznego każdego składnika od jego ciśnienia cząstkowego do ciśnienia mieszaniny.

$$W_A = -\int_{(1-x)P}^P p dv = -\left| \frac{P}{(1-x)P} -nRT \ln p = -nRT \ln(1-x) \right.$$

$$W_B = -\int_{xP}^P p dv = -\left| \frac{P}{xP} -nRT \ln p = -nRT \ln x \right.$$

W przypadku ogólnym rozdziału 1 mola mieszaniny n składników

$$W = RT \cdot \sum_{i=1}^n \ln \frac{1}{x_n} = RT \left(\ln \frac{1}{x_1} + \ln \frac{1}{x_2} + \dots + \ln \frac{1}{x_n} \right)$$



Skład powietrza

Składnik	Udział objętościowy w %	Udział masowy w %
Tlen	20,93	23,1
Azot	78,03	75,6
Dwutlenek węgla	0,03	0,046
Argon	0,932	1,2862
Wodór	$5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Neon	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Hel	$5 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Krypton	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Ksenon	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Radon	$6 \cdot 10^{-18}$	-



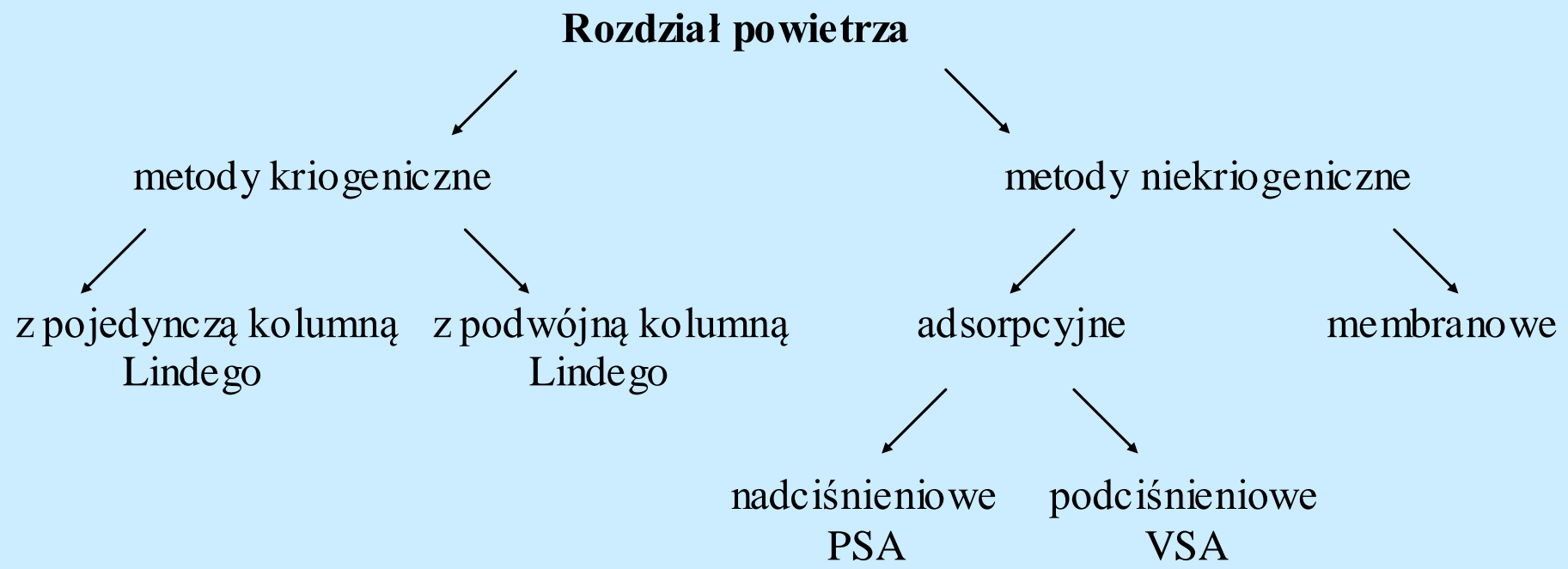
Minimalna praca rozdziału powietrza

Praca minimalna niezbędna do rozdzielenia n moli mieszaniny gazów równa jest sumie prac sprężania izotermicznego każdego składnika od jego ciśnienia cząstkowego do ciśnienia mieszaniny.

Gaz	Udział molowy %	Praca na jednostkę masy [kJ/kg]
Azot	78,08	60
Tlen	20,95	191
Argon	0,93	354
Wodór	5×10^{-5}	7 485
Hel	5×10^{-4}	14 220

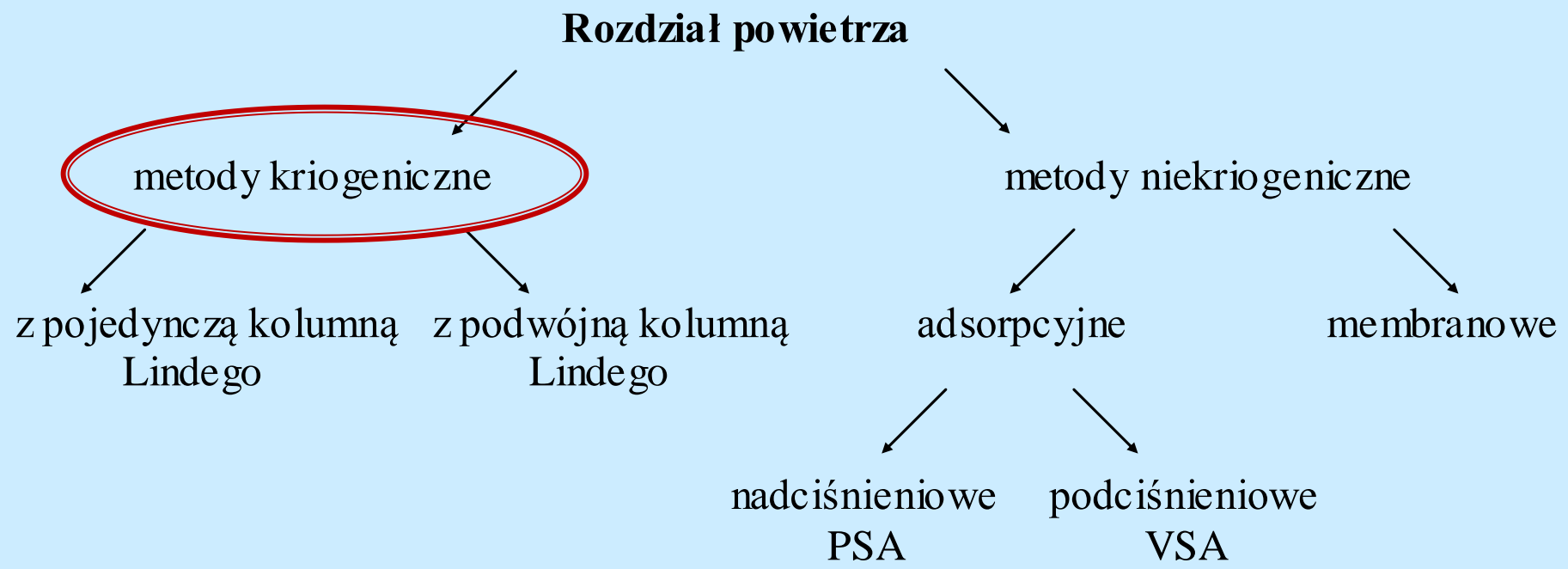


Stosowane metody rozdziału powietrza





Stosowane metody rozdziału powietrza





Skroplenie gazów – Kraków 1883



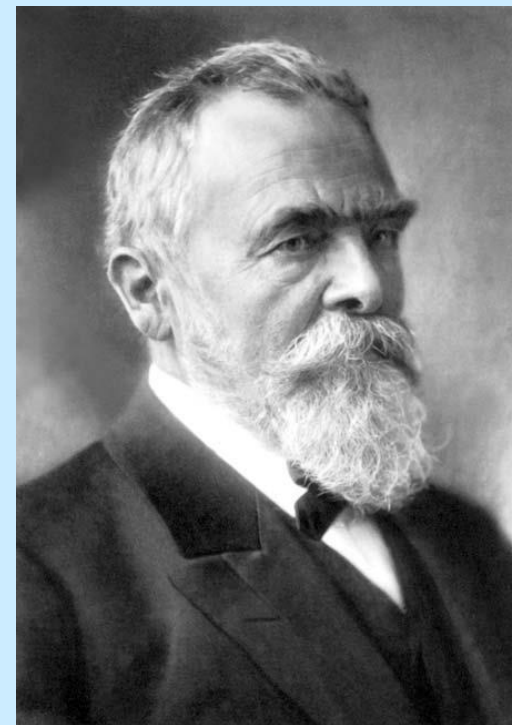
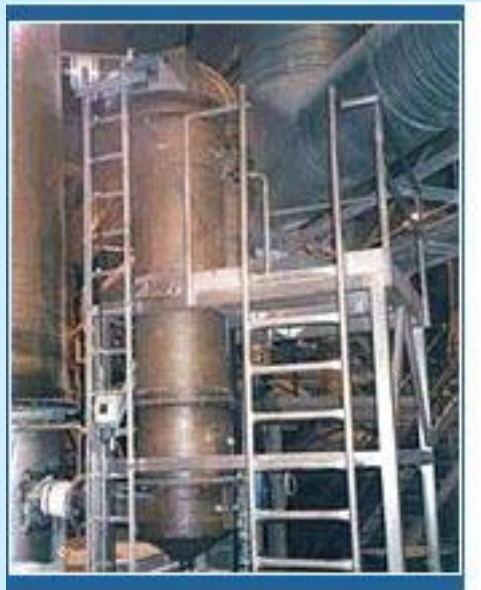
1883 Karol Olszewski i Zygmunt Wróblewski
skraplają powietrze: tlen i azot



Prekursorzy przemysłu gazów technicznych z rozdziału powietrza



**Georges Claude –
współzałożyciel L’Air Liquide
w roku 1902**



**Carl von Linde –
założyciel Linde AG w
roku 1895**



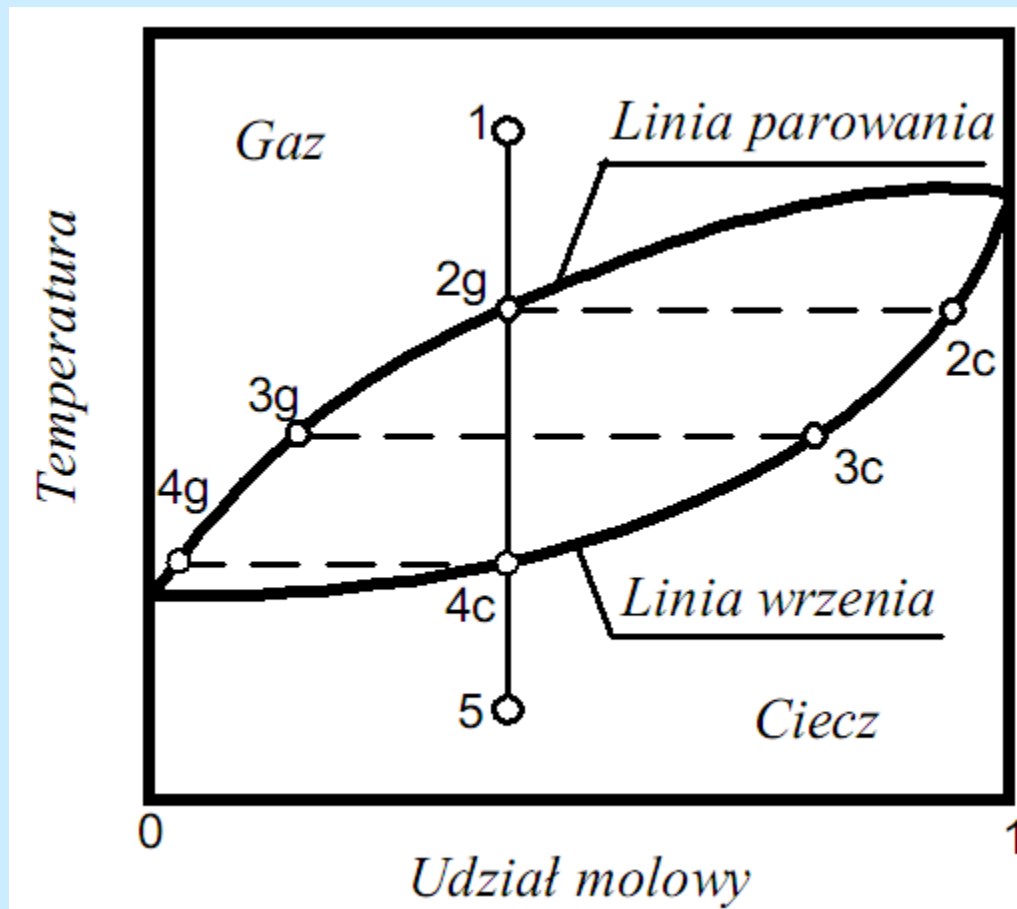
Równowaga fazowa mieszaniny binarnej

Reguła faz Gibbsa: $p = s - f + 2$

p – ilość stopni swobody układu
(ilość niezależnych parametrów termodynamicznych)

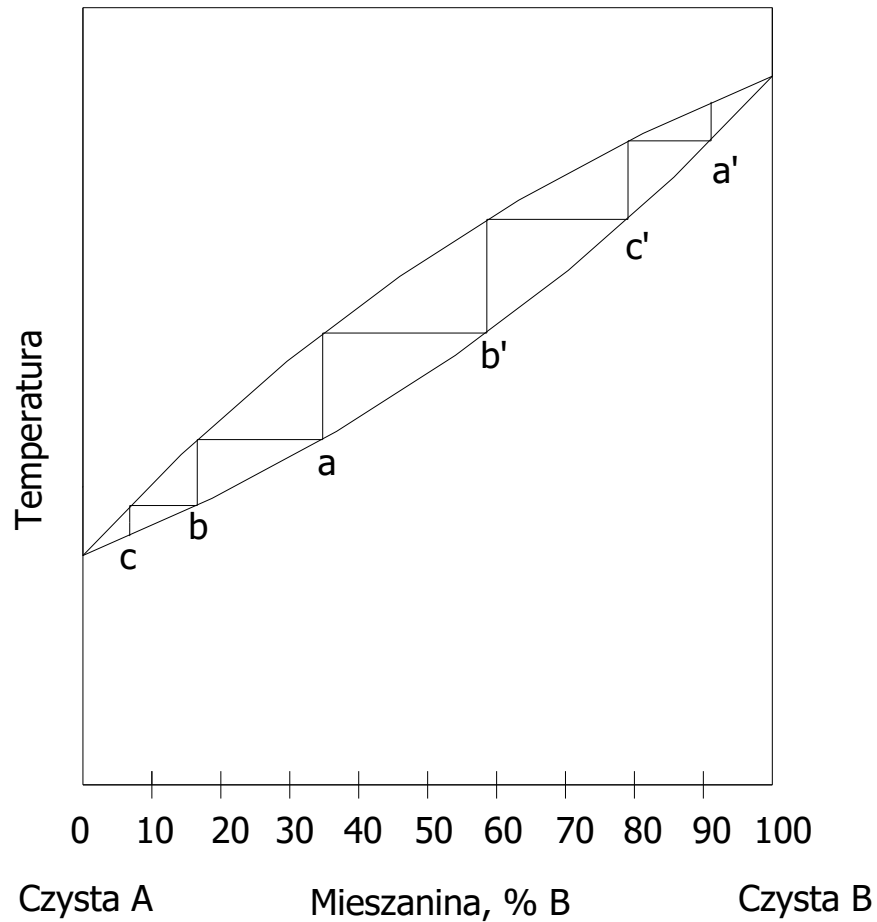
s – ilość składników

f – ilość faz



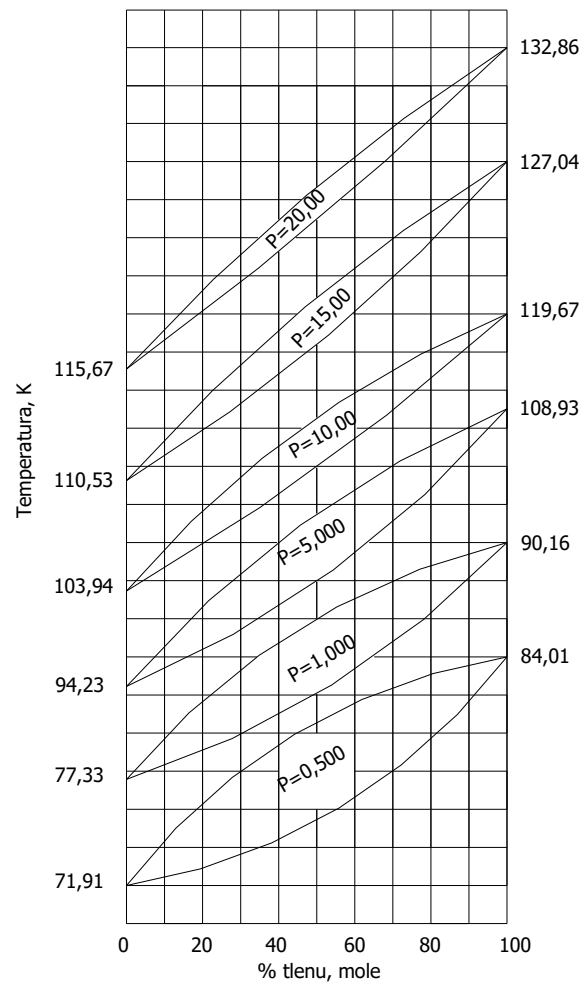


Równowaga fazowa dwuskładnikowej mieszaniny gazów (np. N₂ – O₂)



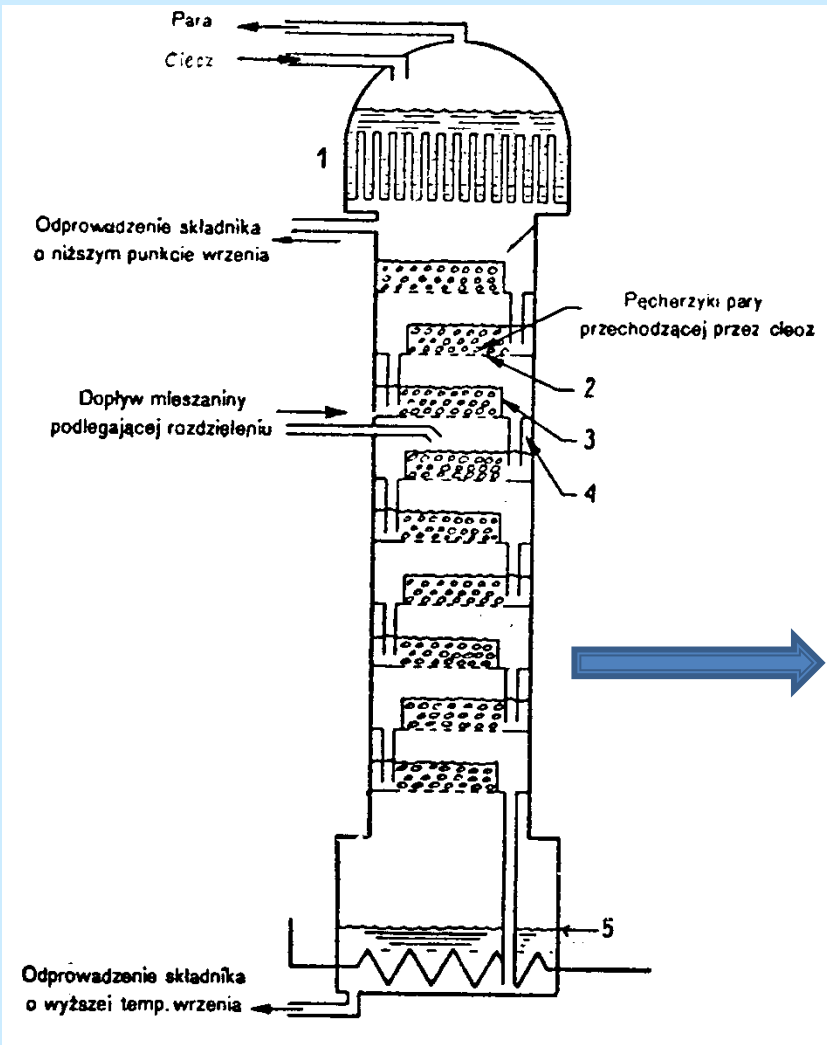


Równowaga N₂-O₂

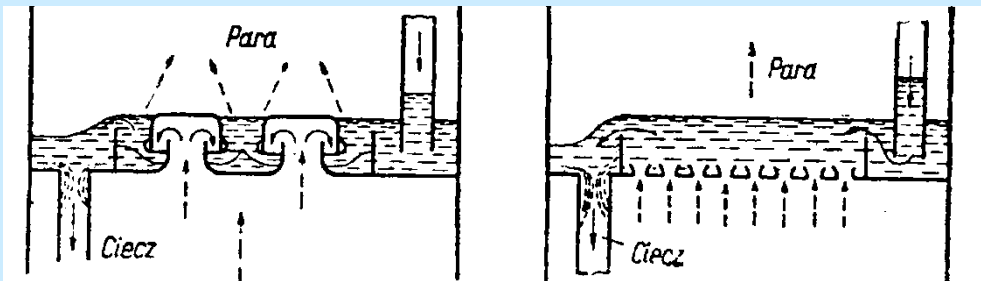




Kolumna rektyfikacyjna

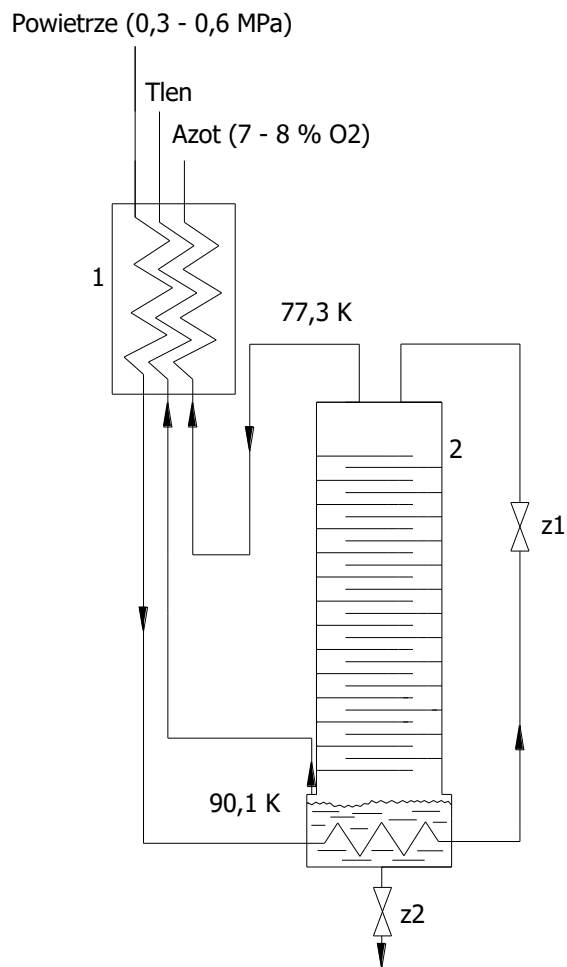


Schemat półki kolumny rektyfikacyjnej



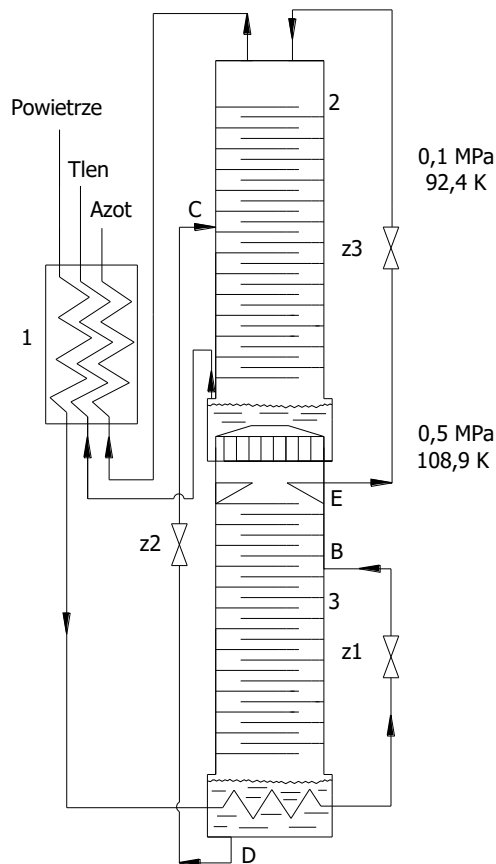


Pojedyncza kolumna Lindego



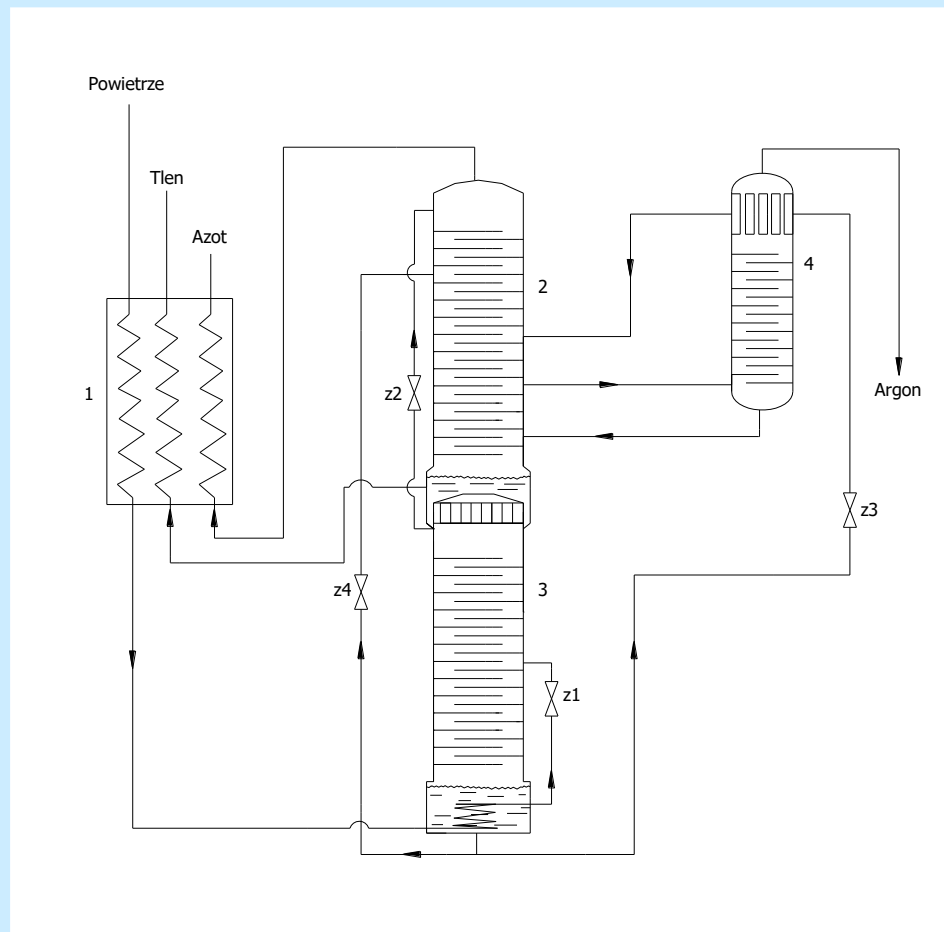


Podwójna kolumna Lindego





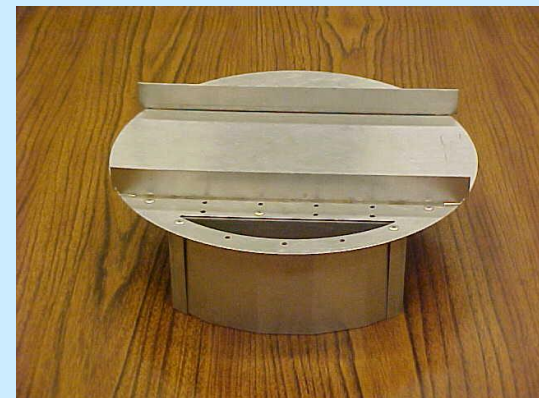
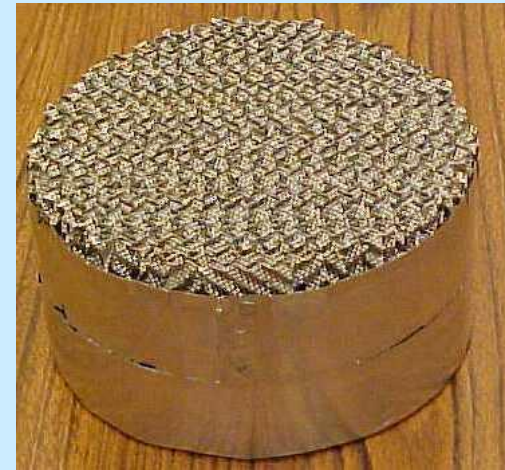
Podwójna kolumna Lindego z kolumną argonową





Postęp w technologii kolumn rektyfikacyjnych

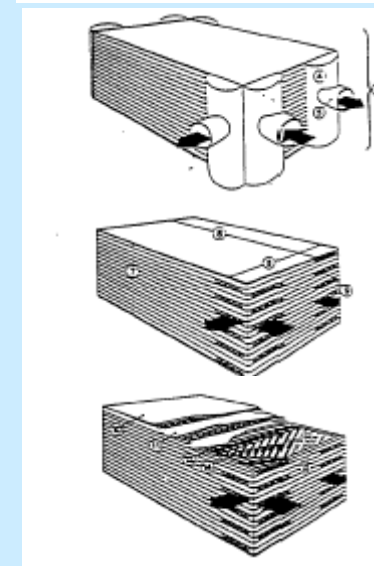
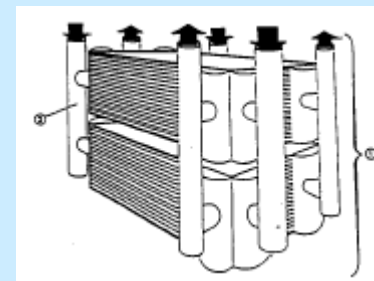
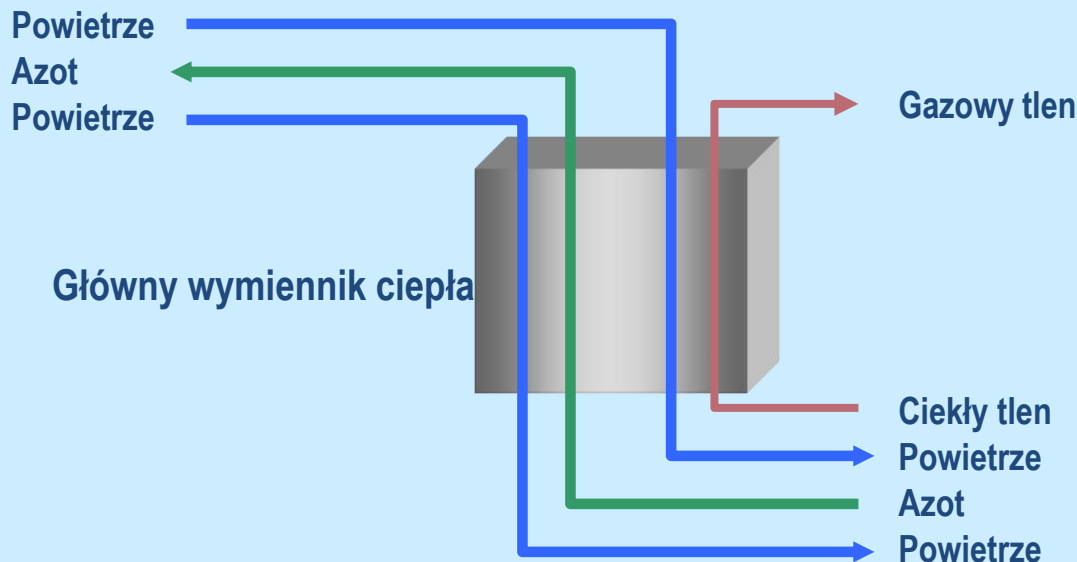
- Struktura wypełnienia
 - Niższe starty ciśnienia – oszczędności do 10% mocy kompresorów
 - Wyższa wydajność
 - Niższe kolumny, przy ilości półek teoretycznych ok. 200





Rozwój kriogenicznych wymienników ciepła

- Zgrzewane aluminiowy płytowe wymienniki ciepła
- Rekuperacja zimna poprzez schładzanie powietrza
- Zakres pracy od temperatury otoczenia do temperatur kriogenicznych





Metody kriogeniczne – zalety i problemy

- Największe wydajności - efekt skali (sprawność termodynamiczna rośnie z wydajnością)
- Najwyższa jakość produktu - czystość
- Postęp technologiczny w wytwarzaniu podzespołów, modularyzacja
- Bezpieczeństwo



Produkcja – uwzględnia specyfikę zastosowań, modularyzacja

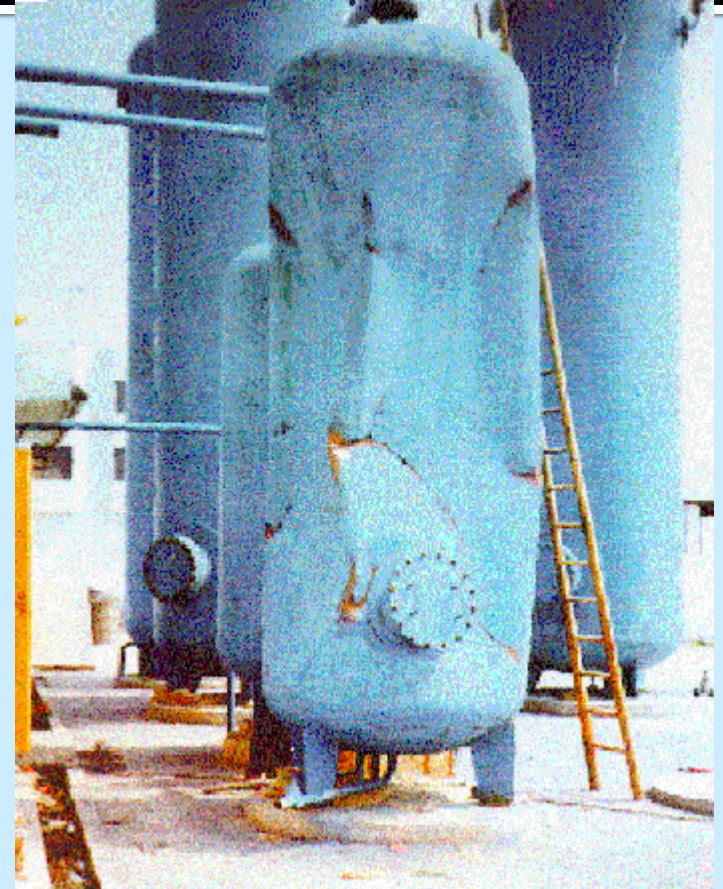
Budowa kolumn destylacyjnych



Budowa „cold boxów” Montaż i izolacja kolumn

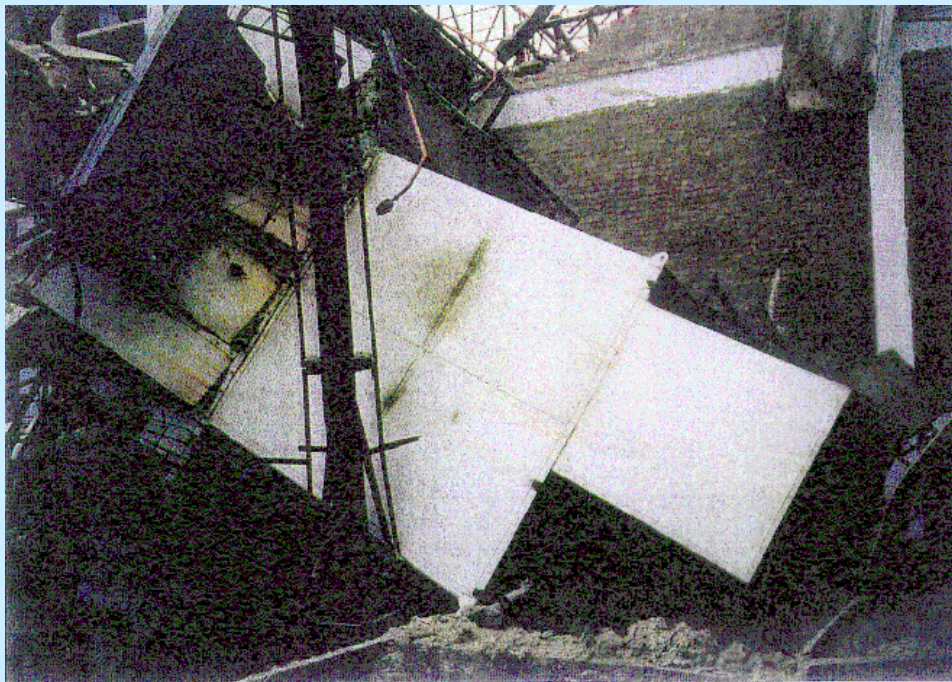


Bezpieczeństwo eksploatacji kriogenicznych instalacji





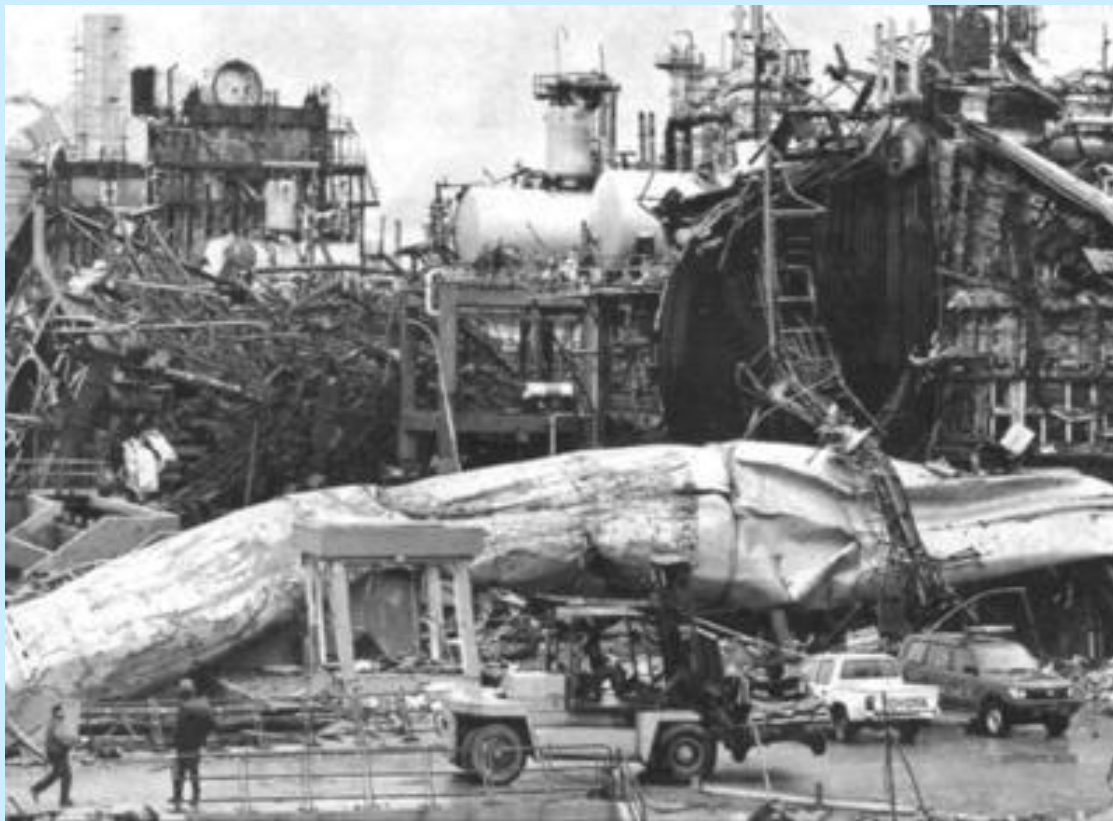
Bezpieczeństwo eksploatacji kriogenicznych instalacji



1. Zanieczyszczenie powietrza na wlocie do instalacji węglowodorami
2. Kruchość materiałów
3. Wzrost ciśnienia spowodowany dopływami ciepła
4. Kondensacja tlenu na przewodach z ciekłym azotem
5. Brak tlenu w atmosferze po uwolnieniu ciekłego azotu
6. Nadmiar tlenu
7. Inne



Bezpieczeństwo eksploatacji kriogenicznych instalacji - Skikda Algeria – January 19, 2004 (Liquid Metal Embrittlement, LNG Plant, 27 killed 72 injured, USD 30,000,000)

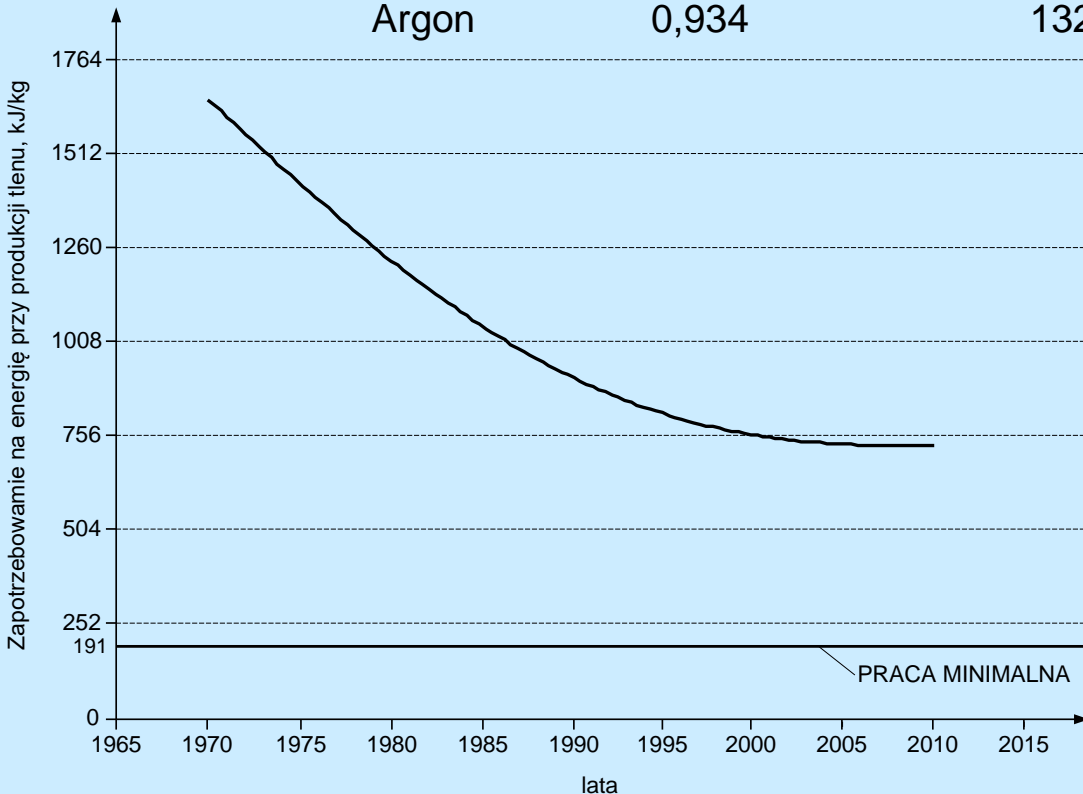


„A report noted that the explosion was the consequence of a catastrophic failure in one of the cold boxes of Unit 40, which led to a vapour cloud explosion of either LNG or refrigerant. The most probable source of ignition was the boiler at the north end of Unit 40. The report concluded that the escaped gas was from the cryogenic heat exchanger. ([Source](#), [Location](#))”



Prace minimalne wydzielenia składników powietrza

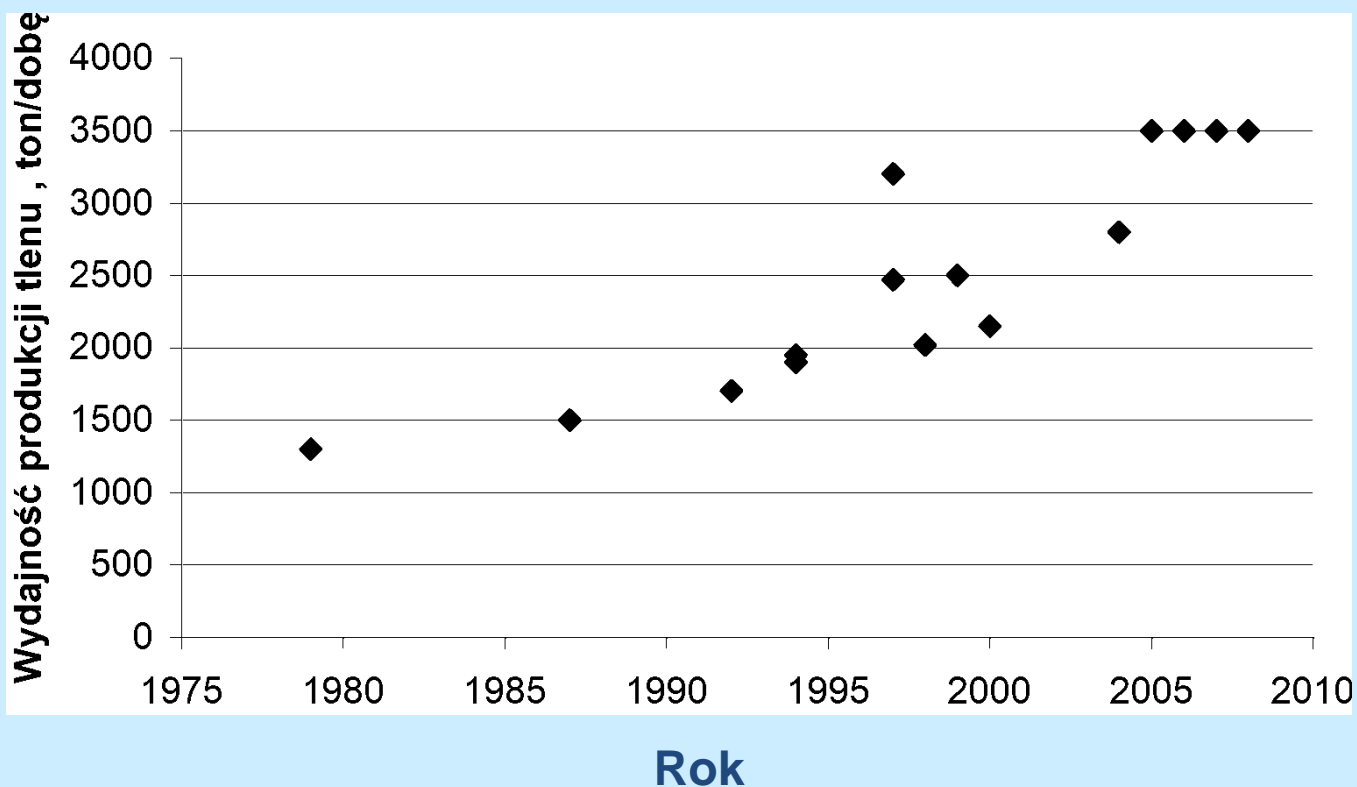
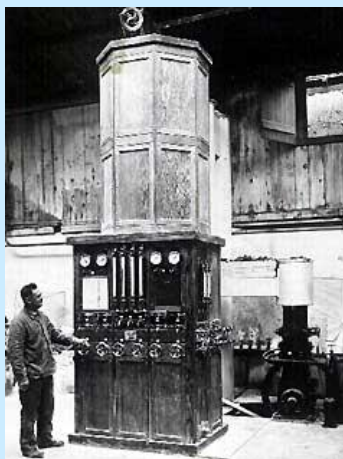
Gaz	Udział molowy %	Praca na jednostkę mieszaniny [kJ/kmol]	Praca na jednostkę gazu [kJ/kg]
Azot	78,084	1311,6	60,0
Tlen	20,946	1280,2	191,0
Argon	0,934	132,1	353,9



Załadunek w UK instalacji o wydajności 3500 ton O₂/dobę (Oryx, Katar)



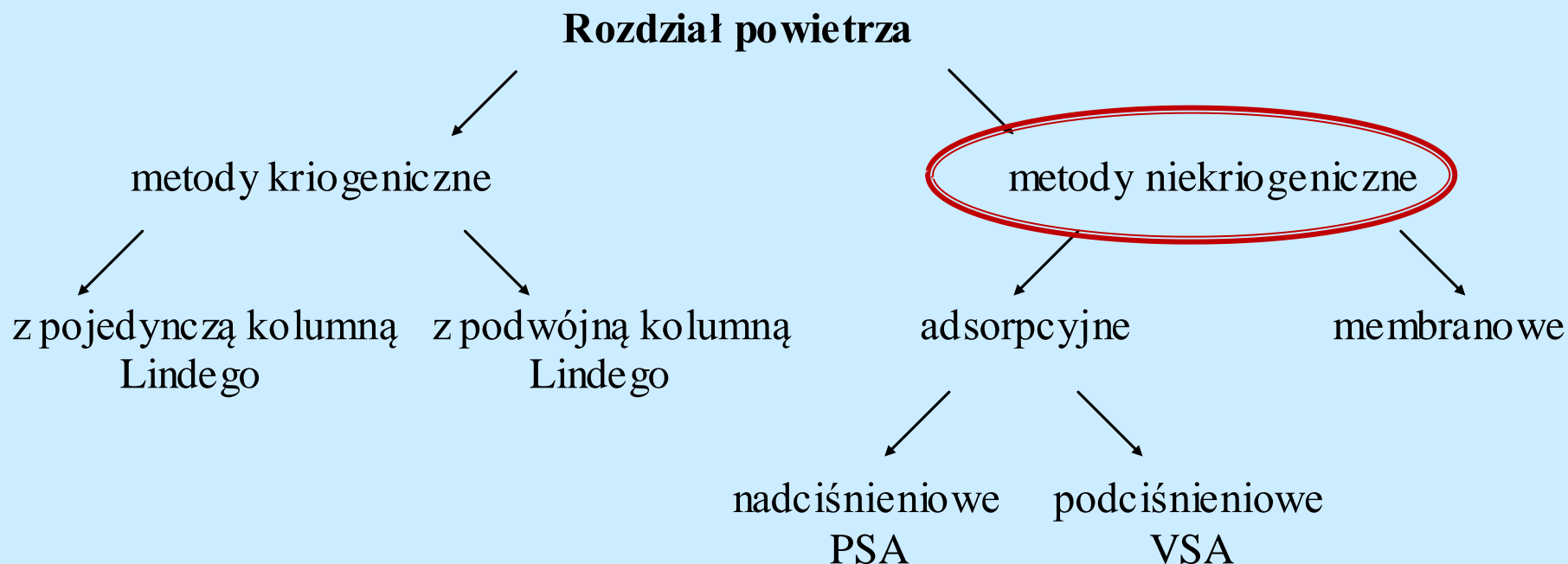
Dynamika wzrostu wydajności instalacji rozdziału powietrza (największe - Katar, USA)



Dobowa produkcja tlenu w Polsce wynosi około 10 tys. ton.

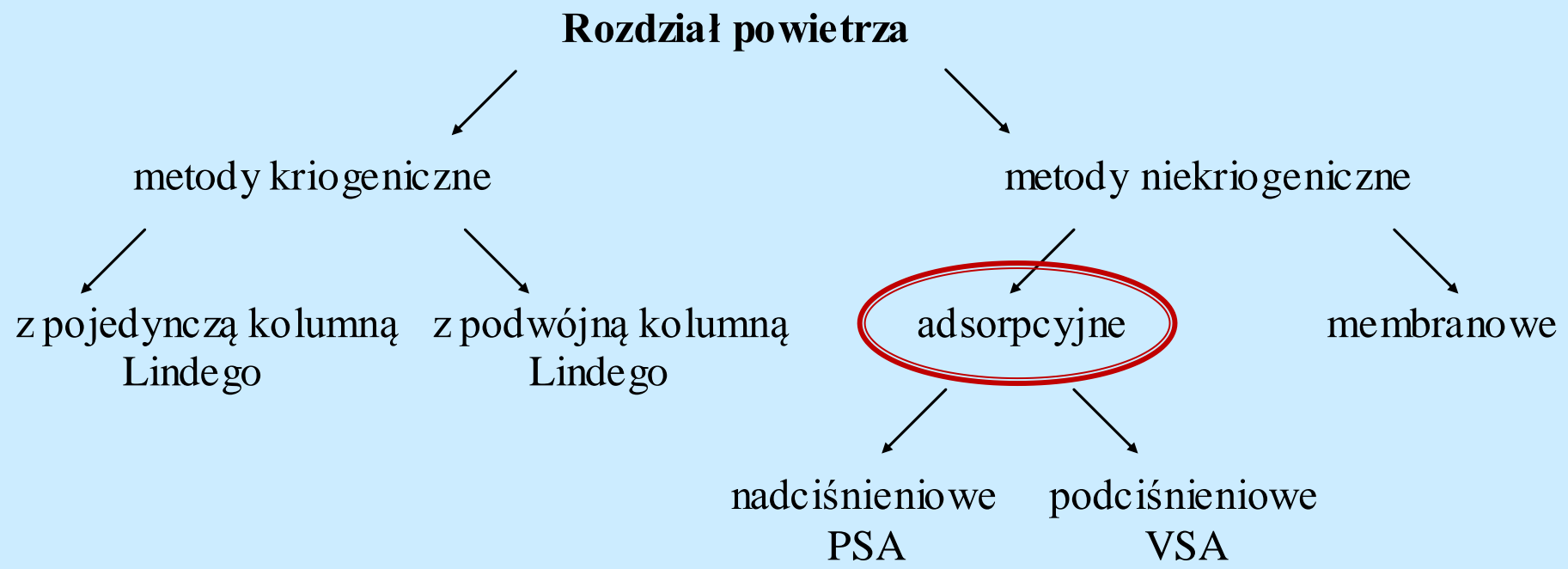


Stosowane metody rozdziału powietrza





Stosowane metody rozdziału powietrza



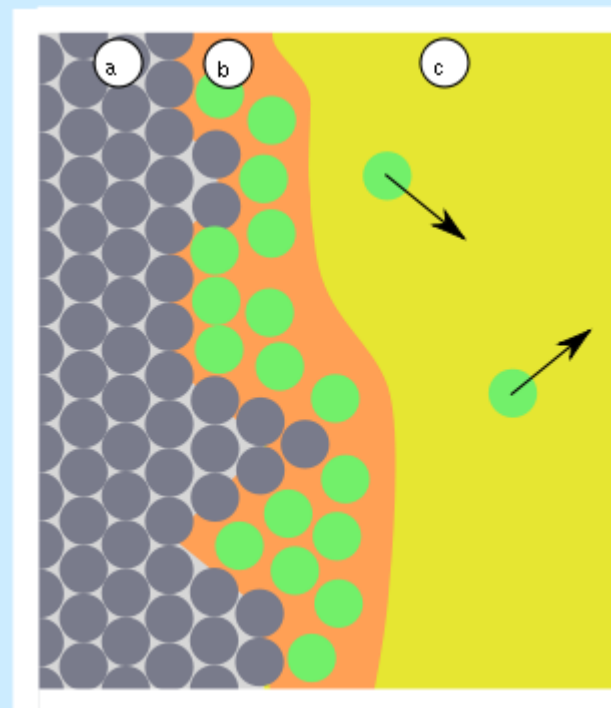


Technologia adsorpcyjna

Adsorpcja jest zjawiskiem powierzchniowym, polega na wiązaniu (przyleganiu) cząsteczek, atomów bądź jonów do powierzchni fazy zwartej.

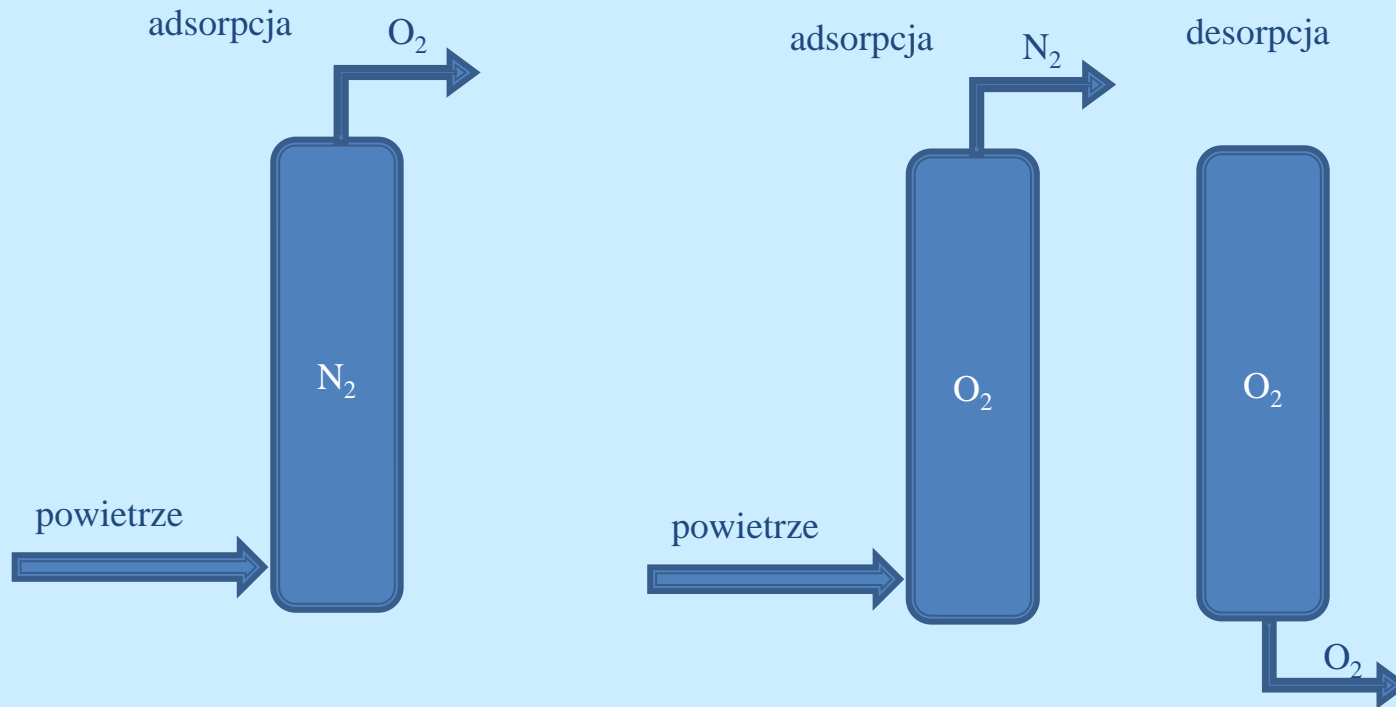
Siłą napędową procesu adsorpcji jest różnica pomiędzy stężeniem rzeczywistym substancji adsorbowanej na powierzchni adsorbentu, a jej stężeniem równowagowym. W stanie równowagi taka sama ilość cząsteczek ulega procesowi adsorpcji co desorpcji. Stan równowagi opisuje się za pomocą równania:

$$f(a, p, T) = 0$$





Technologia adsorpcyjna



Adsorbenty **azotoselektywne**:
np. sorbenty zeolitowe 5A, 13X

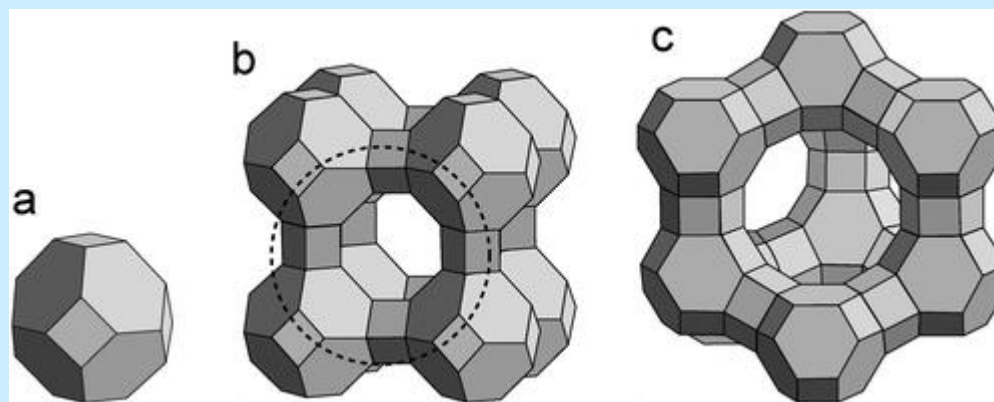
Uzyskiwana czystość tlenu: 95%

Adsorbenty **tlenoselektywne**:
np. sproszkowany AgBr, AgI

Uzyskiwana czystość tlenu: 75%



Zeolity

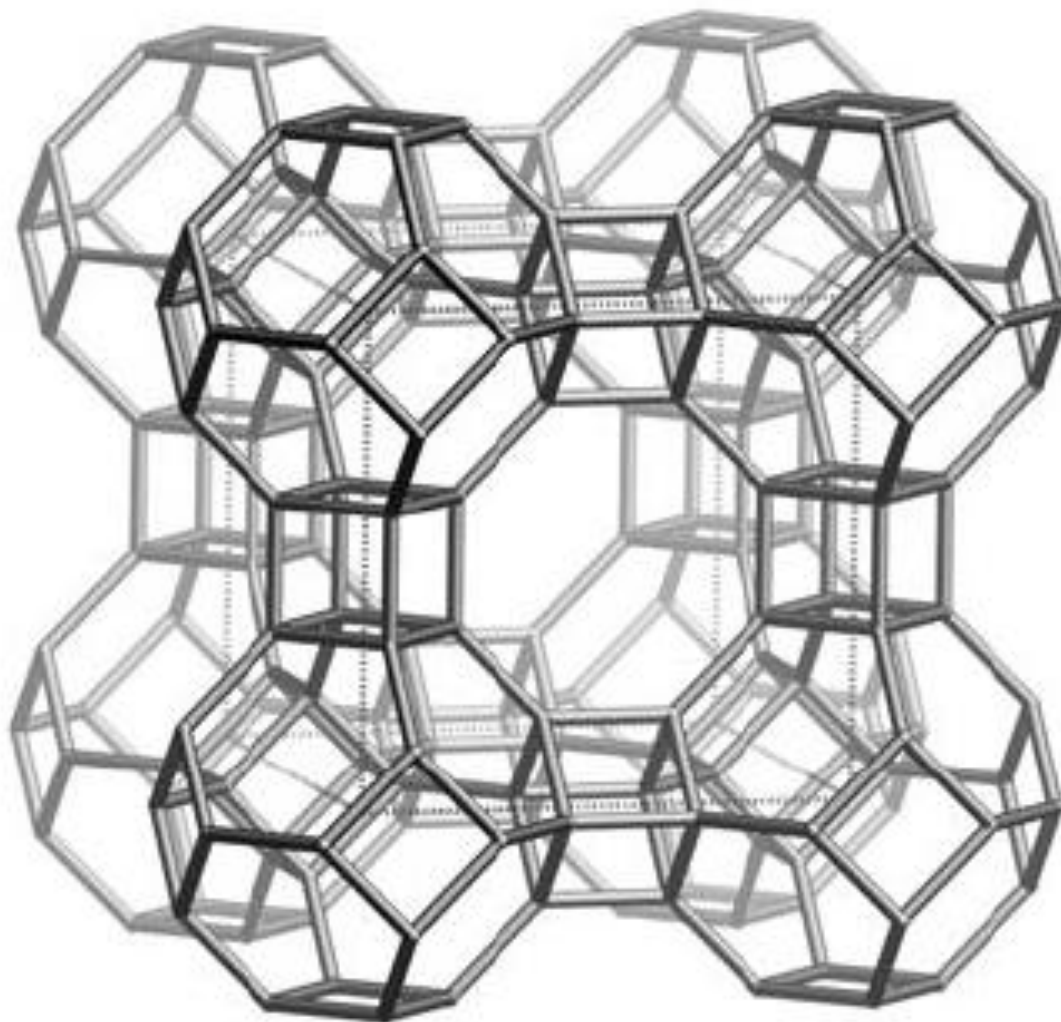


Zeolity to krystaliczne glinokrzemiany metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, wyróżniające się ściśle regularną strukturą porów.

Komórka elementarna zeolitu 5A - $\text{Ca}_{4,5}\text{Na}_3(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 20 - 30 \text{H}_2\text{O}$

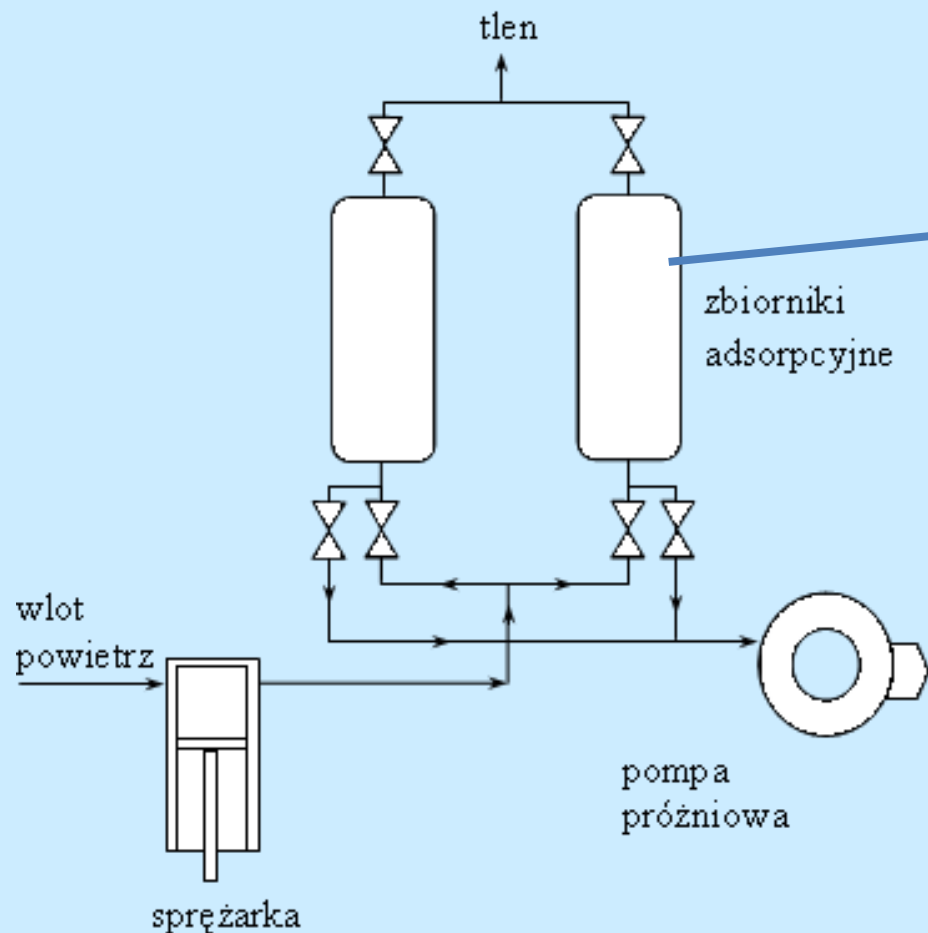


Zeolity





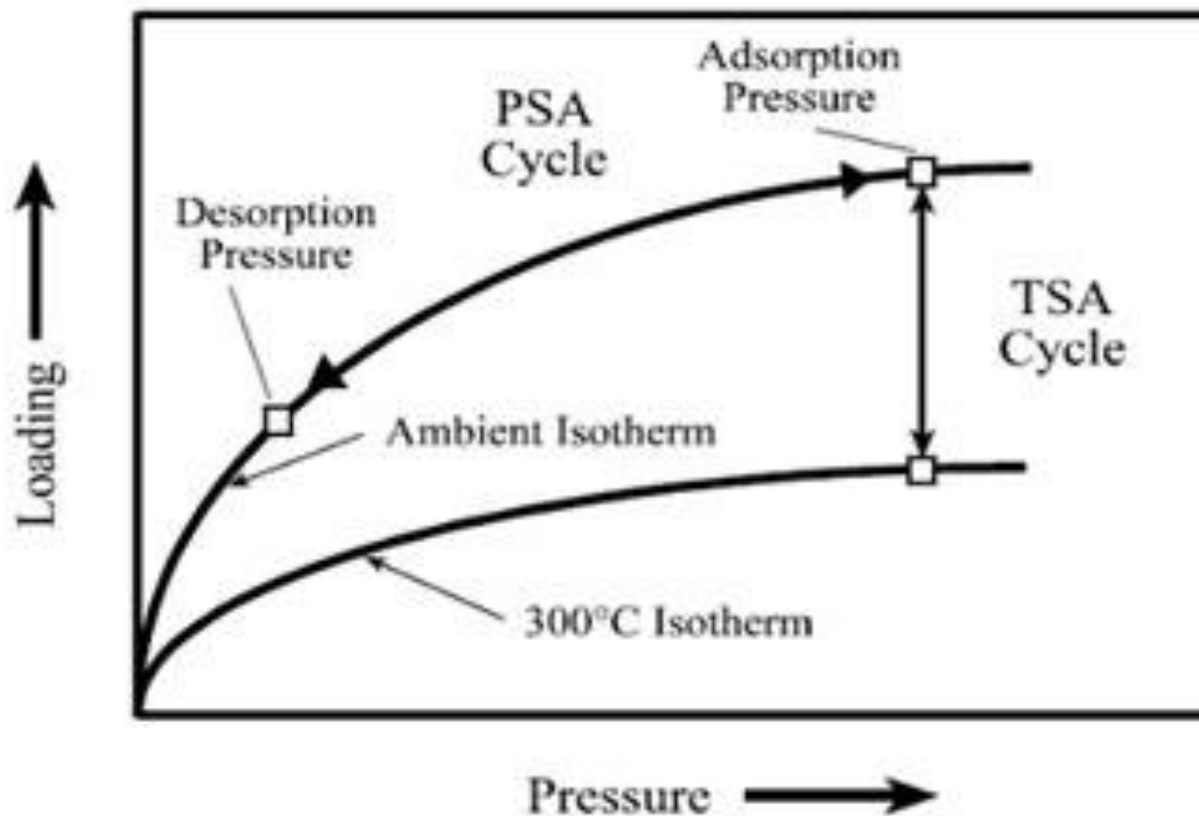
Uproszczony schemat adsorpcyjnej instalacji rozdziału powietrza, VPSA – z pompą próżniową, PSA – bez pompy próżniowej





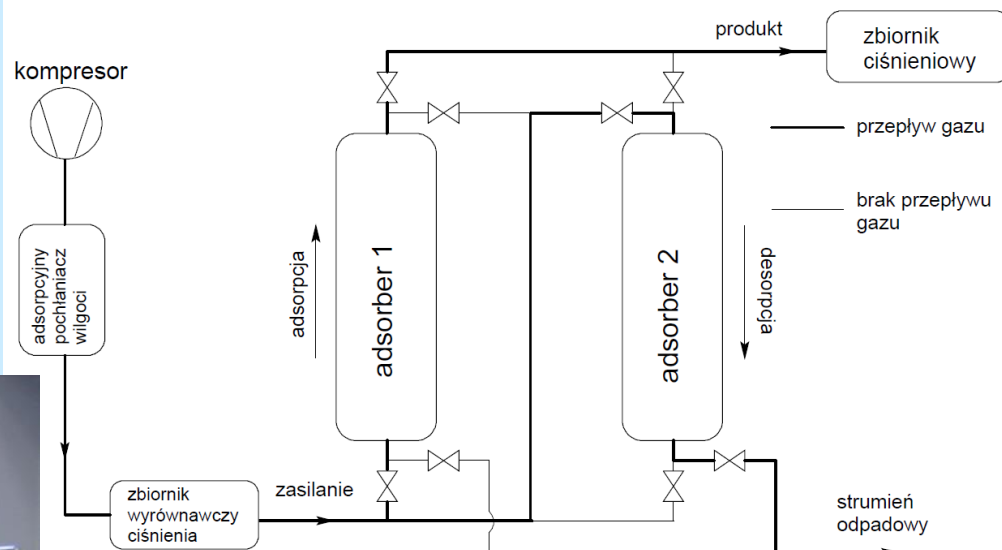
Metody adsorpcyjne separacji tlenu z powietrza

TSA and PSA Regeneration Cycles



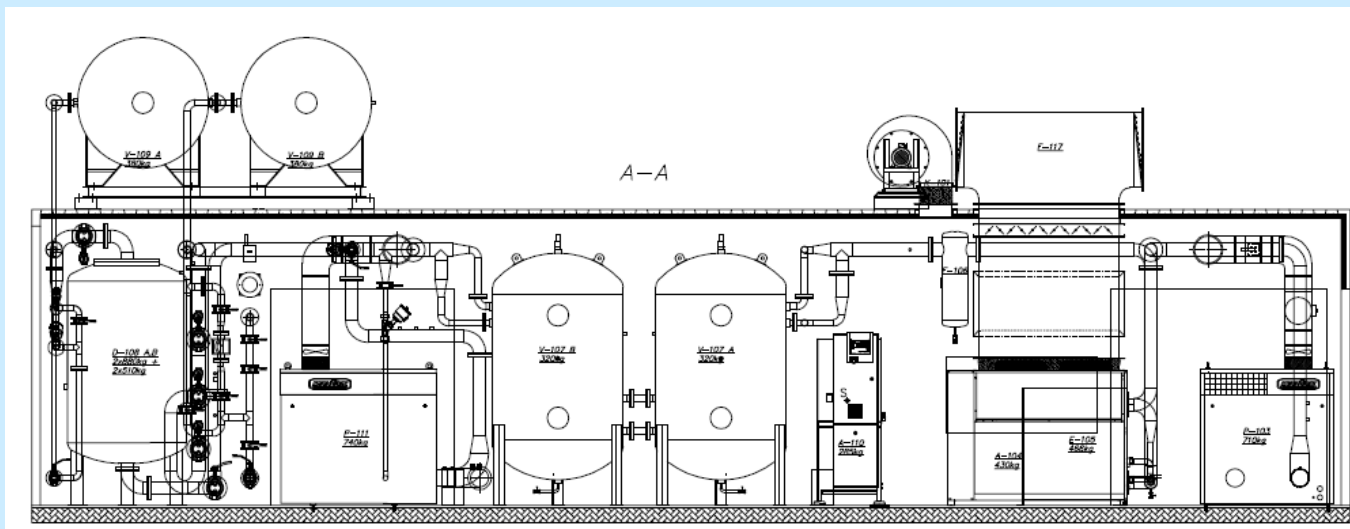


Instalacje separacji tlenu w technologii adsorpcyjnej





Instalacje separacji tlenu w technologii adsorpcyjnej





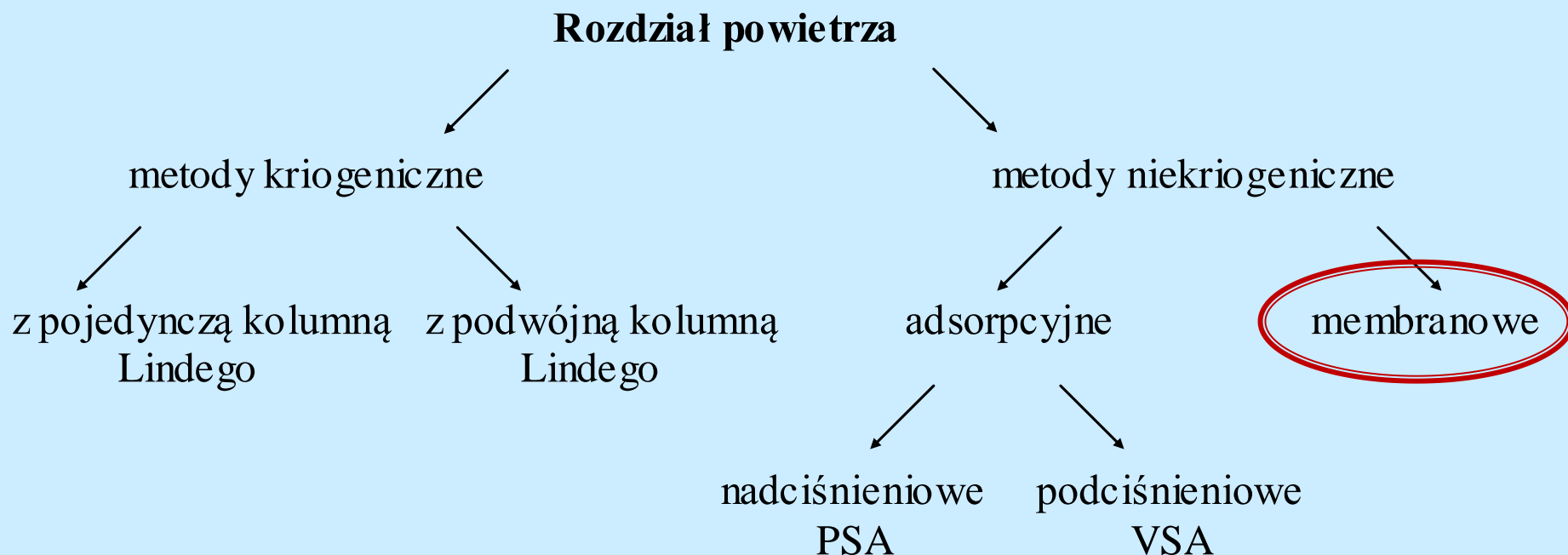
Metody chemiczne separacji tlenu z powietrza - absorpcja

Metody chemiczne wytwarzania tlenu wykorzystują zdolność pewnych materiałów do chemicznego wiązania tlenu w określonych warunkach temperatury i ciśnienia oraz jego desorpcji przy zmianie tych parametrów.

Absorbentami mogą być stopione sole (np. azotany i azotyny metali alkalicznych) które wiążą tlen z powietrza oczyszczonego z wody i ditlenku węgla oraz sprężonego do 0,15 - 1 MPa.

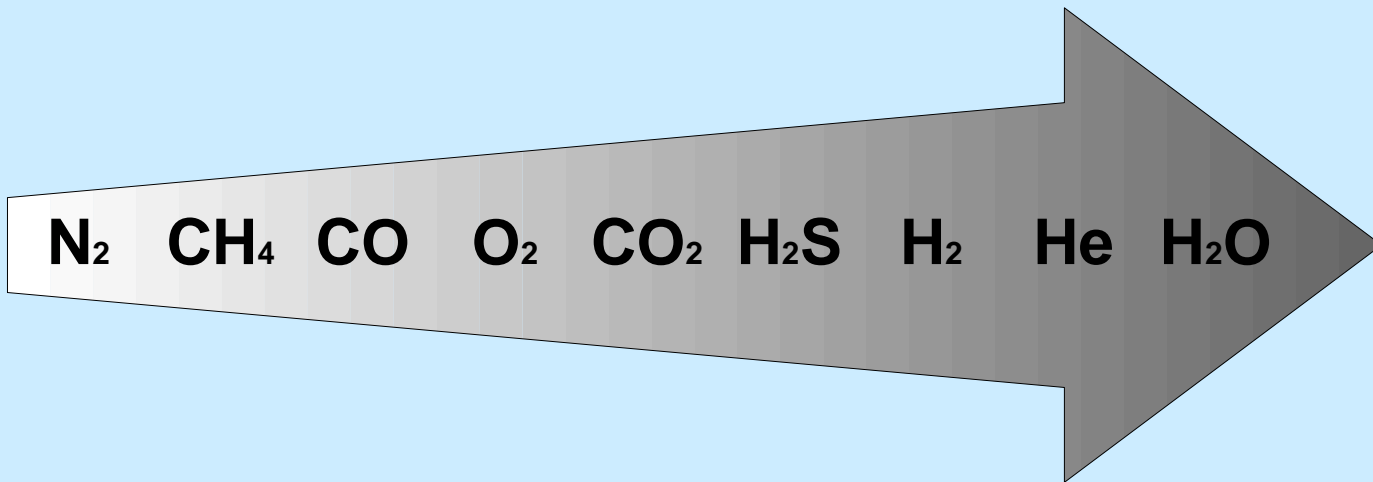


Stosowane metody rozdziału powietrza





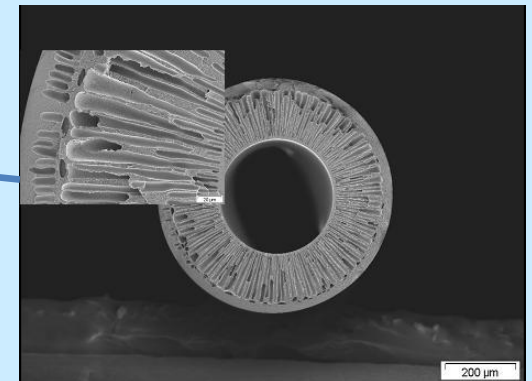
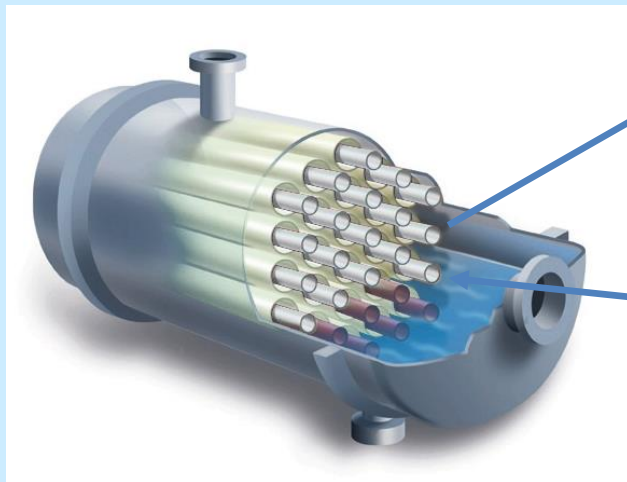
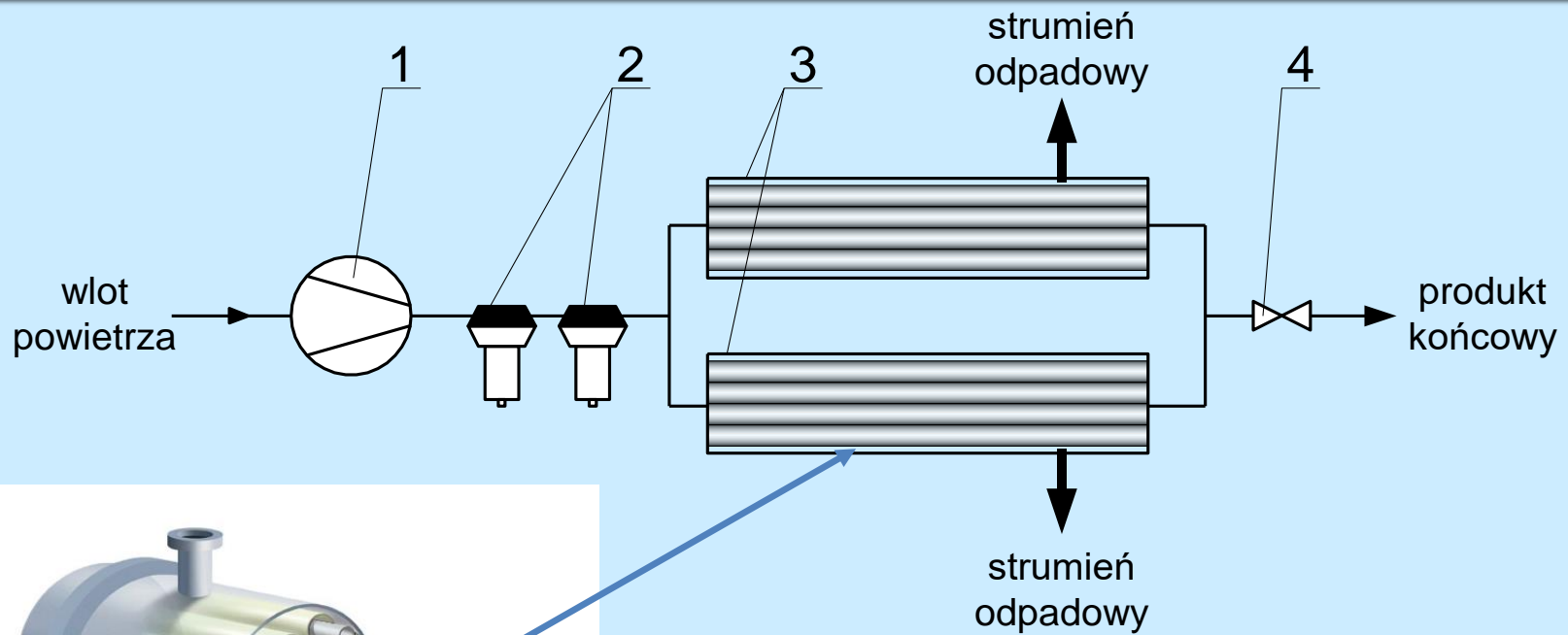
Membrany polimerowe



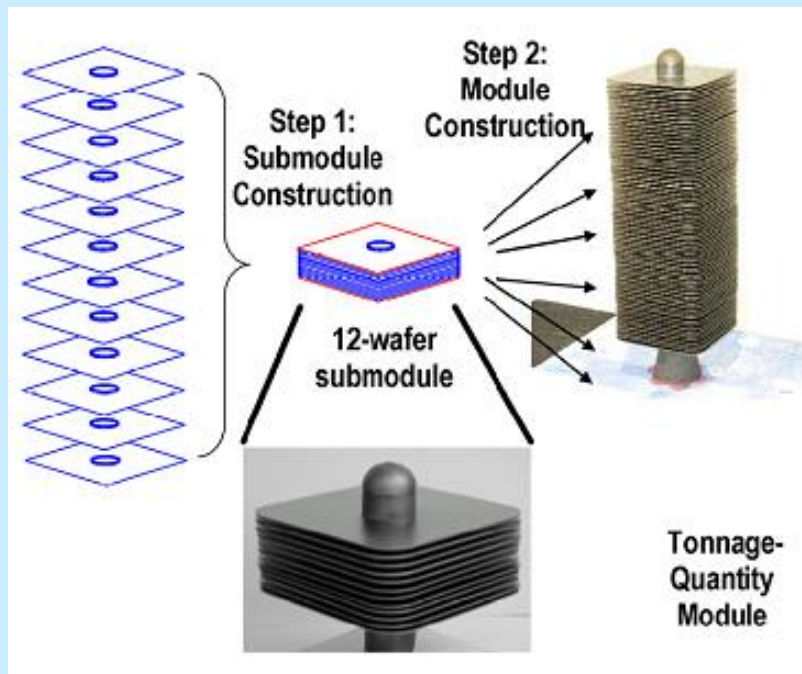
Szereg permeacji (przepuszczalności) gazów przez membranę polimerową



Uproszczony schemat membranowej instalacji rozdziału powietrza



Membrany z transportem jonów (ITM) – nowe technologie



Membrany te są wytwarzane z materiałów ceramicznych i działają przy temperaturach wyższych od 600 °C. Cząsteczki tlenu są jonizowane na powierzchni membran i następnie przechodzą przez ich ścianki dzięki przyłożonej różnicy napięć lub różnicy ciśnień parcjalnych tlenu. Jony tlenu są transportowane z dużymi wydajnościami i tworzą za membraną praktycznie czysty tlen. Możliwe jest również wytworzenie gazu syntezowego bezpośrednio za membraną poprzez podanie tam metanu.



Metody magnetyczne separacji tlenu z powietrza – etap idei



Demonstracja paramagnetyzmu tlenu

Metody magnetyczne separacji tlenu od azotu lub argonu wykorzystują fakt, że tlen jest słabym paramagnetykiem, natomiast azot i argon są diamagnetykami.

Wykorzystanie paramagnetyzmu tlenu do jego separacji wymaga wytworzenia silnych pól magnetycznych możliwych do uzyskania dzięki magnesom nadprzewodzącym. Obecnie metody magnetyczne znajdują się we wczesnej fazie badań i nie mają znaczenia technicznego.

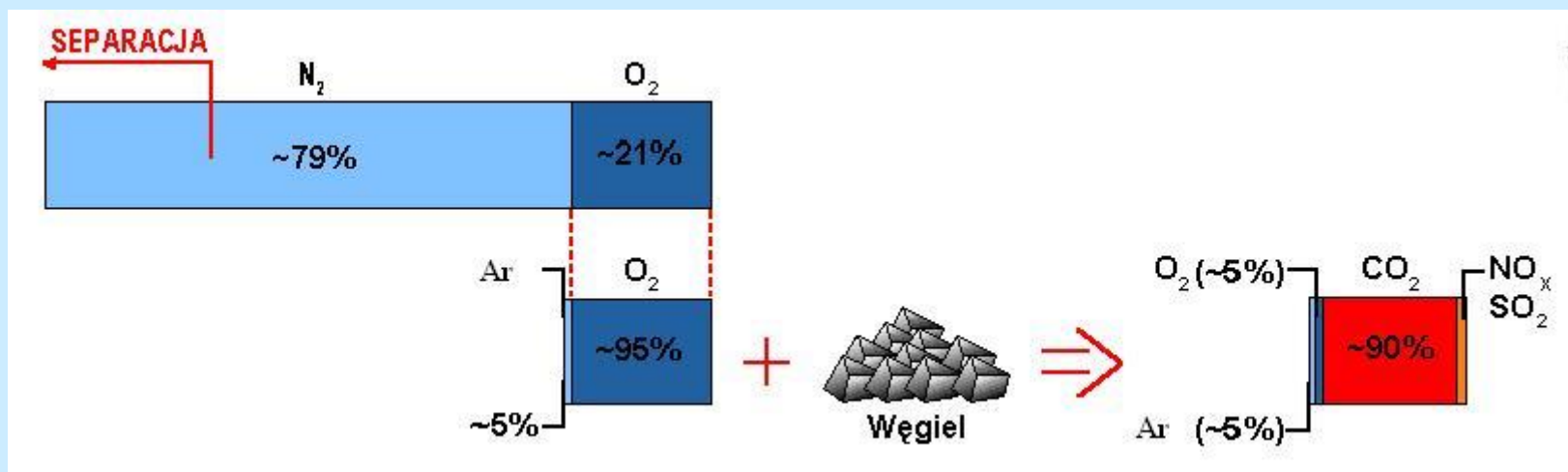


Przykład spalania tlenowego

Conventional combustion

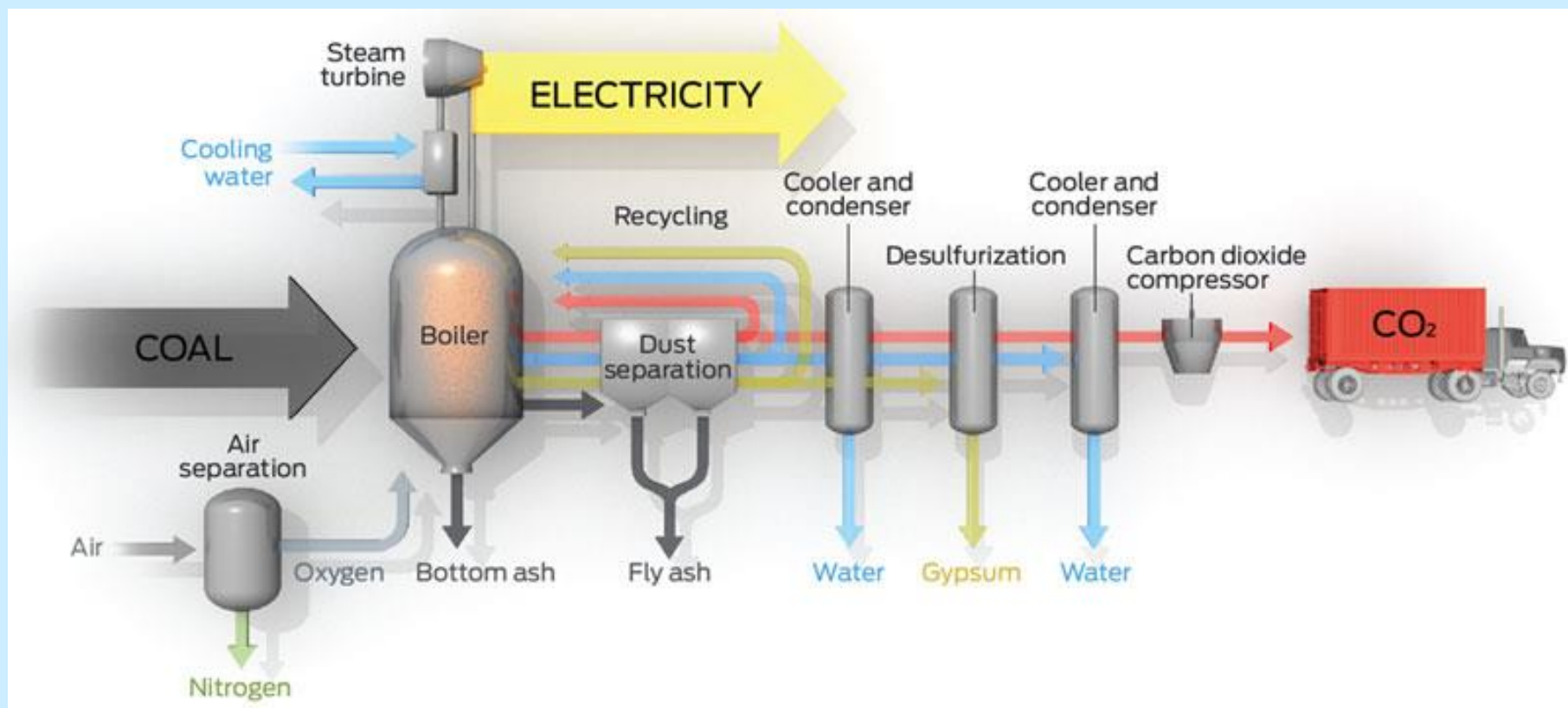


Oxy-fuel combustion





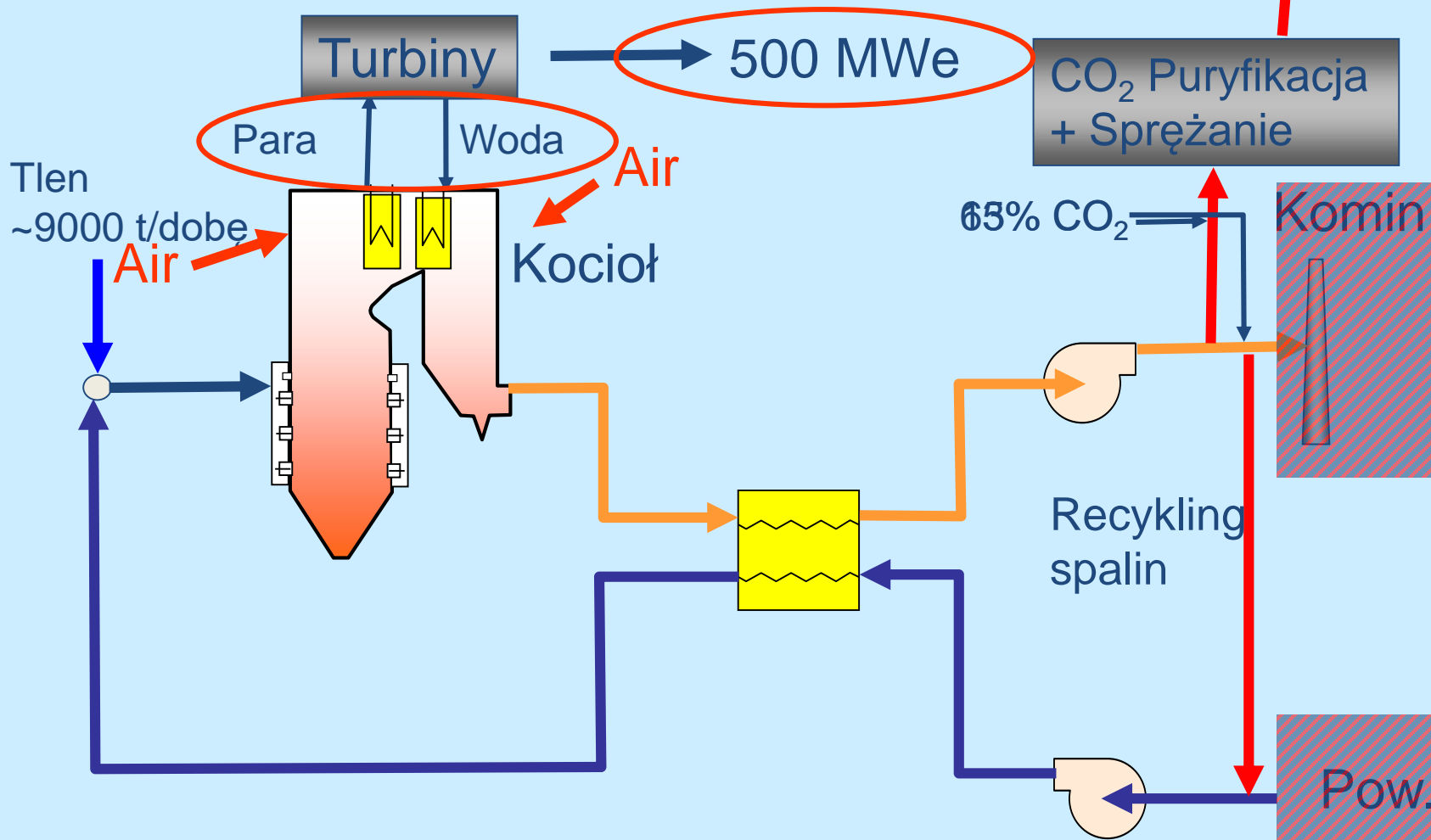
Przykład spalania tlenowego





Przykład spalania tlenowego

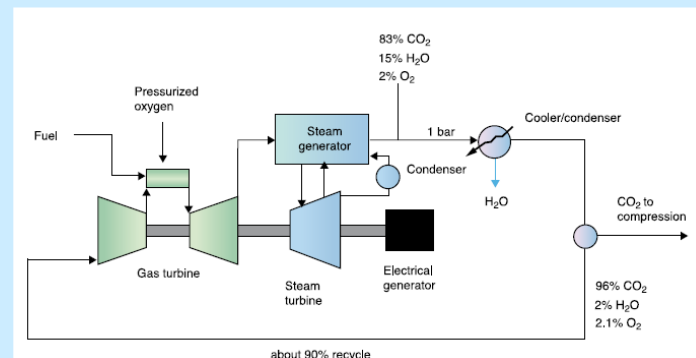
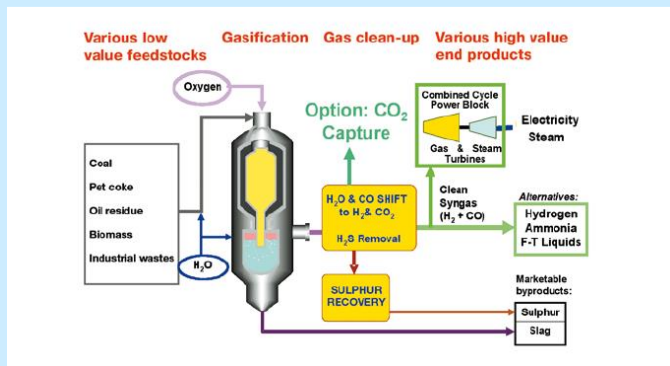
110 bar CO₂
~9000 t/dobę





Zapotrzebowanie na tlen w procesach ułatwiających sekwestrację CO₂ (w tonach)

Proces	Zapotrzebowanie dobowe [O ₂ /MWe]	Ciśnienie tlenu [bara]	Czystość tlenu [% mol]
Kotły pyłowe fluidalne nadkrytyczne w spalaniu tlenowym	18 - 20	1,6	95 - 97
Gazyfikator IGCC	7 - 9	45 - 100	90 - 97
Gazowa turbina w spalaniu tlenowym	15,5	25	95 - 99,5





Porównanie metod separacji tlenu z powietrza

Metoda	Czystość tlenu, %	Wydajność ton/dobę	Jakość azotu	Stan rozwoju	Czas rozruchu
Kriogeniczna	99 +	do 3500	doskonała	dojrzała	godziny
Adsorpcyjna	95	do 250	zła	rozwijana	minuty
Membranowa	~40	do 20	zła	rozwijana	minuty
ITM	99 +	-	zła	etap badań	godziny
Chemiczna	99 +	-	zła	etap badań	godziny
Magnetyczna	-	-	-	etap idei	-



Podsumowanie

- Energetyka cieplna stwarza nowe wyzwania instalacjom rozdziału powietrza
- Najbardziej dojrzałe technologicznie są instalacje kriogeniczne
 - Nowe cykle
 - Wypełnienia kolumn
 - Wysoka efektywność
 - Dyspozycyjność 99,5%, bezpieczeństwo
 - Konieczność zwiększenia efektywności termodynamicznej
- Wydajność pojedynczych instalacji osiąga 5000 ton tlenu na dobę, co odpowiada potrzebom elektrowni o mocy około 300 MWe