

ENERGETICKÉ OKRUHY S OXIDEM UHLIČITÝM

CARBON DIOXIDE POWER CYCLES

Jan Berka ^{a, b)}, Otakar Frýbort ^{a)}, Tomáš Hlinčík ^{b)}, Alice Vagenknechtová ^{b)} a Eliška Purkarová ^{b)}

^{a)} Centrum výzkumu Řež s.r.o., Husinec – Řež, Hlavní 130, 250 68 Řež

^{b)} Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Technická 1905, 166 28 Praha 6

Abstrakt

Energetické okruhy využívající jako pracovní médium oxid uhličitý (CO₂) představují alternativu k parovodním okruhům pro pokročilé jaderné i nejaderné zdroje energie. Výhodou CO₂ okruhů jsou např. kompaktní rozměry turbíny, případně vyšší dosažitelná účinnost konverze tepelné energie na energii elektrickou. CO₂ okruhy jsou také předmětem rozsáhlého výzkumného programu s mezinárodní účastí. Výzkumné aktivity se zaměřují mimo jiné na odolnost konstrukčních materiálů v prostředí pracovního média nebo kontrolu jeho chemického složení. V příspěvku budou prezentovány vybrané výsledky výše uvedených výzkumných aktivit.

Abstract

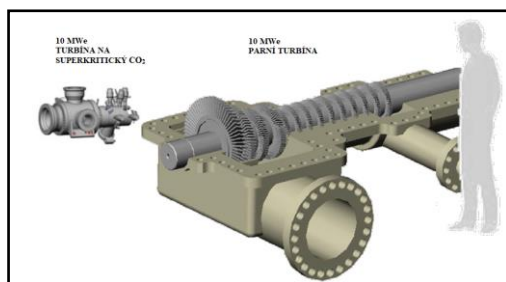
CO₂ power cycles are alternative to conventional steam power cycles. The power cycles with supercritical CO₂ (sCO₂) can be used in nuclear and also non-nuclear power industry. The advantage of sCO₂ is more compact size of power cycle components – especially turbine and higher power conversion efficiency. Research organisations, universities and industrial companies are concerned in the extensive research program concerning sCO₂ cycles. Among the activities is also sCO₂ power cycle chemistry investigation and structural material degradation tests. The selected results are presented in the article.

Úvod

Zvyšující se poptávka po elektrické energii, při jejíž výrobě vzniká méně emisí oxidu uhličitýho a dalších nežádoucích látek, vede k hledání nových efektivnějších energetických zdrojů. Jednou z cest ke zvýšení účinnosti konverze tepelné energie na elektrickou, je využít cyklus využívající oxide uhličitý v nadkritickém stavu (sCO₂) s turbínou pracující v tzv. Braytonově cyklu. Účinnost konverze může v tomto uspořádání přesáhnout i 50 %. [1], [2], [3]. Oxid uhličitý se nachází v nadkritickém stavu při teplotě vyšší než 30,98 °C a zároveň tlaku vyšším než 7,32 MPa [2]. Účinnost konverze se zvyšuje s teplotou zejména v rozmezích 500 až 950 °C, proto je tato technologie vhodná pro celou řadu vysokoteplotních aplikací v jaderné i nejaderné energetice. Jde zejména o sekundární cykly pokročilých jaderných reaktorů (tzv. Generace IV), dále aplikace využívající solární a geotermální energii, případně fosilní i alternativní paliva. Seznam aplikací lze nalézt v citaci [3]. Další výhodou sCO₂ cyklů jsou menší rozměry komponent, např. turbína je znatelně menší než turbína srovnatelného výkonu pro parní cyklus, viz porovnání velikostí 10 MW turbíny na obr. 1 [4].

Výzkum a vývoj v oblasti sCO₂ energetických cyklů

Energetické cykly využívající sCO₂ jsou předmětem výzkumu a vývoje s mezinárodní účastí. Předmětem řešení je např. fyzikální chování a termohydraulika sCO₂, konstrukce a design komponent, materiálový výzkum atd. Pro výzkumné účely a ověření funkčnosti sCO₂ cyklů bylo postaveno několik experimentálních zařízení a demonstračních jednotek. Jako příklad větší demonstrační jednotky lze uvést jednotku Echogen v USA určenou k využití odpadního tepla. Výkon této jednotky se pohybuje mezi 7–8 MW, teplota pracovního média se v optimálním provozu pohybuje v rozmezí 500 až 550 °C. Minimální teplota na ohřevu, ale může být už 85 °C, což umožňuje využití nízkopotencionálního odpadního tepla [3].



Obr. 1: Porovnání rozměrů 10 MWe turbín na superkritický CO₂ a vodní páru [4]

Další experimentální zařízení se nacházejí v Jižní Koreji (smyčka SCIEL), USA (experimentální smyčka KAPL) nebo Německu (sCO₂ smyčka SCARLETT ve Stuttgartu) [3]. V ČR lze nalézt sCO₂ smyčku v Řeži. Hlavní parametry smyčky jsou uvedeny v tab. 1.

Tab. 1: Hlavní parametry sCO₂ smyčky v Řeži

Maximální teplota média ve smyčce	550 °C
Maximální tlak ve vysokotlaké sekci	25 MPa
Maximální tlak v nízkotlaké sekci	12,5 MPa
Maximální tok média	0,4 kg.s ⁻¹
Objem smyčky	0,08 m ³

S touto smyčkou souvisí výzkumný program, kterého se účastní kromě zahraničních partnerů i výzkumné organizace, univerzity i průmyslové podniky z ČR. Tento výzkumný program zahrnuje mimo jiné i výpočty termohydrauliky sCO₂ cyklů, konstrukci komponent, materiálový výzkum, v neposlední řadě byl v loňském roce zahájen projekt zaměřený na chemii, čištění a kontrolu čistoty sCO₂ média.

Postup řešení a dílčí výsledky ve vybraných oblastech výzkumu sCO₂ cyklů

Nečistoty v sCO₂ médiu v energetických cyklech

Jedním z cílů výzkumných aktivit zaměřených na chemii sCO₂ média je identifikace příměsí, které se mohou v médiu pravděpodobně vyskytovat a které mohou ovlivnit životnost a parametry energetických zařízení. Tyto informace zatím nejsou v dostupné zahraniční literatuře dostatečně publikovány. Jedním ze zdrojů mohou být údaje z provozu jaderných elektráren využívajících CO₂ jako primární chladivo reaktoru. Takové reaktory – tzv. Advanced Gas Cooled Reactors – AGR jsou provozovány ve Velké Británii [5]. CO₂ jako primární chladivo byl využit i u první jaderné elektrárny v bývalé ČSSR v Jaslovských Bohunicích [6].

Zdrojem nečistot v CO₂ médiu jsou např. příměsí ve vstupním plynu, dále zbytkový vzduch (a vlhkost) v systému po naplnění plynem, zbytky maziv a organických látek po výrobě, látky, které se během provozu desorbují z vnitřních povrchů a v neposlední řadě i produkty koroze a chemických reakcí probíhajících v systému při provozu. Dle údajů výrobců technických plynů i z experimentálních výsledků vyplývá, že dodávaný CO₂ obsahuje typicky tyto příměsí: vodu, kyslík, oxid uhelnatý, uhlovodíky, dusík a zbytky olejů. Obsah těchto příměsí se liší dle třídy čistoty plynu, u nečistších (čistota 5.3) plynů se objemové zlomky příměsí pohybují v jednotkách ml.m⁻³ (objemových ppm). Cena plynu této čistoty je ale poměrně vysoká. Je pravděpodobné, že jako plnivo pro systémy pracující s oxidem uhličitým bude využit daleko levnější plyn nižší čistoty. Např. cenově dostupný a běžně používaný CO₂ čistoty 3.0 obsahuje až stovky ml.m⁻³ zmíněných příměsí.

V CO₂ médiu v energetických okruzích lze očekávat tyto příměsí: kyslík, vodu, vodík, oxid uhelnatý, methan, dusík, případně organické látky, např. zbytky olejů atd. [3], [7]. Z hlediska koroze energetických zařízení je důležitý především obsah H₂O a O₂. Přítomnost těchto látek korozi kovových materiálů zpravidla urychluje. Vliv na korozi, ale za určitých podmínek mohou mít i další z uvedených příměsí. Např. v primárním okruhu elektrárny A1 byl sledován obsah H₂O, olejů, H₂ a některých dalších příměsí (H₂S, NH₃, aj.). Obsah vody v primárním CO₂

se v průměru pohyboval mezi 700 a 1200 mg·kg⁻¹, přičemž její obsah v dodávaném plynu byl asi stokrát nižší [6]. Ke zvýšení obsahu vody docházelo během provozu zařízení.

V případě tzv. cyklů s přímým spalováním může dosahovat obsah příměsí v sCO₂ médiu až několika obj. % [8], [9], [10]. Takto výrazný podíl dalších látek již ovlivňuje termodynamické vlastnosti pracovního média a účinnost cyklu. Např. bylo zjištěno, že pokles čistoty média o 4,4 % způsobí zvýšení příkonu systémového kompresoru o 6 %. Pokud čistota média poklesne dále na hodnotu kolem 90 %, příkon kompresoru se zvýší o 34 % při srovnání s příkonem při stlačování čistého CO₂. Tento nárůst příkonu je způsoben poklesem hustoty média obsahem příměsí.

Během provozní kampaně sCO₂ smyčky v Řeži, která trvala 1 000 hodin, bylo provedeno několik odběrů média za účelem zjištění organických provozních nečistot v cirkulujícím médiu v zařízení. Dle dřívějších zkušeností z provozu podobných zařízení bývá, cirkulují médium znečištěno organickými látkami – mazivy, odmašťovadly atd., které zůstaly na vnitřních površích z výroby. Během provozu při zvýšené teplotě mohou z těchto látek vznikat další, i složitější, organické látky. Odstranění těchto látek z vnitřku zařízení (nejen z cirkulujícího média) bývá dlouhodobou záležitostí [11]. Smyčka byla provozována při teplotě 550 °C v testovací sekci a tlaku 20 MPa ve vysokotlaké části. Vzorkování bylo provedeno odběrem plynu na nízkotlaké větvi smyčky přes sorpční trubičku s aktivním uhlím. Následně byly adsorbované látky desorbovány sirouhlikiem a stanoveny pomocí plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Obsah organických látek v médiu na začátku provozu se pohyboval kolem 2 μg·l⁻¹ (vtaženo na objem plynu při 25 °C a 100 kPa). Ve vzorku byl detekován především benzen a toluen. Během provozu byl plyn průběžně ze smyčky odpouštěn a nahrazován za nový z tlakových láhví (CO₂ čistoty 4.0) v množství přibližně 40 kg za den. Tímto způsobem se podařilo obsah organických látek v médiu rapidně snížit až na 0,025 μg·l⁻¹ na konci 1 000 h kampaně.

Čištění a analytická kontrola čistoty média v sCO₂ okruzích

Výzkum této problematiky bude probíhat i v následujících letech. Na základě informací týkajících se nečistot v CO₂ se výzkum zaměří na separaci a monitorování především těch příměsí, které se budou vyskytovat v médiu permanentně a mohou urychlovat korozi materiálů, především vody, kyslíku, vodíku, methanu, popř. dalších. Předmětem výzkumu budou metody separace založené na adsorpci na vybraných materiálech. Při návrhu metod analytické kontroly čistoty lze využít získané poznatky z dalších technologií – podrobnosti viz [12].

Pro monitorování vlhkosti lze využít optický hygrometr pracující na principu lomu infračerveného světla s tím, že je tento hygrometr třeba vybavit sondou do tlaku 20 MPa, kterou výrobce také nabízí, a tuto sondu umístit v nízkotlaké větvi smyčky. Pro monitorování dalších jednoduchých příměsí je možné využít plynový chromatograf heliově-ionizačním detektorem (GC-HID), ideálně napevno spojeným s odběrovým místem smyčky. Metodu GC-HID je potřeba modifikovat pro stanovení příměsí v matici CO₂. Pro stanovení obsahu vyšších organických látek lze využít plynovou chromatografii s plamenově ionizačním detektorem (GC-FID) nebo zmíněnou GC-MS.

Korozní odolnost materiálů v prostředí sCO₂

Během zmíněné 1 000 h provozní kampaně sCO₂ smyčky v Řeži (550 °C, 20 MPa) byly v testovací sekci smyčky exponovány vzorky více než 10 druhů různých slitin potenciálně vhodných pro komponenty sCO₂ energetických systémů. Mezi testovanými slitinami byly feriticko-martenzitické i austenitické oceli i vysokoteplotní niklové slitiny. Vyhodnocení korozního napadení vzorků probíhá a bude dokončeno pravděpodobně koncem roku 2020. Dle předběžných výsledků byly zjištěny rozdíly v korozním chování jednotlivých vzorků. Např. korozní vrstva na austenitické oceli 316 nebo niklové superslitině Inconel 738 byla po expozici silná jen několik desetin μm a korozní poškození do hloubky nebylo zjištěno, na niklové slitině Inconel 718 byla pozorována korozní vrstva několik desítek μm silná.

Závěr

Energetické cykly využívající sCO₂ mají široké využití v jaderné i nejaderné energetice. S jejich využitím lze dosáhnout vyšší účinnosti konverze tepelné energie na elektrickou při současném zmenšení turbíny. Výzkumného programu v této oblasti se účastní i výzkumné organizace a průmyslové podniky v ČR. Předmětem výzkumu je mimo jiné i chemie chladiva a odolnost materiálů. Během let 2019 a 2020 bylo dosaženo některých dílčích výsledků i v posledně jmenovaných oblastech. Řešení problematiky bude pokračovat i v dalších letech, kdy lze očekávat další výsledky.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl za podpory Technologické agentury České republiky, projektu TK02030023 „Čištění a kontrola čistoty plynného média CO₂ okruhů“.

Literatura

- [1] ENERGY.GOV (2020): *SCO₂ Power Cycles for Fossil Fuels*. Department of Energy, [online]. Available at: <https://www.energy.gov/sco2-power-cycles/sco2-power-cycles-fossil-fuels>
- [2] Feher, E.G. (1967): *The Supercritical Thermodynamic Power Cycle*. Advances in Energy Conversion Engineering: Papers Presented at 1967 Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Miami Beach (FL).
- [3] Braun, K., Friedman, P., Dennis, R. (2017): *Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (sCO₂) Based Power Cycles*. Woodhead Publishing. ISBN 978-0-08-100804-1
- [4] Persichilli, M., Kacludis, A., Zdankiewicz, E., Held, T. (2012): *Supercritical CO₂ Power Cycle Developments and Commercialization: Why sCO₂ can Displace Steam*. *Power-Gen India & Central Asia*. pp. 1-15, [online]. Available at: <http://www.echogen.com/documents/why-sco2-can-displace-steam.pdf>
- [5] IAEA (2020): *Operational & Long-Term Shutdown Reactors*. PRIS – Power Reactor Information System, [online]. Available at: <https://pris.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/OperationalReactorsByType.aspx>
- [6] Feik, K., Kmošena, J. (2010): *Jadrová elektrárna A1 v kocke*. Slovenská nukleárna spoločnosť, Bratislava. ISBN 978-80-89090-76-1
- [7] Hudský, T. (2015): *Special purification and purity control methods for advanced nuclear reactors*. Diplomová práce, Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Praha.
- [8] Allam, R.J., Fetvedt, J.E., Forrest, B.A., Freed D. (2014): *The Oxy-Fuel, Supercritical CO₂ Allam Cycle: New Cycle Developments to Produce Even Lower-Cost Electricity From Fossil Fuels Without Atmospheric Emissions*. Report GT2014-26952, ASME.
- [9] EPA (2015): *Environmental Protection Agency, Standards of performance for greenhouse gas emissions from new, modified, and reconstructed stationary sources: electric utility generating units*. Environmental Protection Agency (EPA).
- [10] EPRI (2014): *Electric Power Research Institute. Performance and Economic Evaluation of Supercritical CO₂ Power Cycle Coal Gasification Plant*. Report, EPRI, Palo Alto (CA).
- [11] Berka, J., Viden, I., Kozmík, V. (2012): *Organické látky detekované v heliovém okruhu experimentální výzkumné aparatury k simulaci chlazení jaderného reaktoru při zahájení provozu*, Chemické listy, roč. 106, str. 980-987. ISSN 0009-2770

- [12] Berka, J., Matěcha, J., Černý, M., Viden, I., Sus, F., Hájek, P. (2012): *New experimental device for VHTR structural material testing and helium coolant chemistry investigation – High Temperature Helium Loop in NRI Řež*. Nuclear Engineering and Design, Vol. 251, pp. 203-207. ISSN 0029-5493

