

VÝZKUM A VÝVOJ METOD A TECHNOLOGIÍ ZACHYCOVÁNÍ CO₂ V ELEKTRÁRNÁCH NA FOSILNÍ PALIVA A UKLÁDÁNÍ DO GEOLOGICKÝCH FORMACÍ V PODMÍNKÁCH ČR

Lukáš Pilar

ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav energetiky, Technická 4, 166 07 Praha 6, (Ústav jaderného výzkumu Řež a.s. divize ENERGOPROJEKT PRAHA, Vyskočilova 3/741, 140 021 Praha 4
e-mail: pilar@egp.cz

Tento příspěvek se zabývá průběhem řešení projektu TIP č. FR-T11/379 pod názvem „Výzkumu a vývoje optimální koncepce a technologie zachycování CO₂ ze spalin elektrárny spalující hnědé uhlí v České republice“. Předně se příspěvek zabývá jednou etapou řešení projektu a to popisem vybrané metody technologie post combustion, tedy separování CO₂ ze spalin pomocí amoniaku s vytipováním dopadů do stávajícího technologického celku elektrárny spalující fosilní paliva.

Klíčová slova: Post combustion, fosilní paliva, amoniak

ÚVOD

V dnešní době tolik diskutovaná otázka snížení emisí CO₂ uvolňovaného spalováním fosilních paliv je předmětem projektu výzkumu a vývoje optimální koncepce a technologie zachycování CO₂ ze spalin elektrárny spalující hnědé uhlí v České republice TIP č. FR-T11/379. V projektu, který je řešen v rámci účelové podpory programového projektu výzkumu a vývoje na rok 2009, jsou vyvíjeny dvě varianty řešení systému zachycování CO₂ pro zadaný elektrárenský blok a pro zadané palivo. Jedna varianta je na bázi chemické absorpce a druhá varianta na principu Oxyfuel. Celý projekt se v další fázi zabývá vyvíjením analytických nástrojů a metod pro řešení ukládání CO₂ do geologických struktur. Článek se zabývá jednou z částí projektu, chemickou absorpcí CO₂ ze spalin.

METODY A TECHNOLOGIE ZACHYCOVÁNÍ CO₂ ZE SPALIN

Metody zachycování CO₂ ze spalin lze rozdělit podle jejich fyzikální a chemické podstaty. Jedná se o následující rozdělení:

- Absorpční – vypíráním kapalným absorbentem
- Adsorpční – absorpce na povrchu tuhé látky, absorpce /vypírání pomocí iontových kapalin
- Fyzikální separace (membránová separace, kryogenní separace (vymražování)
- Hybridní řešení
- Biologický záchyt

Pro aplikaci separace spalin CO₂ pro uhelné elektrárny v České republice v rámci projektu, jsme se zabývali jen metodami absorpčními.

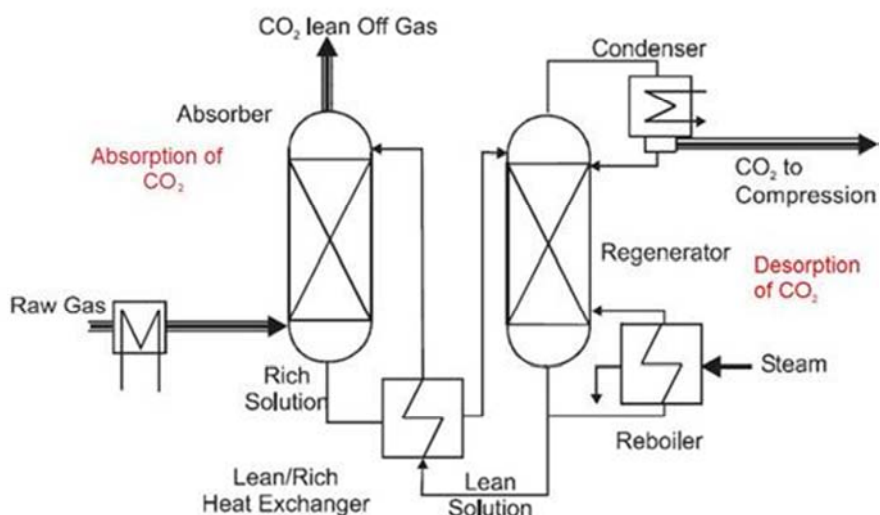
Absorpční metody

Absorpce CO₂ lze provádět fyzikálními rozpouštědly, nebo chemickými roztoky. V obou těchto případech je princip separace CO₂ stejný.

Plyn/spaliny vstupuje do absorpční kolony, ve které je sprchován protiproudě pracovní kapalinou, do které je pohlcována požadovaná složka (zde CO₂). Nasycený roztok pracovního činidla pak je veden do druhé kolony, ve které je pohlcená složka (CO₂) z roztoku vypuzena a regenerované činidlo se vrací zpět do absorpční kolony. Při provozu musí být neustále část reagentu doplňována, protože vlivem různých dalších složek v plynu může být pracovní činidlo ničeno (např. vázáno do sloučenin, které se v regenerační koloně nerozloží) a dále může docházet k únosu reagentu vycištěným plynem/spalinami. Princip je patrný na obrázku číslo 1.

Jako reakční činidla jsou v současnosti zkoumány a testovány především vodné roztoky obsahující:

- Různé aminy – primární, sekundární, terciální, heterocyklické
- Amoniak
- Uhličitany alkalických kovů (uhličitan sodný nebo draselný)
- Směsné roztoky



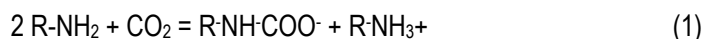
Obr. 1 Princip absorpčních metod.

POSOUZENÍ VHODNOSTI METOD

Nejpodrobněji jsou ve všech podkladech popsány metody absorpční, které jsou nejvíce vyvinuté a mezi nimiž jsou technologie již realizované (pro jiné účely anebo již realizované pilotní jednotky) a technologie intenzivně vyvíjené či přizpůsobované speciálně pro záchyt CO₂ ze spalin klasických elektráren. Pro porovnání a výběr vhodné technologie pro podmínky v České republice byly následně vybrány dvě absorpční metody separace CO₂ ze spalin, které podle dostupných údajů jsou ve vývoji nejdále, a lze předpokládat, že budou mezi prvními realizovanými technologiemi. Jedná se o technologie na principu chemické reakce CO₂ s amoniovým iontem – technologie aminové vypírky a technologie vypírky spalin amoniakem. Pro separaci CO₂ jsou vyvíjeny i další technologie jak je výše uvedeno, ale jen popisované dvě metody jsou blízko průmyslového využití, tedy možné aplikace. Ostatní metody separace CO₂ jsou ve fázi výzkumu nebo laboratorních zařízení.

Aminy

Aminy a alkanolaminy ve vodném roztoku velmi snadno reagují s oxidem uhličitým za vzniku karbamátu, bikarbonátu či karbonátové sloučeniny (podle druhu aminu). Např. pro primární aminy je výsledná reakce



Dodávkou tepla se reakce obrátí zpět zprava doleva a probíhá rozklad vzniklé sloučeniny.

Relativní poměr pohlceného CO₂ závisí na mnoha faktorech, jako jsou druh aminu a jeho koncentrace ve vodném roztoku, acidita roztoku, reakční podmínky a doba styku spalin s pracím činidlem atd. Jsou testovaných různých typů aminů.

Jako jeden z prvních a nejrozšířenější je používán MEA, dále pak MDEA. Tyto aminy jsou levné, avšak silně korozivní, takže pro zařízení je nutné používat drahé konstrukční materiály. I když jsou poměrně málo těkavé, přes to se pozvolna vypařují. Vážnější problém však představuje jejich postupná degradace během provozu. Degradace probíhá jednak kyslíkem přítomným ve spalínách a jednak dalšími sloučeninami, zejména oxidem siřičitým a oxidy dusíku.

Amoniak

Amoniak představuje výchozí chemickou sloučeninu, ze které náhradou jednoho až tří atomů vodíku vznikají aminy. Je proto pochopitelné, že sám také ve vodném roztoku reaguje s oxidem uhličitým a to výrazně lépe, než aminy.

Základní výslednou reakci probíhající ve vodném roztoku lze zapsat jako vznik hydrogenuhličitanu amonného:



Amoniak má oproti Aminům řadu výhod, ale i řadu nevýhod. Srovnání obou metod bude v další kapitole.

Srovnání a výběr metody vhodné pro aplikaci v České republice

Tyto dvě vybrané metody byly následně porovnávány dle výhod, nevýhod a jejich možnosti uplatnění v rámci České republiky. Obě metody byly dále posouzeny jak z materiálního hlediska, tak i z hlediska energetické náročnosti. Pro názornost jsou uvedeny některé výhody a nevýhody obou metod separace CO₂ ze spalín z hlediska několika parametrů.

- **Finanční náročnost** - Investiční náklady jsou dle dostupné literatury u amoniakové metody o 20% nižší než u aminové metody. Hlavní finanční výhoda je v pořizovací ceně vypíracího média. Amoniak je cenově mnohem výhodnější než aminy.
- **Chemické vlastnosti absorpčního činidla** - Obě vybrané média jsou toxická a silně korozivní. Aminy oproti amoniaku podléhají degradaci kyslíkem. Další a daleko větší vliv je degradace vlivem koncentrace SO₂ a NO_x. Aminová technologie vyžaduje tedy nižší vstupní koncentrace SO₂ a NO_x (pod 30 mg/Nm³) oproti amoniakové technologii. Tedy separace CO₂ pomocí aminů vyžaduje dodatečné odsíření a použití DENO_x technologie. V dnešní době jsou již ale vyvíjeny aminy, které již nevyžadují koncentraci SO₂ a NO_x na tak nízké úrovni.
- **Provozní teploty** - Aminová technologie pracuje za vyšších teplot, než technologie využívající amoniak. Pro použití aminové metody je nutný dodatečný přívod páry vyšších parametrů, tedy nutnost vyšší teploty. Oproti tomu u amoniakové metody stačí přívod páry o nižších parametrech (řádově 140°C). Zatímco spotřeba tepla je vyšší u metody využívající jako vypíracího média aminy, při spotřebě chladu je náročnější metoda využívající amoniak. Amoniaková metody vyžaduje nejen chlazení ve formě chladicí vody, ale dle zvolené technologie i další přísun chladu (Teploty v absorpční koloně se pohybují okolo 0°C).
- **Záchyt CO₂** - Dle literatury uvedené v rešeršní části bylo zjištěno, že amoniaková metoda má oproti aminové metodě 3 x větší absorbované množství CO₂ na kg vypíracího média. Uvedený záchyt CO₂ je porovnán mezi aminovou metodou MEA a amoniakovou metodou. Jednotlivé společnosti zabývající se aminovou metodou provádějí zlepšení chemických vlastností vypíracího média.
- **Energetická náročnost** - Všechny údaje jsou získané jen v rámci rešeršní části z článků, konferencí a zpráv od jednotlivých společností zabývajících se separací CO₂ ze spalín. Spotřeba tepla je při použití amoniakové metody o 65 % nižší než při použití aminové metody. Samotné snížení účinnosti v rámci

celého bloku je u aminové metody více jak 9 procentních bodů a u amoniakové metody okolo 4 procentních bodů.

Tab. 1 Srovnání metod separace CO₂ se spalin.

Technologie využívající aminy	Technologie využívající amoniak
absorpční činidlo (prací médium)	
Dražší, vyšší investiční náklady na médium	Levné
Toxické, korozivní	Toxický, korozivní
Degradace kyslíkem	Nepodléhá degradaci kyslíkem
vstupní koncentrace SO ₂ a NO _x ve spalinách a produkty reakcí s nimi	
nízké koncentrace: SO ₂ pod 30 mg/Nm ³ , NO _x obdobně, nutné tedy dodatečné odsíření a Denox	Nepotřebuje dodatečné odsíření ani Denox
Produkty degradace nutno likvidovat – likvidace termicky	Produkty reakce s SO ₂ a NO _x nutno odělit, ale je možnost prodeje jako hnojivo
provozní podmínky/potřeby tepla a chladu	
Provozní teplota vyšší – potřeba páry vyšších parametrů	Provozní teplota nižší – potřeba páry o nižších parametrech
Spotřeba chladu – jen spotřeba chladicí vody	Spotřeba chladu – chladicí voda + podle technologie spotřeba dalšího chladu
Záchyt CO ₂ /kg sorbentu	
100 %	Až 300%
Spotřeba tepla	
100 %	Okolo 35 %
Investiční náklady (data na základě rešerše)	
100 %	Pod 80 %
Snížení celkové účinnosti elektrárenského bloku	
9 procentních bodů	3,5 procentních bodů

Snížení celkové účinnosti je zpracováno na elektrárenský blok spalující černá uhlí. Na základě výše uvedených rozborů byla pro posouzení účinků a možností implementace v podmínkách České republiky pro elektrárny spalující hnědé uhlí zvolena metoda vypírání spalin amoniakem.

VSTUPNÍ HODNOTY

Pro návrh technologie jsou použity následující parametry spalin z odsíření:

Tab. 2 Parametry vstupujících spalin.

Suché spaliny	Nm ³ /h	766 045	NO _x	mg/Nm ³	207,5
CO ₂	% obj	13,94	TZL	mg/Nm ³	10,4
O ₂	% obj	5,44	pára	Nm ³ /h	218 493
N ₂	% obj	80,62	voda (unášené kapky)	kg/h	80
SO ₂	mg/Nm ³	155,6			
SO ₃	mg/Nm ³	12,44	teplota	°C	62

TECHNOLOGICKÉ ŘEŠENÍ

Technologický proces amoniakové metody zahrnuje tyto hlavní dílčí technologické kroky

- zchlazení spalin +spalinový ventilátor
- absorpce CO₂
- dočištění vypraných spalin
- desorpce CO₂
- dočištění CO₂
- komprese CO₂
- pomocný zdroj chladu
- amoniakové hospodářství

Jednotlivé systémy jsou dále velice zjednodušeně popsány

Zchlazení spalin – Proces absorpce CO₂ probíhá u amoniakové metody při nízkých teplotách (5 -10°C), je nutné spaliny co nejvíce zchladit. Při procesu ochlazování současně vypadne ve formě kondenzátu pára obsažena ve spalinách. Je navrženo dvoustupňové chlazení, kde v prvním stupni je navrženo vodní protiproudé chlazení a ve druhém stupni trubkové kompresorové chlazení spalin. Následně je za chladicí systém navržena spalinový ventilátor sloužící k překonání tlakových ztrát všech zařízení na trase spalin.

Absorpce – Absorbér je principiálně shodný s absorbérem určeného pro odsíření spalin a i jeho funkce je obdobná. Vypírání spalin bude prováděno prací suspenz. Při kontaktu suspenze se spalinami se CO₂ nejprve rozpouští ve vodě a pak následně reaguje s rozpuštěným NH₃ a uhličitánem amonným. Vykrytalizovaný hydrogenuhličitán amonný se reakce nezúčastní a je odtažován k regeneraci. Do nejvyššího patra je přiváděn zregenerovaný prací roztok z desorpční kolony, který bude před vstupem do absorbéru nutné vychladit. Spaliny za absorbérem musí projít zařízením, ve kterém je zachycován amoniak. Dále čisté spaliny o teplotě cca 10 °C budou přiváděny do spalinového výměníku, kde budou ohřátý na teplotu cca 50 °C surovými spalinami vystupujícími z odsíření. Ohřáté spaliny budou vedeny do chladicí věže.

Suspenze odebrána s absorbéru je vedena přes hydrocyklón, kde dochází k zahuštění obsahu krystalů hydrogenuhličitán na koncentrace vyšší než 50 % hm. Spodní tok je veden do sběrné nádrže odkud je suspenze čerpána vysokotlakým čerpadlem na tlak cca 3,2 MPa. Suspenze přechází přes regenerativní výměník, kde je ohřátá teplem regenerovaného roztoku, který se vrací s desorpční kolony. Při ohřevu se krystaly rozpustí a vstupují do desorpční kolony

Desorpce – V desorpční koloně dochází k rozkladu hydrogenuhličitán amonného na amoniak a na CO₂. Amoniak za tlaku zůstává rozpuštěný ve vodní fázi, CO₂ se uvolňuje jako plyn a je odváděn pryč z desorpční kolony. Proces probíhá při tlaku 3,0 MPa a teplotě okolí 120 °C. Pro desorpci je nutné dodat nejenom zpátky veškeré reakční teplo, které bylo odebráno v absorbéru při chemické reakci vzniku hydrogenuhličitán amonného, ale navíc teplo potřebné pro zahřátí desorbovaného roztoku na cca 120°C. Toto teplo bude dodávané párou odebranou z okruhu turbíny.

Proud CO₂ uvolněný v desorpční koloně odchází z hlavy kolony s teplotou cca 115°C, prochází chladičem, kde se ochladí na 30°C. Vykondenzované kapky vody se oddělí v separátoru a prakticky čistý CO₂ je potom v kompresoru komprimován na tlak potřebný pro transport. Pro transport je tlak 10 MPa a teplota 50 °C. Tedy CO₂ se nachází v superkritickém stavu a kapalný.

Komprese CO₂ – Je navržena dvoustupňový kompaktní radiální kompresor s mezi chlazením (dle dostupné literatury se využívá tzv. Integrally Geared Compressors). Výstupní teplota z kompresoru bude cca 116°C, následovat bude další chlazení. První návrh počítá s chlazením pomocí samostatného okruhu, kde teplo komprimovaného CO₂ bude dále využito v procesu.

Pomocný zdroj chladu - Pro chlazení v rámci technologie budou použity dva zdroje chladu. Prvním (a výkonově největším) bude okruh s chladicí věží (nebo ventilátorovými věžemi). V něm však nelze dosáhnout teploty chladicí vody blízko 0°C – v létě je maximum možného okolo 23°C. Pro dosažení nižších teplot je nutné použít

kompresorové chlazení. Předpokládáme použití kompresorového chlazení s náplní amoniaku. Běžně se lze setkat s nabídkou na okruh s výparnou teplotou média okolo -12°C . To je zcela postačující pro potřeby této technologie a pravděpodobně bude možné vystačit s nižšími parametry.

Amoniakové hospodářství - Pro skladování NH_3 a jeho doplňování do absorpčního okruhu bude nutné čpavkové hospodářství, ve kterém bude skladován NH_3 pravděpodobně v kapalném stavu (bude ještě upřesněno) a dávkován podle potřeby do okruhu absorpce.

Jednotlivé technologické celky a systém absorpce CO_2 ze spalin pomocí amoniaku je jen velice zevrubně popsán a celý technologický celek obsahu mnohem více dalších zařízení. Jedná se především o čerpadla, menší pomocné chlazení, hospodářství demi vody....Pro účely prezentace jsou vyjmenovány jen hlavní celky.

DOPADY DO STÁVAJÍCÍ TECHNOLOGIE

Instalace navržené technologie zásadně ovlivní celý výrobní blok a to velice negativně. V rámci projektu jsou již známé hlavní dopady. Jedná se především o:

- **Zvýšení množství vody** – navržené chlazení bude mít veliký požadavek na potřebu chladicí vody
- **Zvýšení vlastní spotřeby energie** – je již známá spotřeba hlavních elektrických zařízení, tedy kompresoru, kompresního chlazení, spalínového ventilátoru. Vlastní spotřeba elektřiny technologie post combustion se pohybuje okolo hodnoty 50 MWe.
- **Odběr páry** – Pro desorpci je nutné dodat nejenom zpátky veškeré reakční teplo, které bylo odebráno v absorbéru při chemické reakci vzniku hydrogenuhličitanu amonného, ale navíc teplo potřebné pro zahřátí desorbovaného roztoku na cca 120°C . Řádově se jedná o potřebu páry 20,73 kg/s.
- **Snížení účinnosti výkonu bloku** – vlivem instalace technologie post combustion klesne výsledná účinnost bloku o cca 11 procentuálních bodů. Výsledná účinnost bloku 250 MW bude 28 %.
- **Problematika odpadních vod** – odpadní vody budou obsahovat sloučeniny solí. Dojde ke zvýšení množství odpadních vod vstupujících do úpravně odpadních vod
- **Dispozice** – literatura uvádí, že pro blok 600 MWe je potřeba 25 000 m^2 volné plochy. Jedná se o velice dispozičně náročnou technologii

ZÁVĚR

Cíle projektu označeného FR-TI1/379 jehož ukončení je v roce 2013 je návrh optimální koncepce a technologie zachycování CO_2 ze spalin elektrárny spalující České hnědé uhlí. Technický návrh dvou variant řešení systému zachycování pro elektrárnský blok o výkonu 250 MW a zadané palivo, jedné založené na vybrané metodě chemické absorpce a druhé metodě oxyfuel. Jednotlivé metody budou optimálním způsobem integrovány do výrobní technologie elektrárny. V rámci úplnosti projektu bude provedeno pro obě varianty technicko-ekonomické vyhodnocení a porovnání. Zpracování technických návrhů nezbytných úprav základní výrobní technologie bloku a technický návrh vybraných nových komponent pro následný průmyslový vývoj. Pro samotné ukládání CO_2 budou vyvinuty a ověřeny metodiky nezbytné pro řešení ukládání do geologických struktur – soubor metodik pro hodnocení migrace a interakce CO_2 s okolním horninovým prostředím, metodiky pro hodnocení bezpečnosti ukládání CO_2 do horninového prostředí a v poslední řadě také metodika pro hodnocení přijatelnosti ukládání CO_2 do geologického prostředí pro veřejnost. Možným výsledkem tedy budou podklady pro možnou výstavbu demonstrační jednotky CCS v České republice.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] SLOUKA, Pavel, DUPAL, Tomáš. Metody a technologie zachycování CO_2 ze spalin a technologie oxyfuel: *Výzkum a vývoj metod a technologií zachycování CO_2 v elektrárnách na fosilní paliva a ukládání do geologických formací v podmínkách ČR*, 2009, 5021-F-091112
- [2] SLOUKA, Pavel, PILAŘ, Lukáš, Řešení programové Etapy E2.3, E2.4, E5.1: *Výzkum a vývoj metod a technologií zachycování CO_2 v elektrárnách na fosilní paliva a ukládání do geologických formací v podmínkách ČR*, 2009, UJV 13439 T