

Охуfuel – технология за изгаряне на въглища – технологии за пречистване на въглеродния диоксид от продуктите на горене и съпътстващите примеси

Милко Йовчев, Петьо Гаджанов, Никола Цветков

В доклада е представено описание на Охуfuel-технологията за изгаряне на въглищата в среда на чист кислород с оглед директното получаване на въглероден диоксид годен за инжектиране в геологични формации. Във връзка с това се разглеждат две основни технологии за пречистване на CO₂ от серни и азотни оксиди, а именно технологиите на фирмите „Foster Wheeler“ и „Air Products“ като се подчертава, че тези технологии са в процес на развитие и тяхната комерсиализация може да се очаква в следващите години

The critical assessment of the carbon dioxide purification technologies after Oxyfuel combustion of coals

M. Iovchev, P. Gadjanov, N. Tzvetkov

The critical assessment of the two carbon dioxide purification technologies after Oxyfuel - combustion of coals are discussed in the report. It is noticed that these technologies proposed by „Foster Wheeler“ and „Air Products“ companies are under development now (2012) and their presence in the international market is to be expected in the next years.

Както е известно „Охуfuel – технологията“ е горивен процес, който се изпълнява чрез изгаряне на въглищата в среда на чист (технически) кислород с цел да се получи директно въглероден диоксид годен за транспортиране и продължително съхранение чрез инжектиране в подходящи геологически формации. Тази технология може да се приложи не само за въглища, но и за течни (мазут, нафта) или газове (природен газ) горива, което безспорно разширява спектъра на технологическите варианти за нейното приложение, вкл. и технологиите за пречистване на въглеродния диоксид от продуктите на горене и други съпътстващи примеси.

Това до известна степен обяснява и специфичния интерес на големите инвестиционни фирми работещи в енергийния сектор, които от началото на XXI век влагат значими средства за проучване и реализация на технологиите тип „Охуfuel“ така, че те да бъдат комерсиализирани до 2020 г. Количествена представа за този интерес може да се добие от Табл. 1, която е заимствана от публикацията на Dr. K. Thambimuthu [1].

Таблица 1
Хронология на развитието на инсталациите прилагачи Охуfuel – технологиите в света (2011 г.) [1]

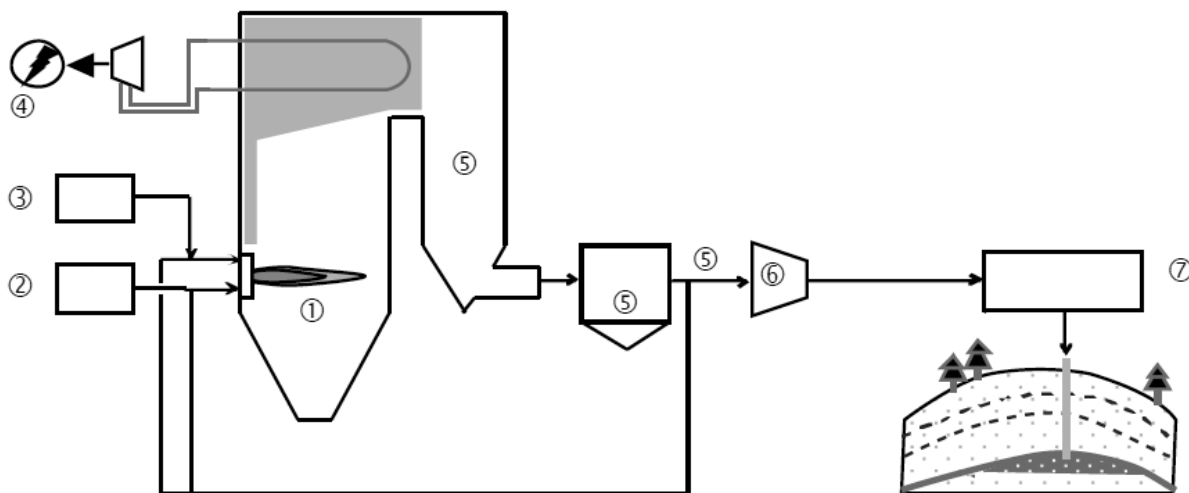
Фирма	ТЕЦ	Година	Мощност	Изследвано гориво
Alstom	Schwarze Pumpe	2008	30 MW	Лигнит
Hitachi Babcock	Schwarze Pumpe	2010	30 MW	Лигнит
IHI	Callide	2011	30 MW	Въглища
Alstom/Al	Lacq	2009	30 MW	Газ/мазут
Cuiden	El Bierzo CFB	2011	30 MW	Въглища
Cuiden	El Bierzo CFB	2011	20 MW	Въглища

Vattenfall KEPCO/KOSER	Janschwalde PC	2014	250 MW	Въглища
Future Gen 2	Jongdong PC	до	100 MW	Въглища
Endesa/Cuiden	Illinois PC	2018	100 MW	Въглища
	El Bierzo CFB		300 MW	Въглища

С оглед оценяването на техническия риск от приложението на Oxyfuel – технологиите показани в Табл. 1 през 2010 г. ЕК прие Документа „Recommendations for research to support the deployment of CCS in Europe beyond 2020“, посредством който се препоръчва развитието на тези технологии да се извърши в рамките на един общовалиден модел [2]. Този модел е показан графически на фиг. 1 и се състои от седем стандартни технологични блока, както следва:

1. Блок горивна система
2. Въглищен блок
3. Кислороден блок (Криогенна инсталация)
4. Блок електропроизводство
5. Блок за пречистване и рециклиране на CO₂
6. Блок за компримиране и транспортиране на CO₂
7. Блок за съхранение на CO₂

Два от тези блокове, а именно блок 1 (Горивна система) и блок 3 (Криогенна инсталация) бяха представени и обсъдени в една друга наша публикация [3].



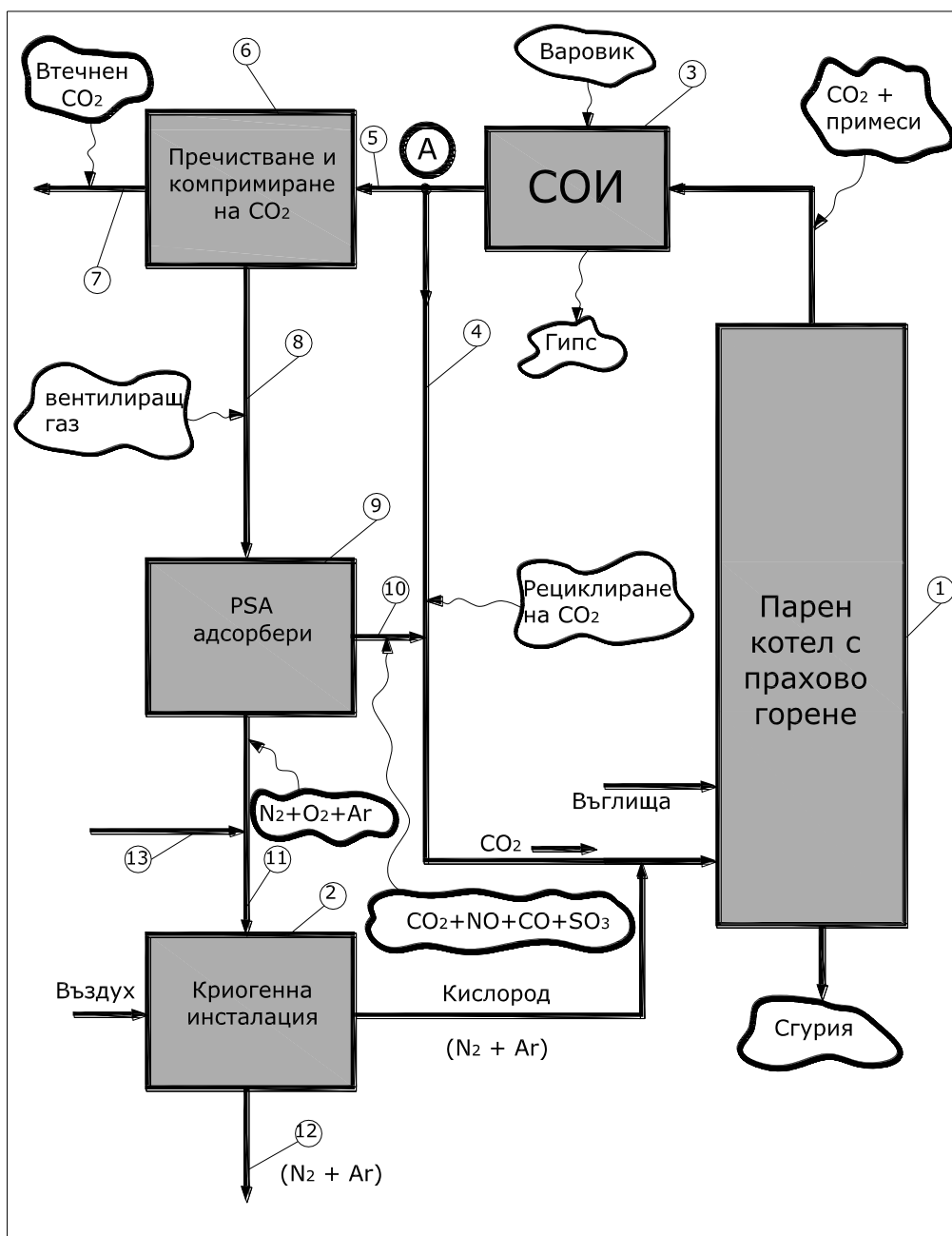
Фиг. 1 Модел на горивна инсталация система „oxy-fuel“ препоръчван от ЕК

Целта на настоящия доклад е да проследи някои нови технически решения свързани с текущото развитие на блока за пречистване и рециклиране на CO₂ (блок 5) и на блока за компримиране (и транспортиране) на CO₂ (блок 6). Интересното в случая е, че технологиите представени в тези два блока са резултат от конкурентната борба между две известни световни фирми (Foster Wheeler и Air Products), които притежават както технологиите за пречистване на CO₂ (във варианта „Oxyfuel“), така и съответните патенти.

Технология на фирма „Foster Wheeler“ [4]

В опростен вид технологията развита от фирма „Foster Wheeler“ е представена на фиг. 2, на която са показани само нейните основни структурни елементи. Както се вижда от фигурата, главното в структурната схема на централата е парният котел ①, който в случая е конструиран така, че Oxyfuel – процесът да се изпълни във варианта „прахово горене“.

Кислородът необходим за реализацията на горивния процес се произвежда в криогенната инсталация ② по общоприетата и описана вече технология [3].



Фиг. 2 Схема на масовите потоци при Oxyfuel – технологията на „Foster Wheeler“
Легенда: СОИ – Сероочистваща инсталация,
 PSA – адсорбери – Адсорбери с променливо налягане

Димните газове напускащи парния котел ① първоначално се пречистват от летяща пепел чрез филтруване през система от електрофилтри (не са показани на схемата), след което постъпват в сероочистващата инсталация ③. След отделянето на SO₂, което се извършва чрез прибавяне на варовик, частично пречистеният CO₂ достига до точката А, където се разделя на два потока.

Единият от тези потоци се рециклира по линията ④ и се връща отново в горивната система на парния котел ① с цел, както е известно, да регулира температурата на пламъка в реакционната зона. Останалата част от богатите на CO_2 и пречистени от SO_2 димни газове по линията ⑤ се подават в сектора за допълнително пречистване и компримиране ⑥..

Тук отново се оформят два потока: „втечен“ CO_2 (като краен продукт), който напуска инсталацията по линията ⑦ и некондензирани газове със състав: (N_2 , O_2 , Ar , NO , H_2O), както и остатъчен SO_3 (след COI) и остатъчен CO (след Oxufuel – изгарянето на въглищата в парния котел ①). Тези газове означавани обикновено като „вентилиращ газ“ се обработват по-нататък по технологията на фирма „Foster Wheeler“. За целта този вентилиращ газ преминава през линията ⑧ и се филтрува през адсорбера ⑨ работещ по принципа на т.нар. адсорбция с променливо налягане (PSA). Тук целта е да се улови CO_2 от вентилиращия газ и чрез смяна на налягането този газ да се очисти от N_2 , O_2 и Ar . Така отново се получава още един газов поток със състав CO_2 , NO , остатъчен CO и остатъчен SO_3 , който по линията ⑩ се връща в парния котел ①. Едновременно с това потокът от останалите съпътстващи примеси ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$) напускат PSA – адсорберите ⑨ и след смяна на налягането се връщат обратно в криогенната инсталация по линията 11. Това е възможно, когато концентрацията на кислорода е достатъчно висока (за да подобри КПД на криогенната инсталация ②) или пък концентрацията на аргона е достатъчно ниска – за да се предотврати натрупването на този паразитен в случая газ в системата.

В зависимост обаче от възприетия конкретен технологичен режим са възможни различни технически решения. Така например, при необходимост системата се продухва по линията 13 и от нея се отделят $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ или пък ако е възможно да се запази кислорода, системата се продухва по линията 12.

По този начин чрез прилагането на технологията развита от фирма „Foster Wheeler“ се получава въглероден диоксид с чистота 100 % (съгласно с фирмената информация публикувана в [4]).

Това, което отличава описаната тук технология за изграждане на ТЕЦ с нулеви емисии е усъвършенстването на Oxufuel – процесите чрез включване на операцията PSA – адсорбция, т.е. адсорбция при променливо налягане в линията за рециклиране на въглеродния диоксид. Посредством това техническо решение по фирмени данни се постигат следните положителни резултати:

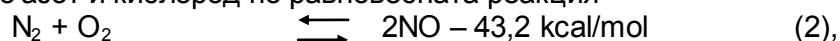
- **Въглеродният диоксид**, който се съдържа във вентилиращия газ ⑧ като компонент на некондензираните газове (N_2 , O_2 , Ar , NO , CO и SO_3), се улавя в адсорберите с променливо налягане ⑨ и се рекуперира чрез линията ⑩ за рециклиране на CO_2 в системата;

- **Серният триоксид** (SO_3), който винаги се съдържа в димните газове след сероочистващата инсталация се връща с рециклиращия газ в реакционната зона на парния котел и се разпада термически по реакцията:



след което отново като SO_2 се улавя в COI ;

- **Азотният оксид** (NO), който се рециклира в реакционната зона на котела по линията ⑩ се разпада до азот и кислород по равновесната реакция



която над 1000°C е изтеглена наляво. Така този газ може да се отстрани от системата чрез продухване по линиите 12 или 13.

- **Въглеродният оксид** (CO), който се получава като съпътстващ примес при Oxufuel – технологията и също се рециклира по линията ⑩ се връща в горивната камера на парния котел ①, където доизгаря до CO_2 .

Независимо от тези преимущества обаче е необходимо да се подчертае, че технологията на фирма „Foster Wheeler“ за производство на чист въглероден диоксид е само един вариант от комплекса технологии обединени под наименованието „ Oxufuel “, в който са предложени оригинални технически решения, например термичното разпадане на SO_3 до SO_2 (реакция 1) и/или термичното разпадане на NO до N_2 (реакция 2). Дали обаче това

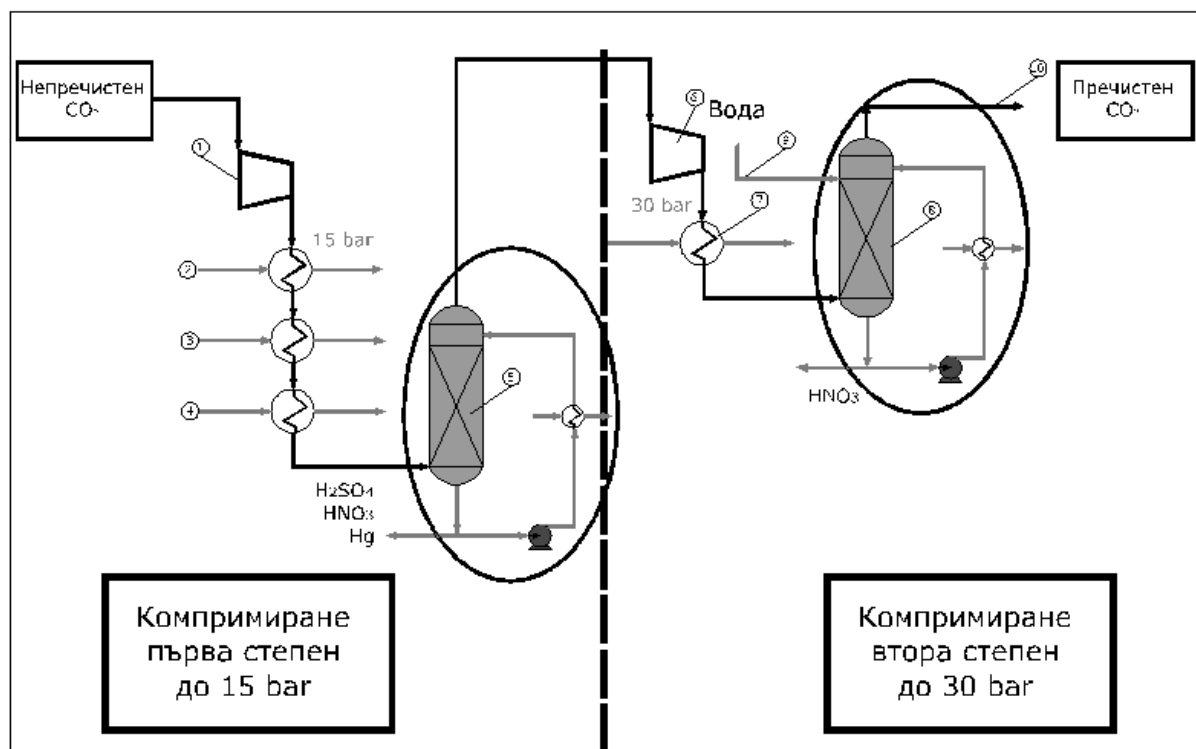
патентно решение на фирма „Foster Wheeler“ ще се наложи на световния пазар на CCS – технологиите е въпрос, на който тепърва ще се получи отговор.

Технология на фирма „Air Products“ [5]

Съвременните демонстрационни проекти обхващащи развитието на Охуfuel – технологиите за пречистване на обогатените с CO₂ димни газове и компримиране на относително чистия въглероден диоксид могат да бъдат изпълнени и в други различни варианти. В настоящия доклад като перспективна ще бъде разгледана технологията на фирма „Air Products“ (САЩ), която се базира на патента на V. White & R.J.Allam [6], така както е описан в публикациите на V. White et al. [5] и L.T. Muriciano et al. [7]

Основната идея, въз основа на която е развита технологията на фирма „Air Products“ (САЩ) се свежда до съчетаване на процесите на пречистване на CO₂ от NO, SO₂ и Hg с процесите на компримиране на въглеродния диоксид. Тази идея се реализира благодарение на познаването на динамиката и посоката на протичане на химическите процеси в реакционната „Охуfuel – зона“ (flame chemistry), както и на измененията, които протичат когато същите компоненти (CO₂, NO, SO₂, Hg) бъдат компримирани при подходящи налягания (gas pressure chemistry).

Представа за процесите протичащи при пречистването и компримирането на въглеродния диоксид може да се получи от фиг. 3, на която схематично е показана структурната схема на технологията демонстрираща патента на V. White & R. Allam [6].



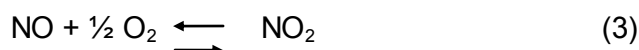
Фиг. 3. Структурна схема на инсталацията за пречистване на CO₂ от SO_x и NO_x съгласно с патента на V. White & R. Allam [6]

Както се вижда от фигурата непречистеният CO₂ постъпва първоначално в инсталацията за „Компримиране първа степен“ като газовата смес е със състав: 67 % CO₂, 8 % H₂O, 25 % инертни газове (N₂, O₂, Ar), SO_x (SO₂ + SO₃) и NO_x (NO + NO₂). Тя е с налягане 1,05 bar и температура 30 °C. Тук посредством компресорите ① този газ се компримира до 15 bar като междувременно се охлажда последователно в топлообменниците ② (с подхранваща вода за котелната инсталация, ③ (с кондензат) и ④ (с циркуляционна вода). По време на

компримирането в газовата смес протичат определени химически реакции, при които се образуват H_2SO_4 , HNO_3 и Hg (соли). Тези киселини (вкл. и живачните соли) се отделят от системата през междинния резервоар ⑤. По-нататък следва компримиране на газа във втората степен на инсталацията до 30 bar. Това става посредством компресорите ⑥, след което газът се охлажда в топлообменника ⑦ (с циркуляционна помпа) и постъпва в съда ⑧. Тук в системата се впръсква допълнително чиста вода по линията ⑨ с цел отделяне на HNO_3 от въглеродния диоксид. Пречистеният въглероден диоксид, който напуска блока за пречистване и компримиране на CO_2 е със състав: 76 % CO_2 и 24 % инертни газове (N_2 , O_2 Ar). Той е с налягане 30 bar и е наситен с вода (при 30 °C).

Реализацията на тази технология е възможна благодарение на протичането на няколко химически реакции, чиято последователност е дадена в следващия текст.

Както е известно, основният азотен оксид, който се образува при изгарянето на въглищата в горивните камери на парните котли е NO . За да може обаче този газ (NO) да се отдели от въглеродния диоксид той трябва да се окисли предварително до азотен диоксид (NO_2), което става по една добре известна равновесна реакция



Състоянието на тази равновесна реакция (3), зависи изключително от температурата в реакционната зона като при високи температури, тя е изместена наляво (т.е. към образуването на NO), а при ниско – надясно. Теоретичният анализ показва обаче, че при ниски температури и високи налягания (например 15 bar) равновесието мигновено се изтегля надясно, т.е. получава се азотен диоксид. По-нататъшен ход на реакциите при това налягане е описан от V. White et al в [5] в следната последователност:

Първоначално азотният диоксид си взаимодейства с SO_2 по реакцията:



като се твърди, че NO катализира тази реакция и ускорява образуването на SO_3 , а следователно и на H_2SO_4 по реакцията



От друга страна отделеният по реакция (3) азотен диоксид реагира с H_2O по реакцията



по която се получават азотиста киселина (HNO_2) и азотна киселина (HNO_3).

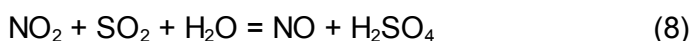
Получената азотиста киселина по-нататък се разпада до HNO_3 и NO по реакцията



С други думи чрез подходящ подбор на налягането, при което се компримират съдържащите CO_2 димни газове и впръскване на вода в определени участъци на технологичната схема е възможно те да се очистят от NO (като HNO_3) и SO_2 (като H_2SO_4).

Така накратко изглежда технологията на фирма „Air Products“ (САЩ), посредством която може производеният чрез Oxyfuel – процеса въглероден диоксид да се приведе във вид удобен за транспортиране в течно състояние и съхранение в геологични формации (като разбира се, предварително бъде изсушен).

Описаният химизъм на процесите всъщност може да се изрази и чрез само една основна сумарна реакция



Тази реакция е позната много отдавна и се е използвала при производството на H_2SO_4 по т.нар. камерен метод. Тя би следвало да протече напълно при компримирането на CO_2 до 15 bar, т.е. в първата степен на процеса. При това положение отделянето на NO (като HNO_3) се извършва във втората степен при 30 bar, тъй като това налягане е оптималното, при което окисляването на NO до NO_2 протича напълно.

Технологията на фирма „Air Products“ е в процес на непрекъснато изследване и развитие и все още (2012 г.) не е комерсиализирана. Ако обаче тя се обсъжда от друга гледна точка а именно прилагането на „Oxyfuel – процесите“ при изгарянето на високосернисти местни въглища остава открит въпроса дали SO_2 получен в реакционната зона може напълно да бъде изведен от системата, като H_2SO_4 по реакция 8 или пък това ще изисква допълнителни изменения в технологията. С други думи прилагането на „Oxyfuel - процесите“ при изгарянето на българските високосернисти въглища засега може да се разглежда само като вероятен технологичен вариант.

Заклучение

В заключение на разглежданията направени в настоящия доклад е необходимо да се подчертае, че Oxyfuel – технологиите за изгаряне на въглищата са все още в демонстрационна фаза, независимо от плановете за тяхната комерсиализация до 2020 г. (виж Табл. 1). Това обаче не изключва за в бъдеще те да бъдат експериментирани и с български високосернисти въглища с оглед перспективното им прилагане в новоизграждащите се български термични централи [8].

Приети символи и означения

CFB – Circulating Fluidized Bed

PC – Pulverized Coal

CCS – Carbon Capture & Storage (Technologies)

PSA – Pressurized Swing Adsorber

Литература

1. K. Thambimuthu, An Overview of Development in Oxyfuel Combustion Technologies for Power Plants with CCS, International Journal of Green House Gas Control, Sept, 2011
2. Recommendations for research to support the deployment of CCS in Europe beyond 2020, ZEP, EU, 2010
3. Йовчев М., П. Гаджанов, В. Попова Oxyfuel технологията за изгаряне на въглищата – описание на процеса и възможности за прилагането му в България, доклад. Международна научна конференция „Енергиен форум 2012“, Варна;
4. H. Hack, Z. Fan, A. Zeltzer, Advanced Oxyfuel combustion leading to zero emission power generation, 35th Integrated Techn. Conf. on Clean Coal Fuel Systems, Clear water, Florida, June, 2010
5. V. White, R. Allam, E. Miller, Purification of Oxyfuel – derived CO_2 for sequestration of EOR. First Oxyfuel Combustion Conference, Cottbus, Sept., 2009
6. V. White, R. Allam, Purification of Carbon Dioxide, US Patents, 2008/0173584, 2008/0173585 and 2008/01776174
7. L. T. Muriciano et al. Removal of SO_x and NO_x from Oxyfuel – derived CO_2 , 1st Oxyfuel Combustion Conference, Cottbus, Sept., 2009;
8. Йовчев М., Д. Попов, П. Гаджанов, В. Попова. ТЕЦ с нулеви емисии на вредности - съвместимост на postcombustion технологиите за редуциране на въглеродните емисии от ТЕЦ с Директива 1996/61 на Европейския Съюз. Годишник на Техническия университет – София, том 61, книга 2, 2011 г.

Настоят доклад е представен във връзка с изпълнението на научно-изследователски проект на тема „Анализ и синтез на технологии за редуциране на въглеродните емисии от българските ТЕЦ изгарящи местни високосернисти въглища“ финансиран от Фонд „Научни изследвания“ на Министерството на образованието, младежта и науката.