

Výzkum vysokoteplotní sorpce CO₂ ze spalin s využitím karbonátové smyčky

Marek Staf, Karel Ciahotný, VŠCHT Praha

Závěrečná konference programu CZ08, 30. 10. 2017

Základní informace k projektu



- období řešení 01/2015 – 04/2017,
- řešitelská pracoviště VŠCHT Praha, ČVUT a ÚJV Řež, a.s.,
- náklady projektu 26,7 mil Kč, z toho vlastní prostředky řešitelských pracovišť 6,5 mil Kč,
- bližší podrobnosti k projektu: <http://hitecarlo.vscht.cz/>.

Hlavní výzkumné aktivity projektu



- zpracování literární rešerše v oblasti procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky,
- testování vzorků českých vápenců v procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky v laboratorních podmínkách,
- modelování procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky,
- zpracování projektové dokumentace pro stavbu pilotní jednotky karbonátové smyčky,
- posouzení životnosti CO₂ v procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky,
- zpracování databáze průmyslových zdrojů vhodných pro aplikaci procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky,
- materiálový výzkum konstrukčních materiálů v podmínkách procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky.

Základy procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky



- odstraňování CO₂ ze spalin probíhá jeho chemickou reakcí s CaO (MgO) za vysokých teplot:



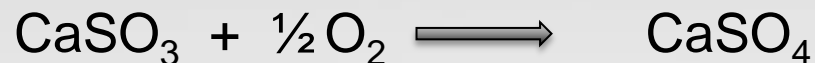
- regenerace adsorpčního materiálu se provádí zahřátím nad teplotu rozkladu vápence:



Vedlejší reakce probíhající při použití této technologie k čištění spalin

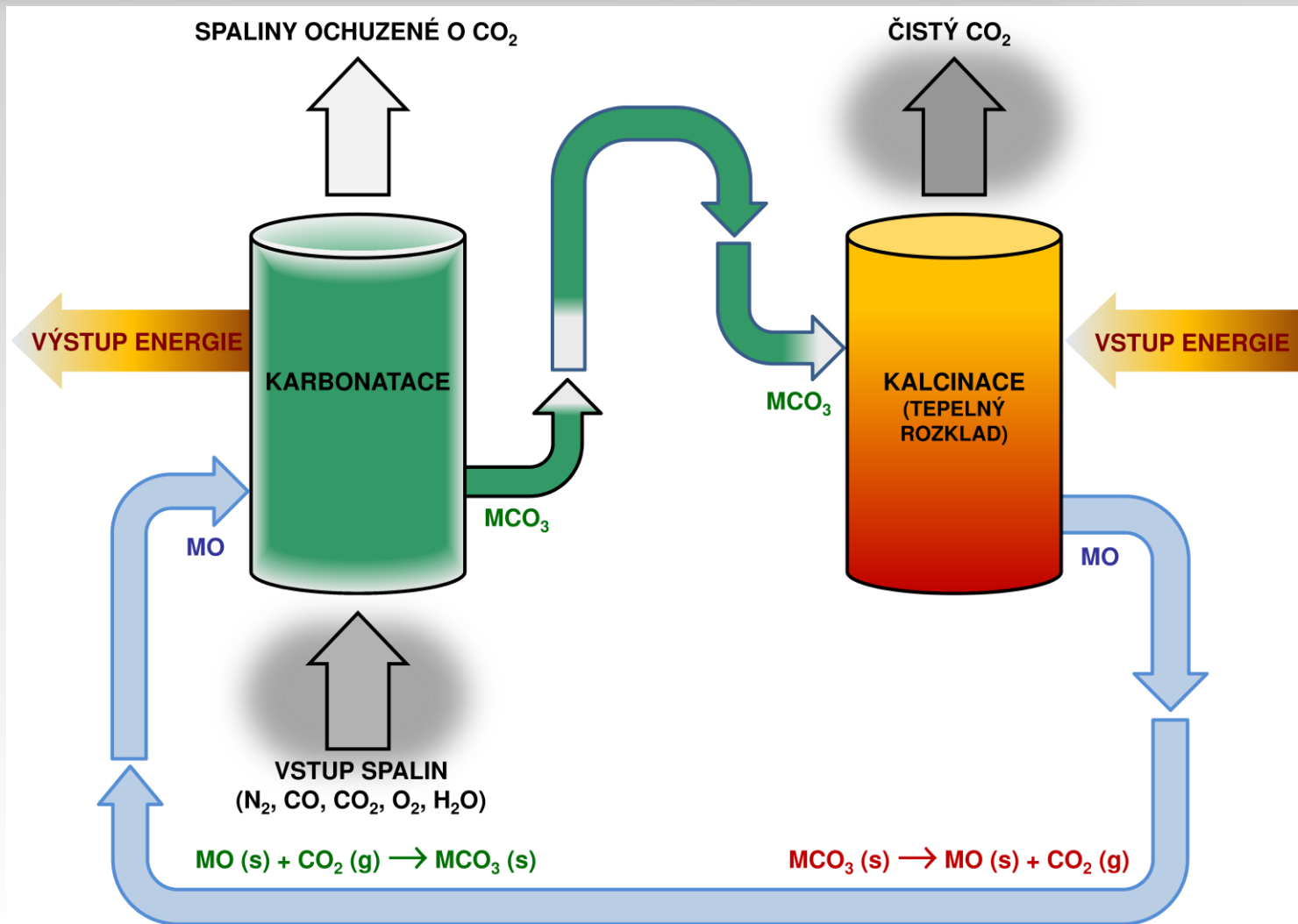


- pokud je ve spalinách přítomen SO_2 , reaguje obdobně, jako CO_2 :



- CaSO_4 je termicky stabilní do teplot cca 1300 °C a během kalcinace vápence se nerozkládá,
- proces je možné využít k současnému odsíření spalin.

Schématické znázornění procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky



Technologické uspořádání procesu



- obvykle se používají dva fluidní reaktory, jeden pro karbonataci CaO a druhý pro kalcinaci vápence,
- kalcinace spotřebovává velké množství tepla (jedná se o exothermní reakci),
- teplo se dodává spalováním dodatečného paliva v prostředí kyslíku (oxyfuel),
- uvolněný CO₂ má relativně vysokou čistotu, je znečištěn hlavně vodní parou vzniklou spálením vodíku z paliva,
- teplo uvolněné v karbonátoru se dá využít k výrobě vodní páry o vysokých parametrech

Výsledky literárního průzkumu



Výzkumná pracoviště zabývající se danou problematikou:

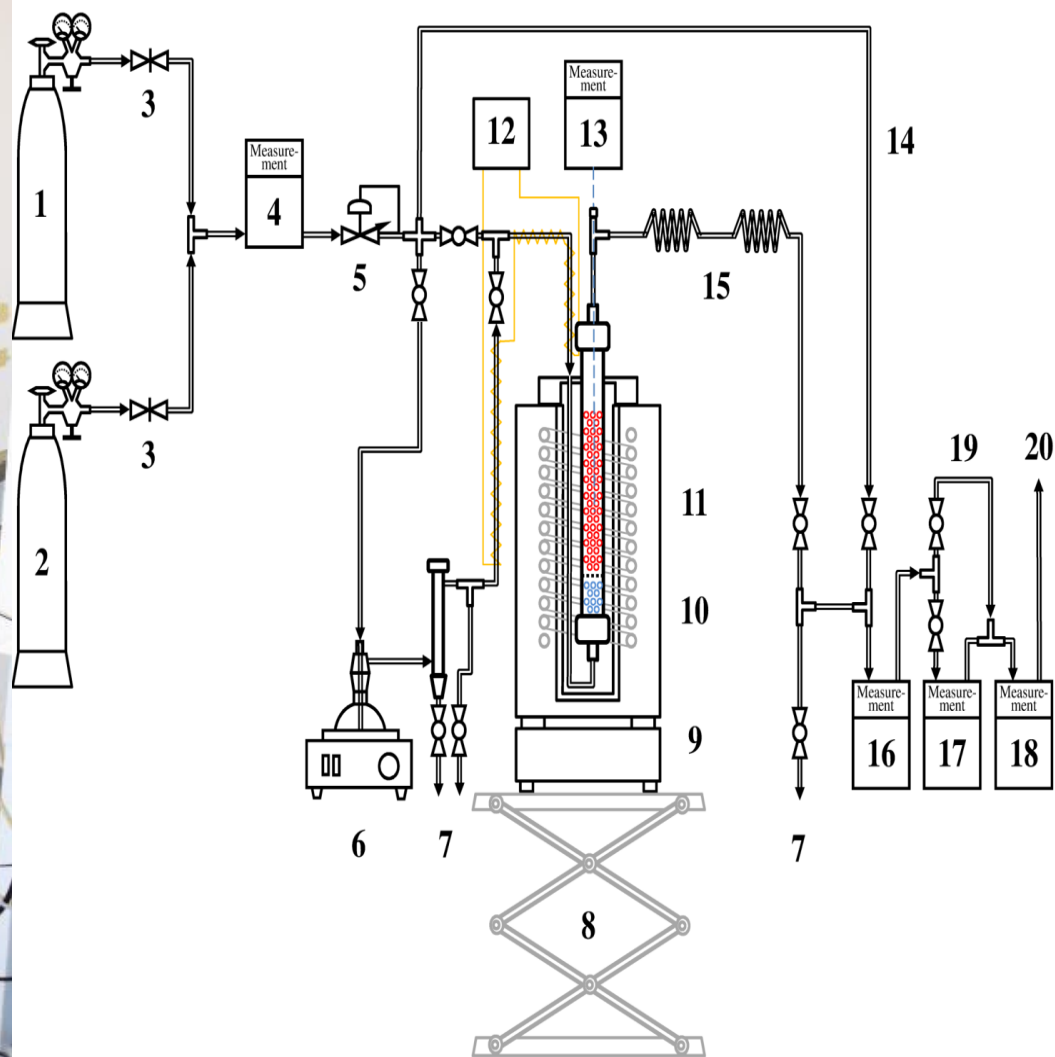
- Instituto Nacional del Carbón, Elektrárna La Pereda, Španělsko: $1,7 \text{ MW}_{\text{th}}$, 2 fluidní reaktory, průměr 70 cm, výška 15 m
- Universita Darmstadt, Německo: 1 MW_{th} , 2 fluidní reaktory, průměr 60/40 cm, výška 8,6/11,4 m
- Universita Stuttgart, Německo: $200 \text{ kW}_{\text{th}}$, 2 fluidní reaktory, průměr 21/33 cm, výška 10/6 m
- Canmet Energy, Kanada: $75 \text{ kW}_{\text{th}}$, 2 fluidní reaktory, průměr 10 cm, výška 5 m

Testování českých vápenců v laboratorních podmínkách

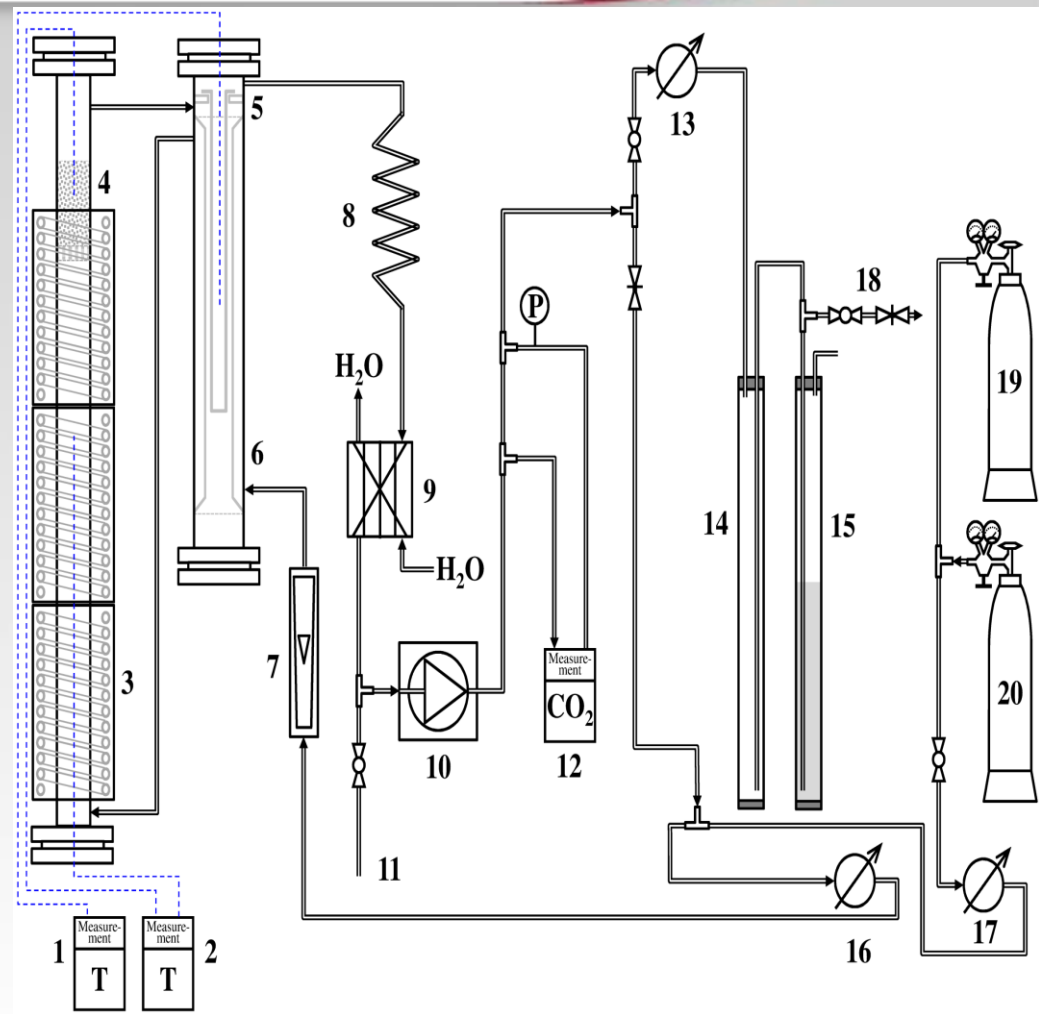


- soubor 11 vzorků z různých lomů,
- stanoveno složení všech vzorků – odhad sorpční kapacity pro CO_2 ,
- stanoven obsah CO_2 chemicky vázaného ve vzorcích vápenců pomocí element. analýzy,
- proměřeny ads. kapacity vápenců pro čistý CO_2 pomocí přístroje Quantachrome AsiQ v opakovaných cyklech při $650\text{ }^\circ\text{C}$,
- vzorky s nejvyššími sorpčními kapacitami pro CO_2 dále testovány v průtočných aparaturách s pevným a fluidním ložem sorbentu s použitím modelových směsí plynů v opakovaných cyklech,
- nejlepší vzorky testována na pilotní aparatuře s fluidním ložem adsorbentu v opakovaných cyklech.

Laboratorní aparatura s pevnou vrstvou sorbentu



Fluidní pilotní aparatura



Modelování procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky



- prováděno na ČVUT a v ÚJV Řež,
- na ČVUT model pro velikost zařízení $250 \text{ kW}_{\text{th}}$,
- v ÚJV vytvořen model pro velikost zařízení $40 \text{ kW}_{\text{th}}$,
- předpokládá se, že model ČVUT bude výhledově využit k přípravě projektové dokumentace pro stavbu pilotní jednotky vysokoteplotní karbonátové smyčky, která doplní pilotní fluidní kotel,
- model ÚJV byl využit pro přípravu projektové dokumentace zařízení vysokoteplotní karbonátové smyčky menší velikosti.

Projektová dokumentace pro stavbu pilotní jednotky karbonátové smyčky



- zpracována na úrovni předběžné studie proveditelnosti v ÚJV,
- vychází z modelových výpočtů,
- kromě technologie karbonátové smyčky obsahuje také koncepci měření a řízení zařízení a koncepci vizualizace procesních parametrů, sledování stavu zařízení a vyhodnocování experimentů,
- součástí je kompletní výkresová dokumentace pro nestandardní součásti zařízení,
- dokumentace slouží současně jako výrobní pro komponenty, které nejsou běžně dostupné.

Posouzení životnosti CO₂ v procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky



- řešeno na VŠCHT pomocí speciálního software GaBi,
- určeny environmentální dopady procesu na úbytek surovin, klimatické změny, acidifikaci, eutrofizaci, ekotoxicitu, vznik troposférického ozonu a úbytek stratosférického ozonu,
- určena úplná uhlíková stopa provozu vysokoteplotní karbonátové smyčky,
- vytvořeny strukturalizační tabulky modelu LCA, které znázorňují fáze procesu, ve kterých dochází k největším benefitům či největším dopadům na životní prostředí,
- testovány vlivy proměnných parametrů provozu zařízení na hodnoty jednotlivých environmentálních dopadů,
- navržena opatření vedoucí ke snížení environmentálních dopadů včetně uhlíkové stopy.

Databáze průmyslových zdrojů vhodných pro aplikaci vysokoteplotní karbonátové smyčky



- zpracována na základě statistických údajů shromažďovaných v ČHMI,
- zahrnuje 19 tepelných elektráren (cca 32 Mt CO₂/rok),
- dále je v databázi 166 tepláren (cca 18 Mt CO₂/rok),
- 22 provozů v metalurgickém průmyslu (cca 6 Mt CO₂/rok),
- 10 cementáren a vápenek (cca 3 Mt CO₂/rok),
- celkem 233 zdrojů (cca 67 Mt CO₂/rok),

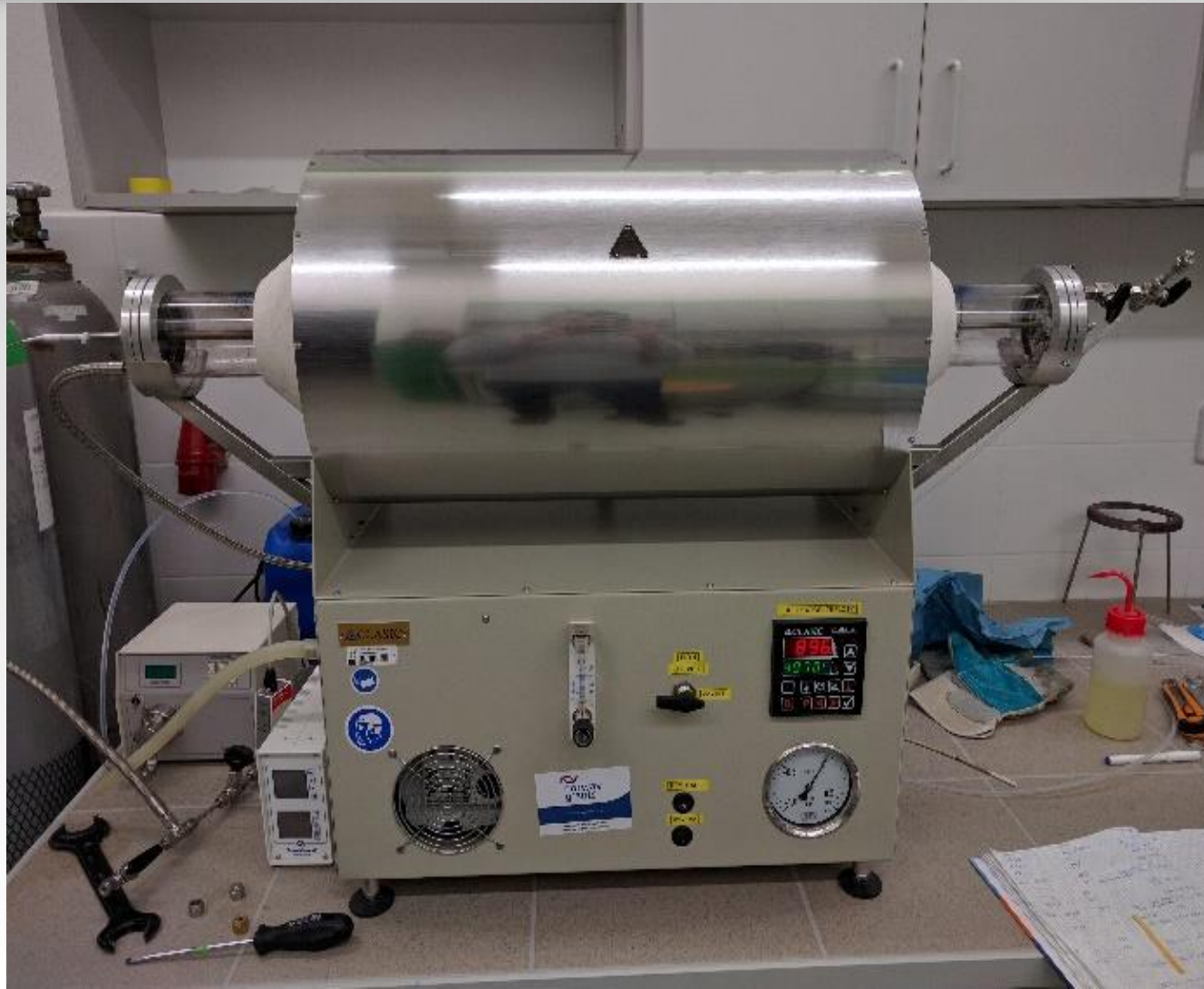
- výběrové kritérium 50 kt CO₂/rok splnilo 16 elektráren, 37 tepláren, 9 cementáren, 6 metalurgických provozů a některé další technologie (chemický průmysl, rafinérie).

Materiálový výzkum konstrukčních materiálů pro vysokoteplotní karbonátovou smyčku



- na VŠCHT sestavena laboratorní testovací aparatura pro testy vybraných kovových materiálů za vysokých teplot v prostředí odpovídajícím procesu vysokoteplotní karbonátové smyčky,
- testy probíhaly při teplotách až 1000 °C v prostředí obsahujícím CO₂, vodní páru SO₂ a kyslík v podobných koncentracích, které se předpokládají v procesu karbonátové smyčky,
- testovány antikoroziční oceli 316, Inconely a Incoloy,
- u většiny testovaných materiálů pozorována rychlá koroze jejich povrchu.

Aparatura pro testování konstrukčních materiálů pro vysokoteplotní karbonátovou smyčku



- Proces vysokoteplotní karbonátové smyčky má slibné předpoklady pro průmyslovou aplikaci.
- Technologii je však potřeba umístit hned za spalovací kotel, protože pracuje za vysokých teplot.
- Možnost současného odsíření spalin.
- Fluidní reaktory pro odstraňování CO₂ (karbonátor), kalcinaci vápence (kalcinátor) a pro případné odsíření spalin.
- Ve srovnání s ostatními vyvíjenými procesy dekarbonatace spalin je výhodou možné využití tepla vloženého do procesu.
- Největší překážky v materiálové oblasti – koroze konstrukčních materiálů.



Ministerstvo financí
České republiky



Děkuji Vám za pozornost

Karel.Ciahotny@vscht.cz