

**Енергопреобразуваща инсталация, използваща природен газ,
за комбинирано производство на електроенергия и водород с
възможност за улавяне на въглеродния диоксид**

доц. д-р инж. Димитър ПОПОВ, ТУ София, +359.2.9652303, dpopov@tu-sofia.bg
инж. Георги ГЕОРГИЕВ, ТУ София, +359.89.9921947, ggeorgiev@ggeorgiev.info

Новите технологии за производство на електроенергия се разработват с оглед пълното улавяне на емисиите на вредности от бъдещите електрически централи. В настоящата работа се анализират схеми за комбинирано производство на електроенергия и H_2 от централи базирани на природен газ, с нулеви или минимални емисии на CO_2 . Предлага се използването на цикъл с ултра сурьохритични параметри.

Dimitar POPOV, Georgi GEORGIEV

The newest technologies for power generation are developed against construction of zero emissions power plants. A concept for integrated plant for production of electricity with hydrogen stream is presented in this paper. All facilities related to the hydrogen production process are incorporated in the structure of Ultra Super Critical steam condition boiler. The steam generated is fed to USC steam turbine for high-efficient power generation.

Въведение

По-нататъшното развитие на човешката цивилизация е съпроводено с увеличаващо се потребление на енергия в нейните различни форми. В по-голямата си част енергията за непосредствена употреба в бита, транспорта и индустрията се получава след изгаряне на органични горива. При това се отделят значителни емисии на вредности. В последните тридесет години на миналият век се развиха успешно технологиите за улавянето на серни и азотни окиси и съвременните централи отделят минимални количества от тях. Същевременно в земната атмосфера се натрупват значително количество парникови газове и най-вече CO_2 , което може да причини не обратими промени в климата на Земята. С оглед на това се налага да се разработят нови технологии за енергопреобразуване с минимални или нулеви емисии на CO_2 . От сега е ясно, че това ще доведе до повишаване на цената на произвежданата енергия. В настоящата разработка се анализира възможността за създаване на електроцентрала използваща природен газ за съвместно производство на електроенергия и H_2 при минимални разходи за улавяне на въглеродните емисии. Предполага се, че H_2 ще бъде използван за захранване на бъдещата "водородна" икономика. За да се намалят разходите за улавяне на CO_2 е необходимо да бъде повишена неговата концентрация в изходящите газове. Една от възможностите за постигане на тази цел е използването на O_2 като окислител вместо атмосферен въздух, който ще се доставя от криогенна инсталация за разделане на въздуха.

Технологии за производство на водород

По-настоящем се използват три главни технологии за производството на H_2 : паров реформинг, автотермичен реформинг и реформинг с частично окисление. Паровия реформинг на природния газ в момента е най-евтиният начин за производство на H_2 . Пара с температура $700 - 1100$ °C се смесва с CH_4 в реактор, в присъствие на катализатор, при налягане $3 - 25$ bar. Автотермичния реформинг се извършва при налагане около 40 bar-a и температура $950 - 1050$ °C. Горивото и парата се смесват с O_2 , и частично изгарят за да отдели топлината необходима за последващите реакции на конверсия в присъствие на катализатор. Частичното окисление на природен газ или друго въглеродородно гориво може също да бъде използвано за производство на H_2 . При този процес горивото се изгаря със състен въздух или с O_2 при подстехиометрични условия в специален реактор при налягане $30 - 70$ bar и температура $1200 - 1450$ °C. При горелосочени процеси се произвежда т.нар. синтез-газ, съдържащ H_2 , CO_2 , CO и H_2O . Отличителна особеност на тези три процеса е производството на синтез-газ с високо налягане и температура. Този газ по-нататък се обработва при ниски налягания и температури, и крайният продукт е газова смес от H_2 и CO_2 , от която CO_2 може лесно да се отдели. Ясно е, че значителна полза може да бъде получена чрез свързването на процеса за производство на синтез-газ с електропроизводство.

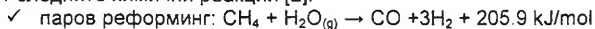
Възможности за комбинирано производство на H_2 и електроенергия

Най-простия и най-ефективен начин за достигане на горепоменатата цел е разширението на синтез-газа с високо налягане и температура в газова турбина. Използването на съвременни газови турбини в бинарни паро-газови цикли, дава възможност да се изградят централи с к.п.д. $\approx 60\%$. Следователно използването на комбинирани паро-газови цикли в схеми за производство на H_2 би било високо ефективно, но за това има следните пречки – основната от които е разликата в състава на синтез-газа и състава на работното тяло на съвременните газови турбини. Основен проблем е наличието на H_2 в синтетичния газ. Това налага провеждането на скъпоструваща и продължителна развойна дейност за създаването на газови турбини с работно тяло съдържащо предимно H_2 [1].

Друг начин за ефективно производство на H_2 , съпътствано с улавяне на CO_2 , е интегрирането на горелоспоменатите процеси в модерен парен цикъл. В настоящата работа се разглежда използването на ултра свръх критичен (УСК) паротурбинен цикъл. В последните десет години се появиха електроцентрали използващи УСК-процес с начална параметри на парата надминаващи 600 °C и налягане 300 bar. Почти всички от тях имат двойно междинно прегряване на парата.

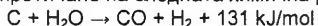
Интегриране на процес с частично окисление в УСК-енергиен блок

Производството на H_2 от природен газ може да се осъществи теоритично с една от следните химични реакции [2]:

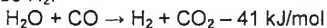


- ✓ CO₂ реформинг: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2 + 247.1 \text{ kJ/mol}$
- ✓ частично окисление: $\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 - 35.9 \text{ kJ/mol}$

За разлика от първите две ендотермични реакции показани по-горе, частичното окисление на CH₄ умерено екзотермичен процес с добив на синтез-газ и топлина. Следователно този процес е удобно да бъде използван за комбинирано производство на H₂ и електроенергия. Същевременно частичното окисление на природен газ, при значителен недостиг на окислител създава опасност от саждообразуване. За да се избегне това се добавя H₂O, водещо до протичане на следната химична реакция:



Полученият синтетичен газ се обработва след това в реактор за конверсия на CO с водна пара, по следната реакция, получавайки допълнително количество H₂:



Известно е от практиката, че процеса на конверсия протича на две температурни нива: високо температурна конверсия (350 °C) и ниско температурна конверсия (190 – 210 °C). Съществена особеност на предложената от нас концепция се състои в интергирането на всички елементи на конверсията на природния газ при частично окисление в структурата на правотоков парогенератор с УСК-параметри. Както е показано на фиг.1, частично окисление протича в горивната камера на парогенератора. Генерираната топлина се използва за паропроизводство. Синтетичният газ се явява топлоносител за всички нагревни повърхности. Реакторите за конверсия на CO с водна пара са също вградени в конструкцията на парогенератора.

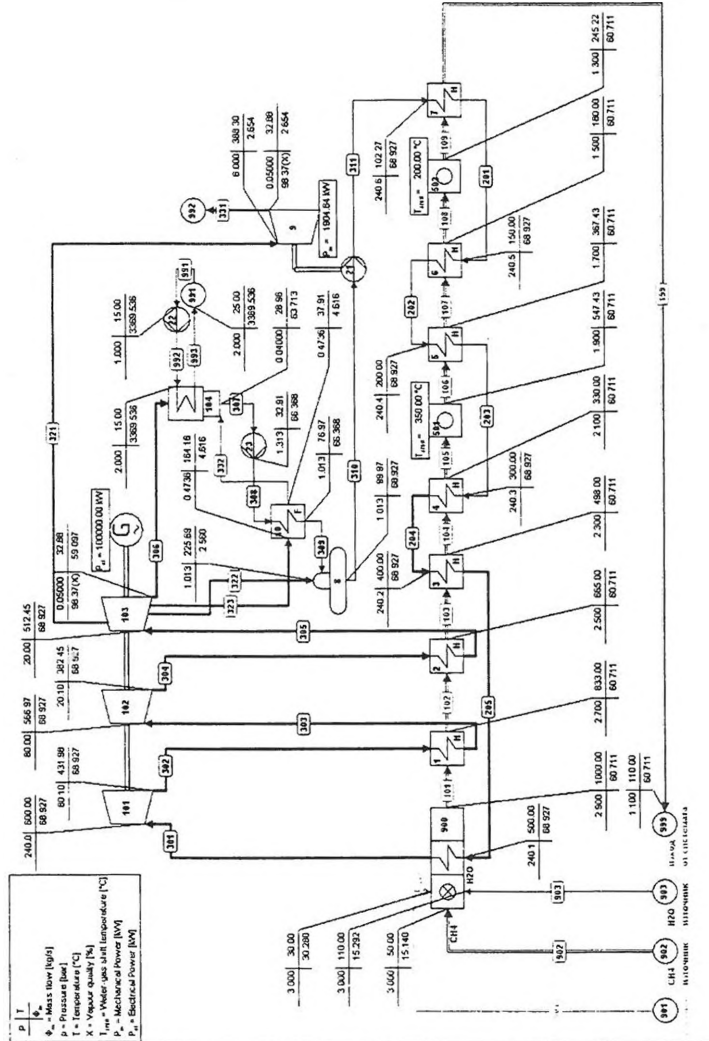
Математическите пресмятания и моделирането на гореописаните съоръжения и процеси е направено с програмата Cycle-Tempo [3]. Моделирани са схеми с единично и двойно междинно прегряване на парата.

Принципната топлинна схема се състои от следните елементи:

1, 2 – междинни паропрегреватели; 3, 4, 5 – радиационни нагревни повърхности; 6, 7 – економайзери; 8 – деаератор; 9 – приводна турбина; 10 – регенеративен подгревател; 21 – подхранваща помпа; 22 – циркулационна помпа; 23 – кондензна помпа; 100 – генератор; 101, 102, 103 – турбина (ЦВН, ЦСН, ЦНН); 104 – кондензатор; 501, 502 – високо и ниско температурни реактори за конверсия на CO с водна пара; 900 – реактор за частично окисление; 901 – източник на O₂; 902 – източник на CH₄; 903 – източник на H₂O; 991 – охладителна кула; 992 – кондензатор на приводната турбина; 999 – изход на синтез-газ

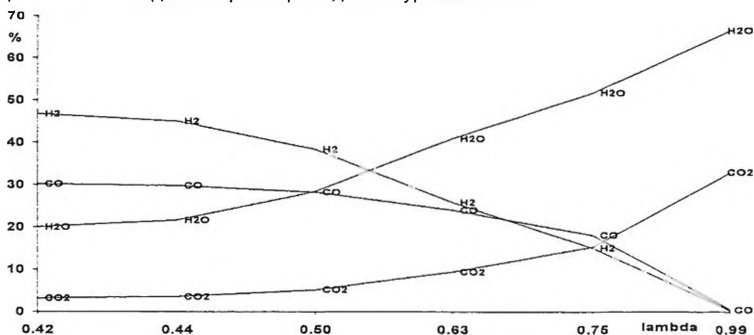
Подаваните в реактора за частично окисление 900 - чист кислород O₂ и метан CH₄ се смесват и изгарят при коефициент на излишък на кислород λ<1, а подаваната вода служи за намаляване на температурата на изхода от реактора за частично окисление до определени стойности и контрол на образуването на сажди. Получената смес от газове – CO, CO₂, H₂, H₂O, а при някои случаи и следи от O₂ и CH₄, се охлажда преминавайки последователно

Фиг. 1: схема на инсталация с частично окисление: $\lambda=0.5$



през нагревните повърхности от 1 до 7, минавайки междувременно през два реактора за конверсия на СО с водна пара (501 и 502). Пътя на газовата смес е по тръби с номера 1хх, а на изхода на системата имаме смес съдържаща предимно H_2 и CO_2 с не много висока температура и налягане.

По време на охлаждането си, газовата смес подгръва вода, която след парообразуване при свръх критични параметри се подава на входа на цилиндър високо налягане на турбина (101). Преди входовете на цилиндрите с средно и ниско налягане (102 и 103), парата се прегрява в междинни паропрегреватели 1 и 2. Пътя на работното тяло от турбината до кондензната помпа 23 е по тръби с номера 30х. След кондензатора 104 (и охлаждащият му кръг 991-22-104-991), чрез помпата 23 и регенеративния подгревател 10, водата се подава в деаератора 8 за намаляване на количеството газове в нея. Задвижваната от приводна турбина подхранваща помпа 21, засмуква и качва до необходимото налягане деаерираната вода и я подава за подгръване в екомомайзерите, нагревни повърхности 7-6-5-4-3 и реактора за частично окисление. Грееща пара за деаератора 8, приводната турбина 9 и регенеративния подгревател 10, се взимат чрез паротнемания от цилиндър ниско налягане (103) на турбината (тръби 32х). Кондензата от подгревателя 10 се връща по тръба 332 в кондензатора 104, а от приводната турбина 9 по тръба 331 в кондензатор на приводната турбина 992.



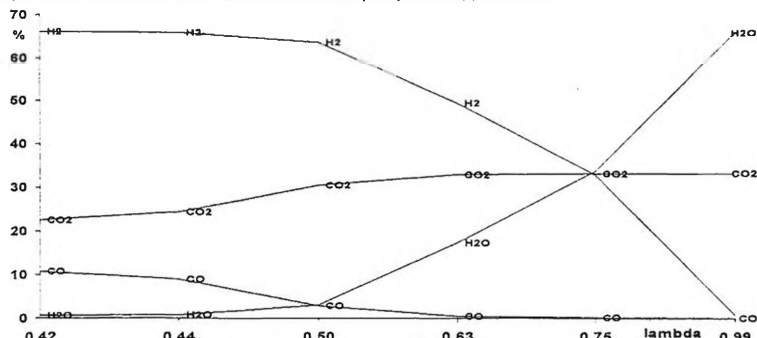
Фиг.2: %-съдържание на газовете на изхода от горивна камера (900)

На фиг.2 е показано %-съдържание на газовете на изхода от горивната камера. На фиг.3 е показано %-съдържание на газовете в синтез-газа на изхода от системата, а на фиг.4 е показана изменението на к.п.д.-то на система с 1 и 2 междинни паропрегревания на парата.

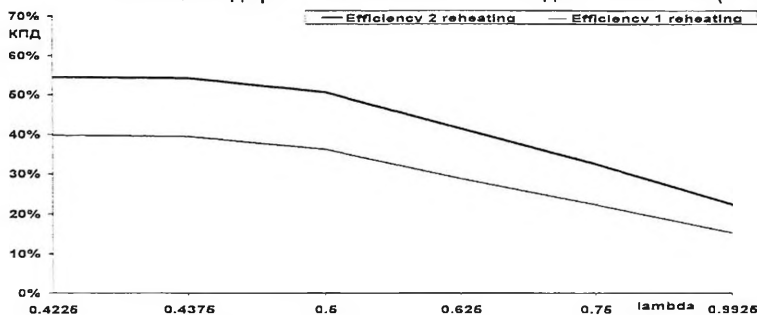
Изводи

Използването на предложената концепция води до добиването на синтез-газ с високо процентно съдържание на H_2 . Доказва се възможността всички елементи на процеси и съоръжения на конверсията на природения газ да се интегрират в структурата на правоков парогенератор с ултра

свърх критични параметри. Ефективността на процеса на електропроизводство съществено зависи от съотношението гориво-окислител (λ). Работата със значителен недостиг на O_2 благоприятства както процеса на добив на H_2 , така и електропроизводството.



Фиг.3: %-съдържание на газовете на изхода от системата (999)



Фиг.4: КПД на система с 1 и 2 междинни паропрегревания

Подаването на H_2O в реактора за частично окисление вместо пара дава възможност да се оптимизира отношението CO/H_2O , с което се избягва подаването на допълнително количество пара в реакторите за конверсия на CO .

Литература

1. Kvamsdal H.K., Ertesvåg I.S., Boland O., and Tolstad T., "Exergy analysis of gas-turbine combined cycle with CO_2 capture using pre-combustion decarbonization of natural gas", presented at the ASME TURBO conference, 2002
2. Zhu Jian N., A feasibility study of methane reforming by partial oxidation. 2001. Curtin University of technology. Library Information & Services.
3. Cycle-Tempo, Delft University of Technology