

# Νέες Τεχνολογίες Αξιοποίησης Ορυκτών Στερεών Καυσίμων

Dr Κυριάκος Δ. Πανόπουλος

Ερευνητής Β' ΕΚΕΤΑ/ΙΔΕΠ

**CleanCOALtech:**

28 Ιανουαρίου 2015 – ΚΑΠΕ

# Στόχοι του μαθήματος

- Περιγραφή τεχνολογιών με έμφαση στα πρωτοποριακά στοιχεία
- Στοιχεία κύριων και περιφερειακών νέων τεχνολογιών
- Παραδείγματα Εφαρμογής σε παγκόσμιο επίπεδο – πλεονεκτήματα έναντι συμβατικών τεχνολογιών
- Ελληνικό ενδιαφέρον εφαρμογής
- Έρευνα σε παγκόσμιο επίπεδο – Στοιχεία έρευνας στην Ελλάδα
- Βιβλιογραφία – Αναγκαίο επιστημονικό υπόβαθρο
- Ερωτήσεις / Απαντήσεις

# Περιεχόμενα

## Προηγμένα συστήματα καύσης

- Μέτρα αύξησης του βαθμού απόδοσης
- Ρευστοποιημένες κλίνες
- Ειδικές τεχνολογίες για μείωση περιβαλλοντικών επιπτώσεων
- Μικτή καύση
- Χρήσεις παραπροϊόντων καύσης

## Κατακράτηση και αποθήκευση του CO<sub>2</sub>

- Κατακράτηση πριν την καύση
- Κατακράτηση μετά τη καύση
- Ειδικές κατηγορίες τεχνολογιών
- Βοηθητικές τεχνολογίες

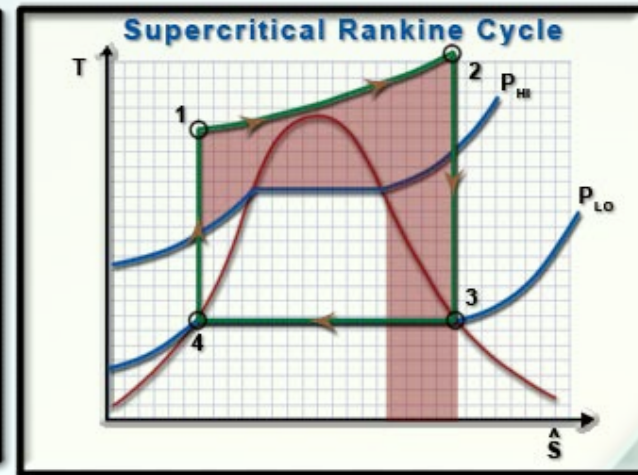
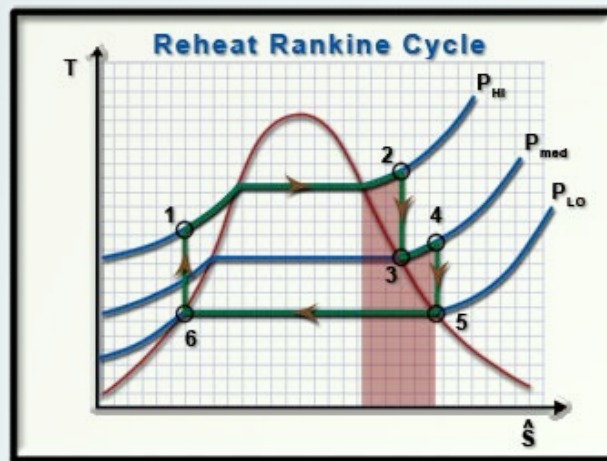
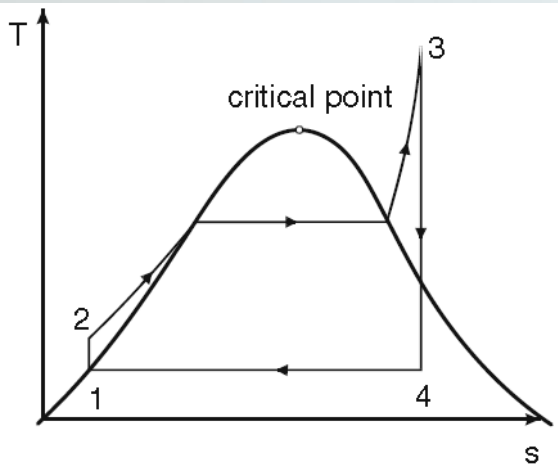
## Αεριοποίηση

- Αεριοποίηση γαιάνθρακα
- IGCC
- Καθαρισμός αερίου
- MEA /MDEA / Selexol / Rectisol
- Παραγωγή χημικών
- Παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου (SNG)
- Τεχνική σύνθεσης Fischer–Tropsch

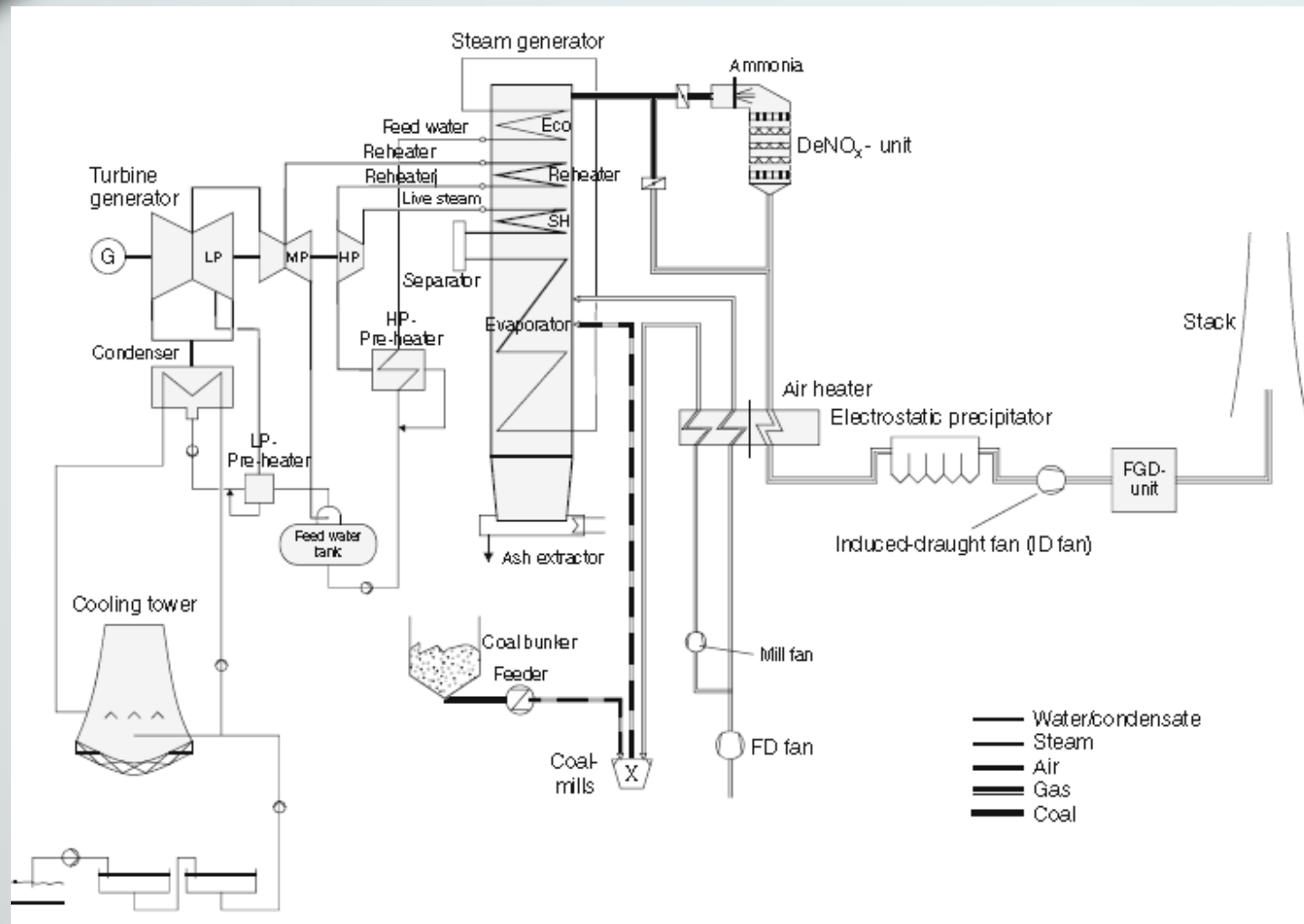
# Βελτιώσεις επί του κύκλου Rankine

## Αναθερμάνσεις ατμού

### Υπερκρίσιμα χαρακτηριστικά



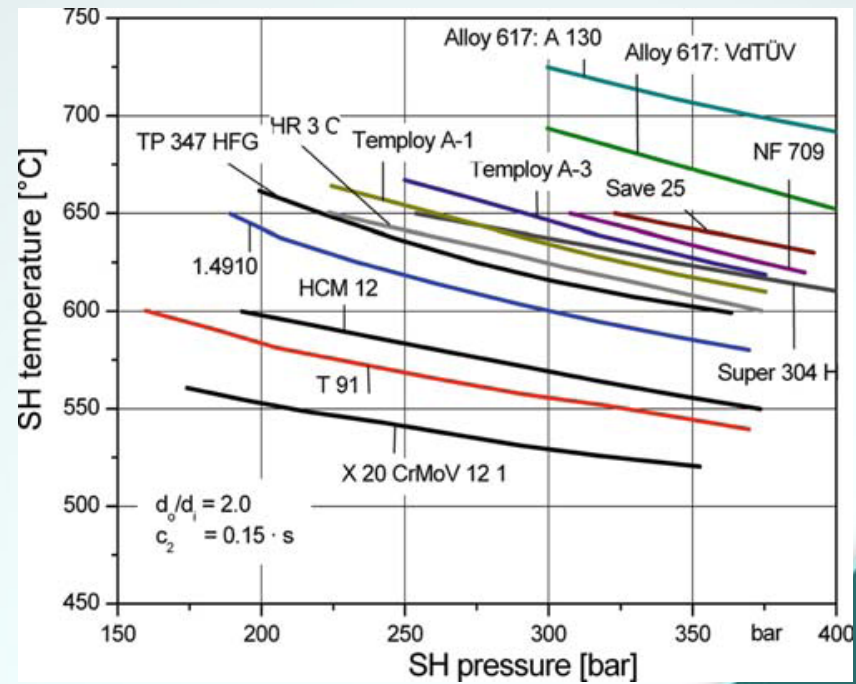
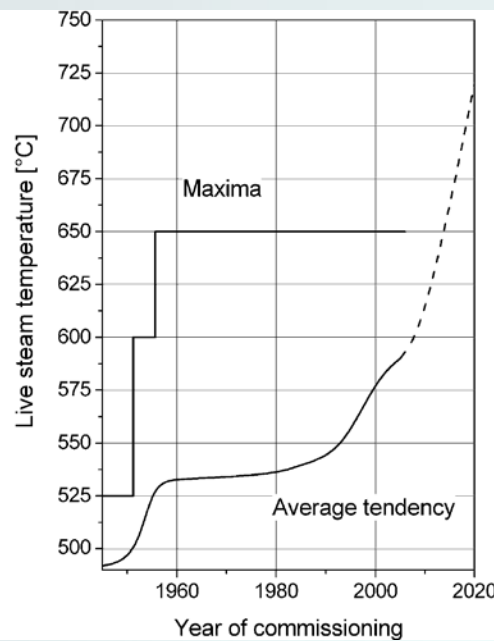
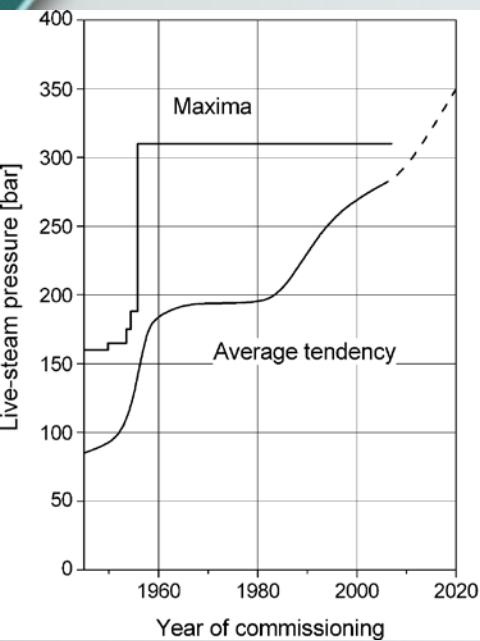
# Προηγμένοι ΑΗΣ



# Χαρακτηριστικά σύγχρονων ατμοπαραγωγών

- Χρήση διπλής ή τριπλής αναθέρμανσης ατμού
- Πίεση στο τμήμα του «ατμοποιητή»  $> 221$  bar (σε αντίθεση σε  $< 190$  bar για υποκρίσιμα χαρακτηριστικά (Κρίσιμη θερμοκρασία =  $373^{\circ}\text{C}$ )
- Λέβητες Once-through αντί για χρήση τυμπάνων
- Προηγμένα κράματα απαιτούνται ειδικά στις περιοχές υπερθέρμανσης
- Πάχος τοιχωμάτων αυξάνεται στα στάδια υψηλής πίεσης

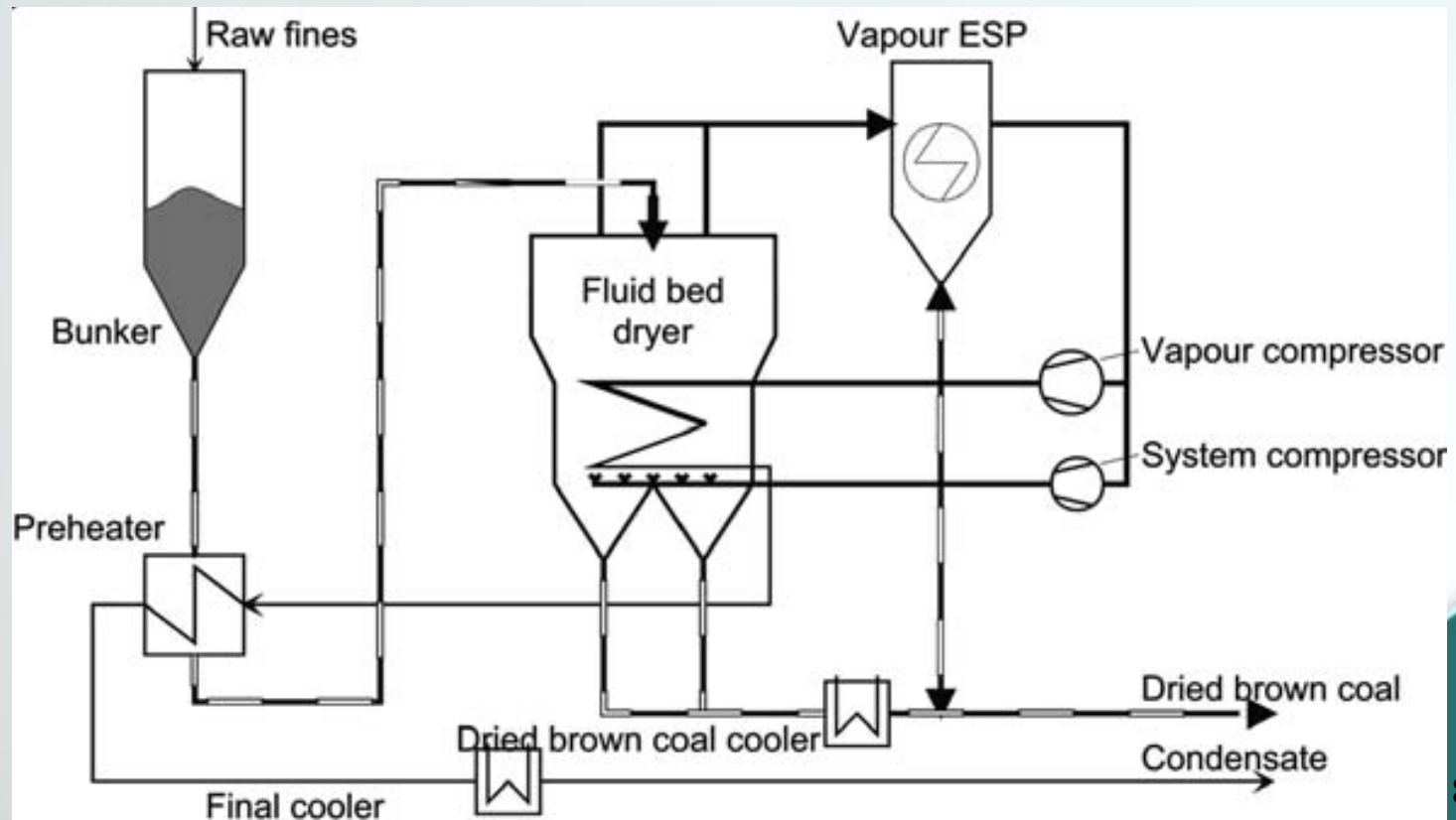
# Μεταλλουργικοί περιορισμοί στόχος «AD700» - θέματα διάβρωσης





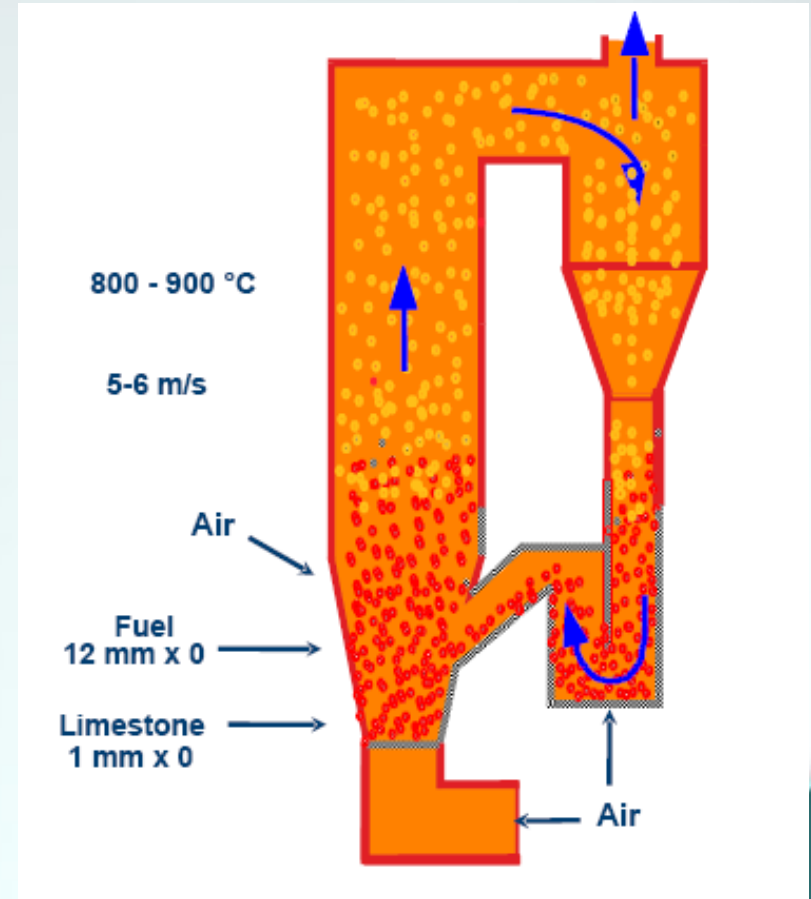
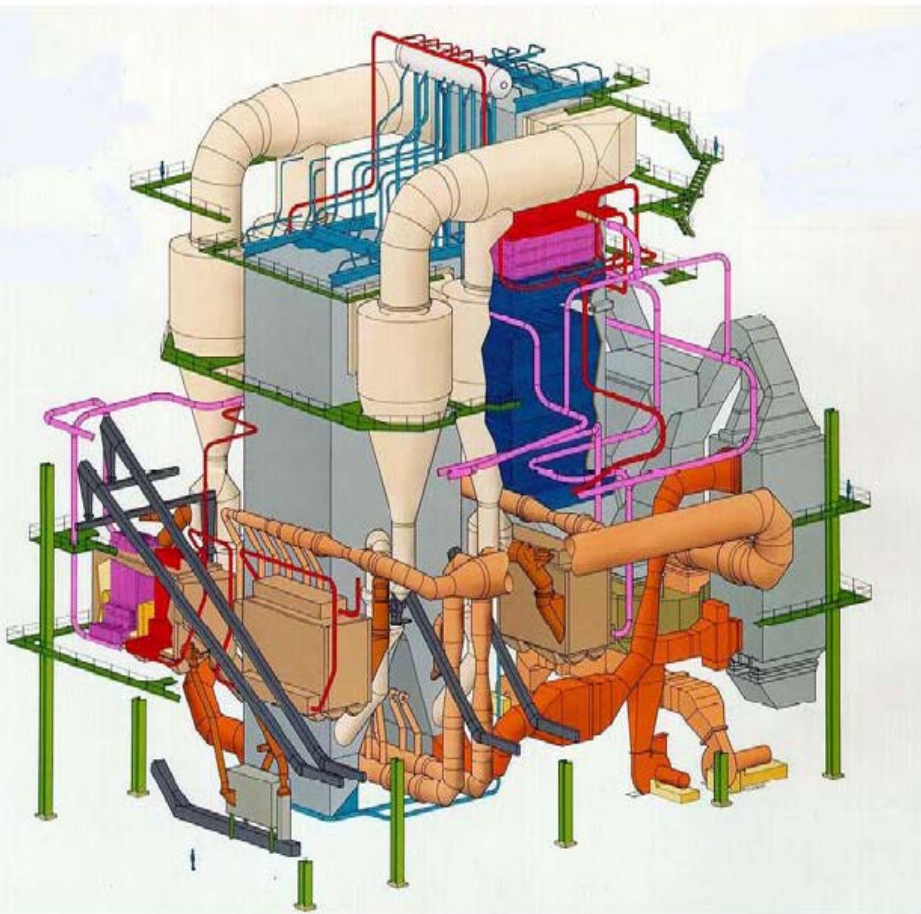
# Ενσωμάτωση καινοτόμων τεχνικών ξήρανσης με ελαχιστοποίηση της απώλειας εξέργειας

Ξήρανση με άμεση επαφή ατμού (WTA)



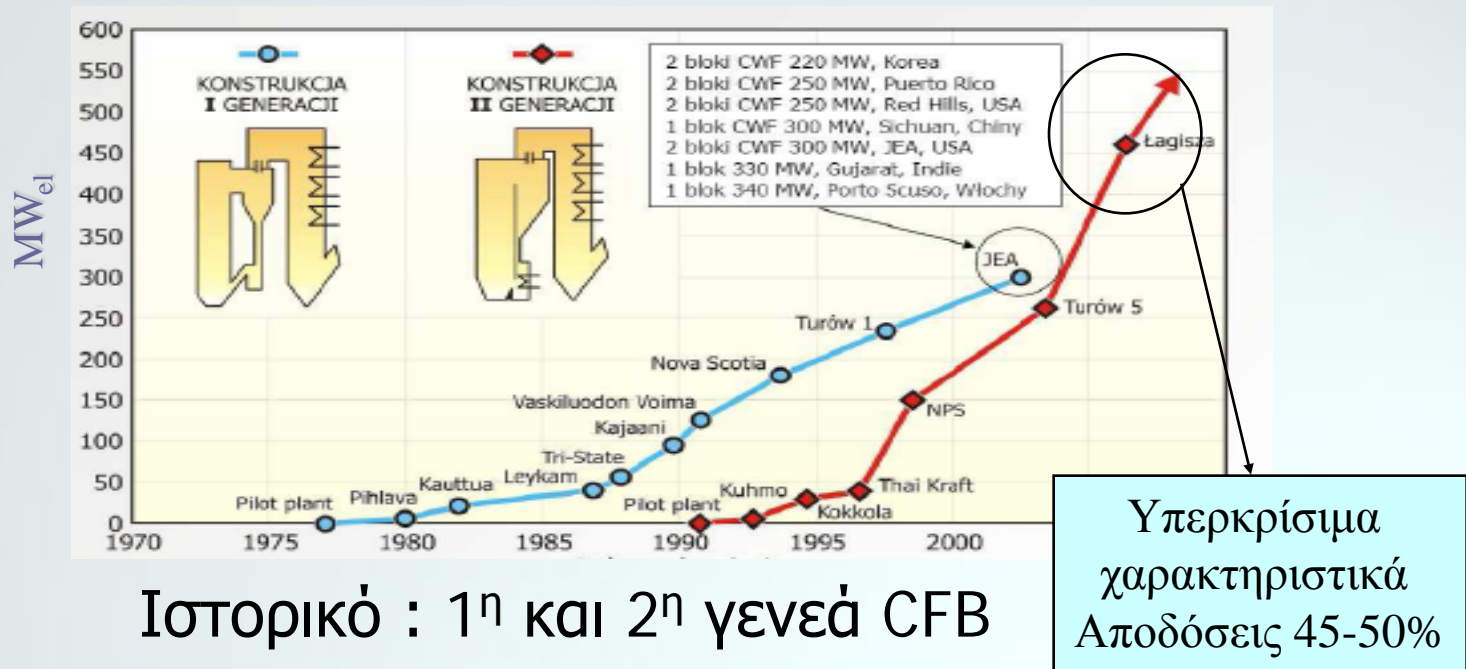


# Καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη



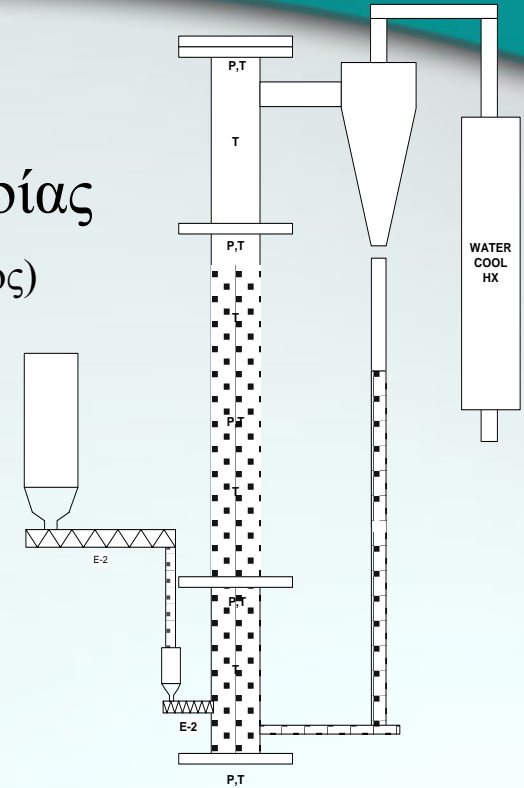
**Μονάδα CFBC**

# Καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη



- Περισσότερες από 900 μονάδες παγκοσμίως
- Εφαρμογή στην Κίνα λόγω διαθεσιμότητας καυσίμου με αυξημένο σε θείο.
- Εταιρίες εφαρμογής: Alstom, Babcock, Foster Wheeler
- Μεγάλη πιθανότητα εφαρμογής της τεχνολογίας στην "Πτολεμαίδα V"

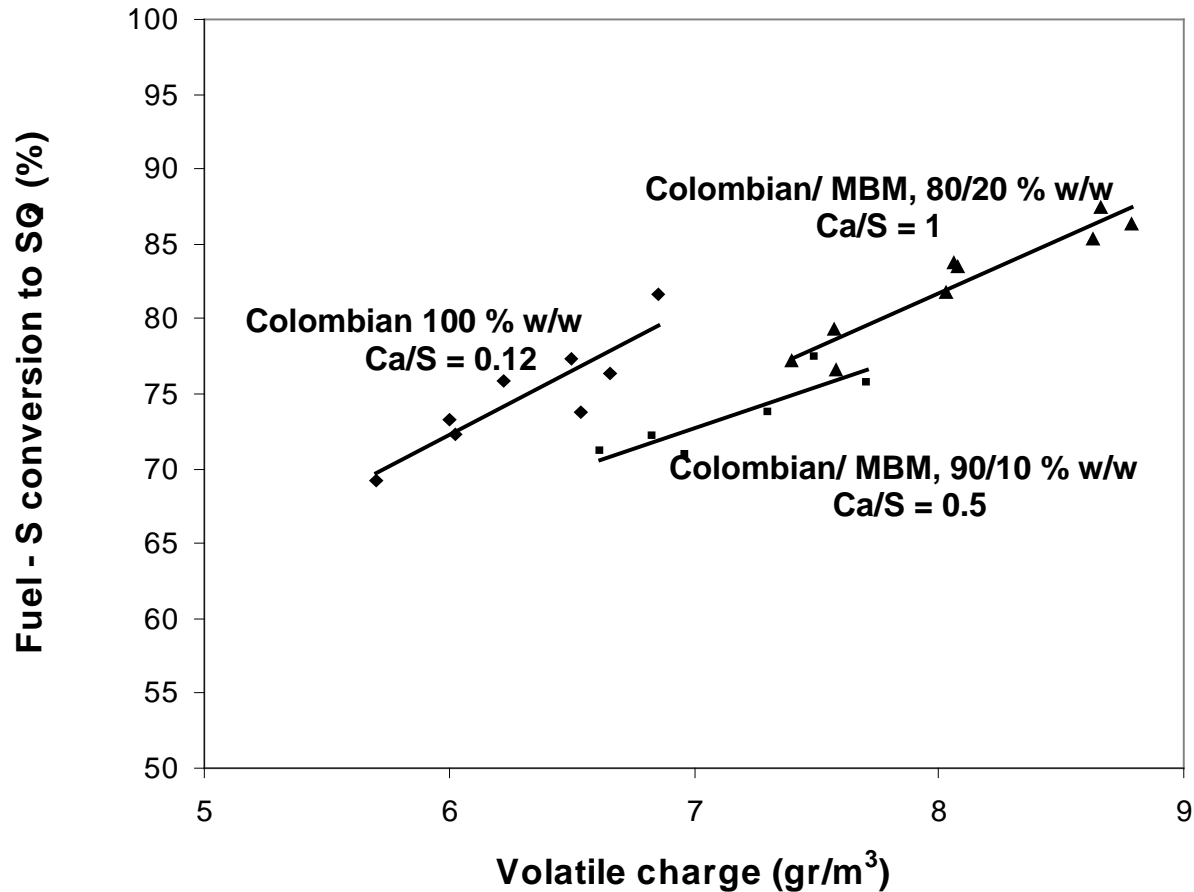
Πιλοτικές  
Ρευστοποιημένες κλίνες  
αναβρασμού - ανακυκλοφορίας  
ΙΤΕΣΚ/ΕΚΕΤΑ – ΕΜΠ (Κ. Πανόπουλος)



P. Κλίνη  
ανακυκλοφορίας  
 $100 \text{ kW}_{\text{th}}$

P. Κλίνη αναβρασμού  $2 \text{ kW}_{\text{th}}$

# Μελέτη Εκπομπών SO<sub>2</sub>

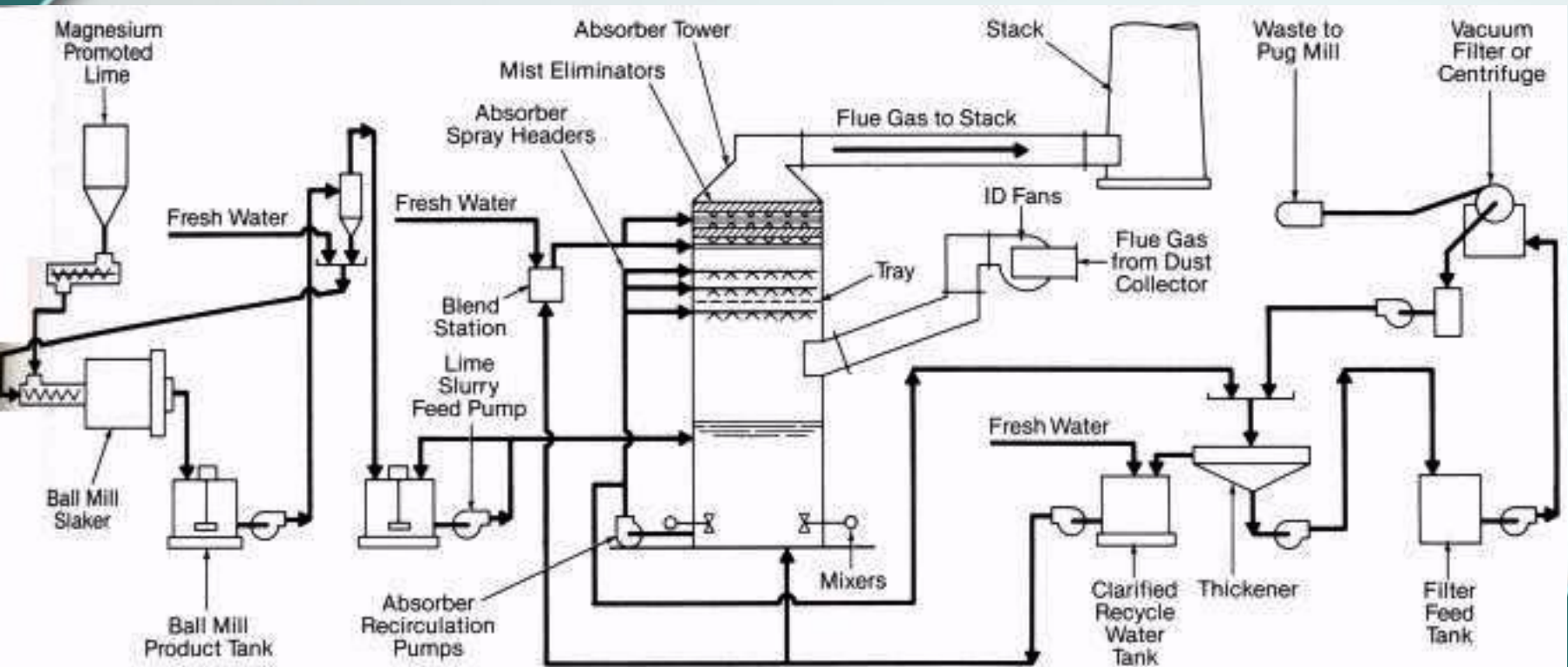


# Απομάκρυνση οξειδίων θείου

- 0.2-5% S στο καύσιμο
- Όρια εκπομπών 200 mg/Nm<sup>3</sup> για νέους σταθμούς
- Επιλογή καυσίμου
- 80% των σταθμών παγκοσμίως χρησιμοποιεί υγρή αποθείωση με έκπληση (scrubbing) των καυσαερίων με ασβεστούχο διάλυμα
- *Ανθρακικό ασβέστιο*
- $\text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HSO}_3^- + \text{CO}_2$
- $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{HSO}_3^- + \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_3 - 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2$
- $\text{CaSO}_3 - 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
- *Οξείδιο του ασβεστίου*
- $\text{CaO} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s})$
- $\text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_3 - 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
- $\text{CaSO}_3 - 2\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$



# Απομάκρυνση οξειδίων θείου



# Ενώσεις του Αζώτου

Ενώσεις :  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ , ...

Όριο ΕΕ :  $200 \text{ mg/m}^3 \text{ STP}$

**N-καυσίμου (0.5-3% ξ.β.) μετατροπή κυρίως σε  $\text{HCN}$  στους γαιάνθρακες καλής ποιότητας – οξείδωση προς  $\text{NO}_x$**

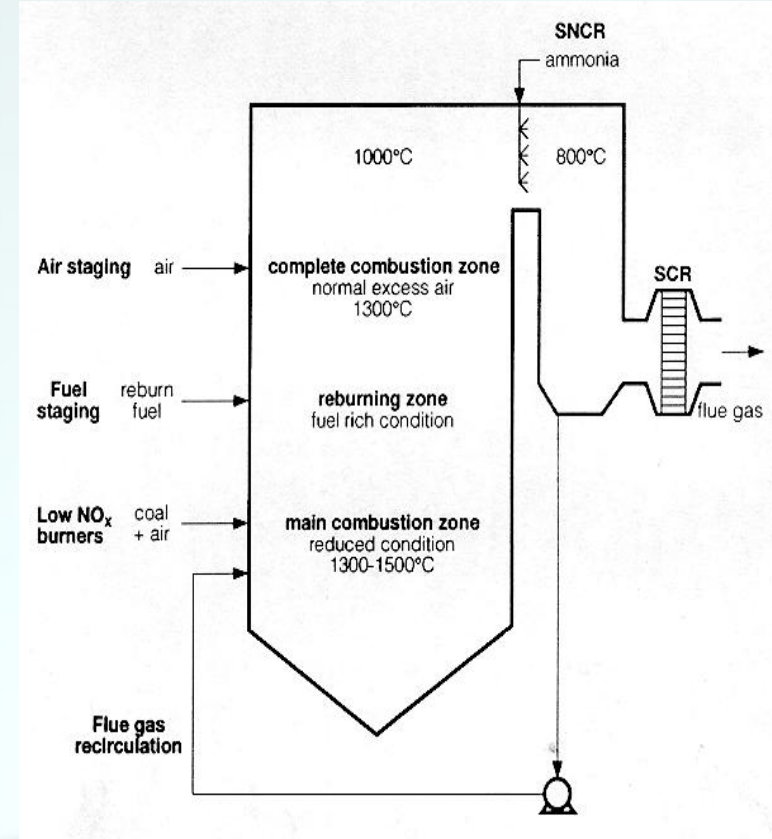
**95%  $\text{NO}$  / 5%  $\text{NO}_2$ , μετατροπή στην ατμόσφαιρα ,**

**Σε αναγωγικές φλόγες  $\text{HCN} + \text{NH}_3$  αντιδρούν προς  $\text{N}_2$**

**Στους  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  το  $\text{HCN}$  οξειδώνεται προς  $\text{N}_2\text{O}$ .**

**Θερμικά  $\text{NO}_x$  – οξείδωση  $\text{N}_2$  από αέρα – Θερμοκρασία**

**Άκαυστες ρίζες  $\text{CH}$  – αναγωγικές φλόγες - μηχανισμός  $\text{HCN}$**





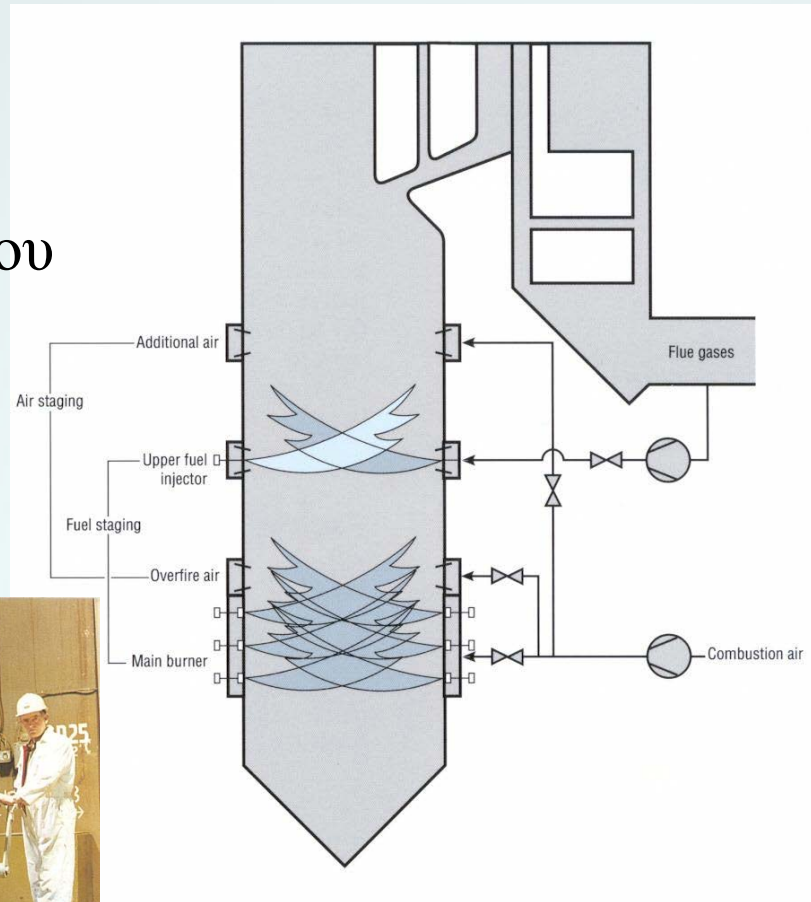
# Μέτρα μείωσης παραγωγής NOX

Σταδιοποίηση εισαγωγής αέρα

Σταδιοποίηση εισαγωγής καυσίμου

Ανακυκλοφορία καυσαερίων

Χρήση ειδικών καυστήρων



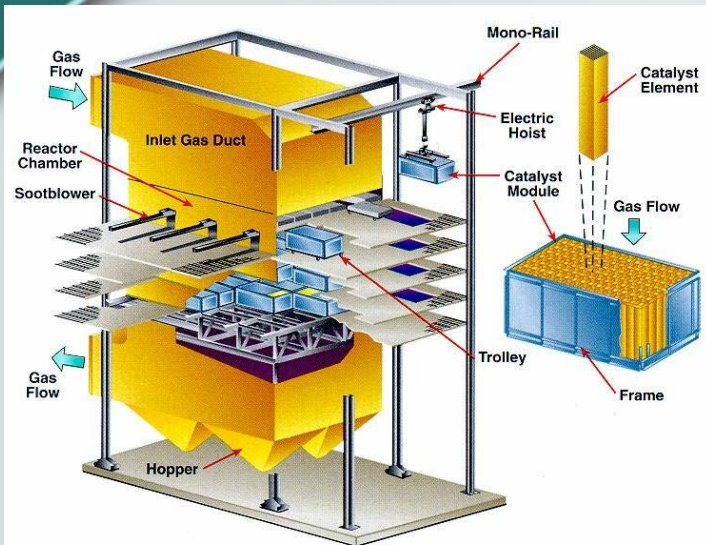
# Τεχνολογίες μείωσης NOx

Selective Catalytic Reactor (Εκλεκτικός καταλυτικός μετατροπέας)

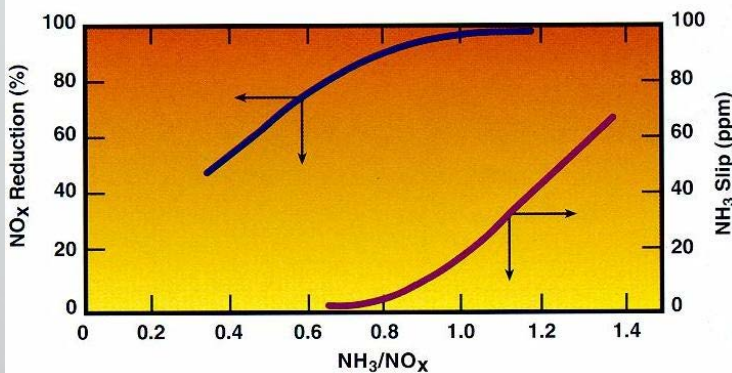
Εισαγωγή NH<sub>3</sub>

Θερμοκρασία ~ 350 - 400°C

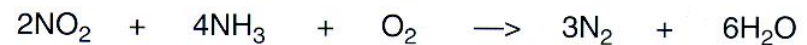
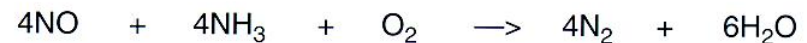
Καταλύτης V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or WO<sub>3</sub> σε βάση TiO<sub>2</sub>



Vertical-flow fixed-bed type reactor chamber



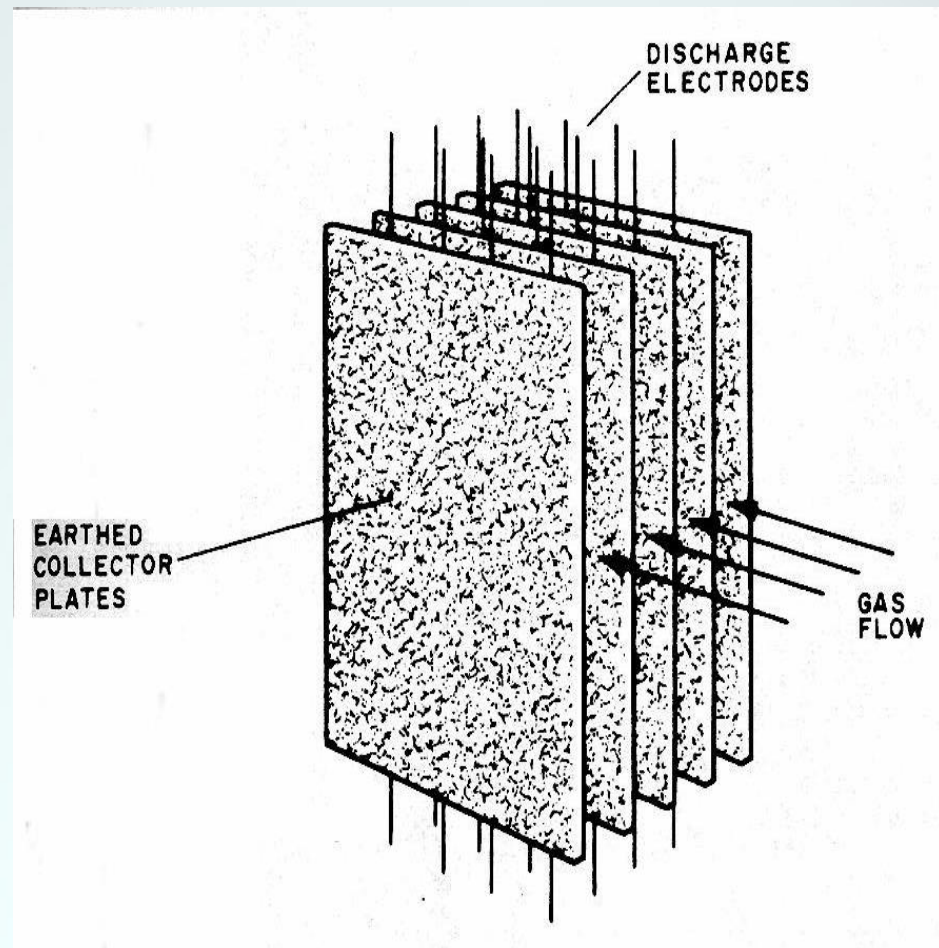
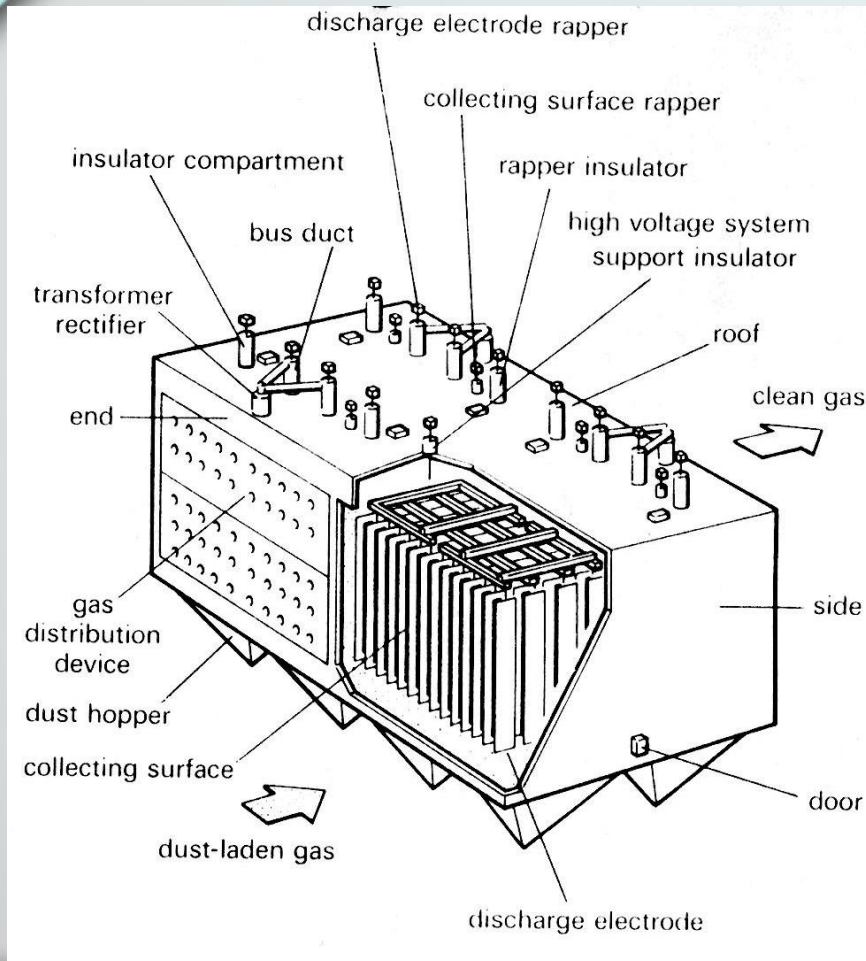
## Chemistry of the SCR Process



## Side Reactions

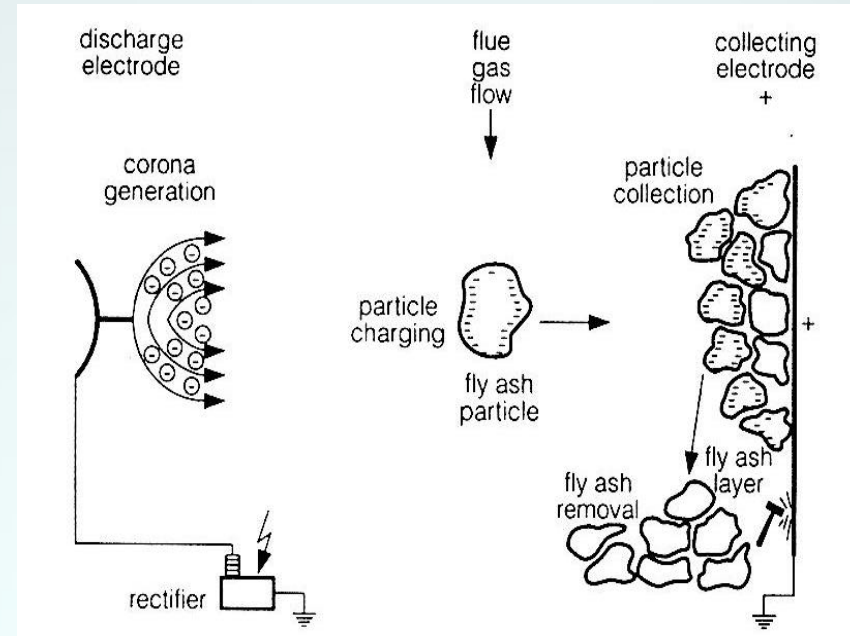
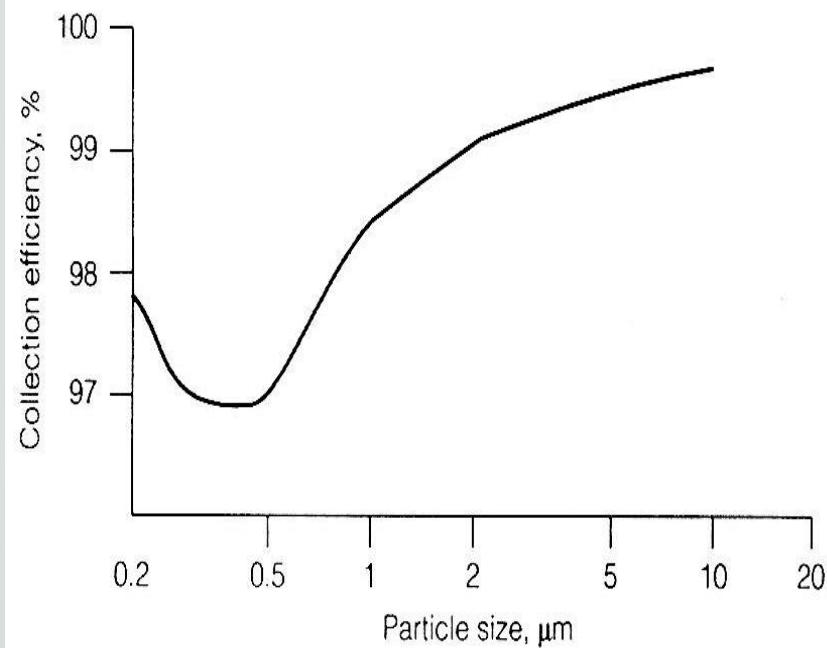


# Ηλεκτροστατικά Φίλτρα – Κατακράτηση σωματιδίων





# Ηλεκτροστατικά Φίλτρα – Κατακράτηση σωματιδίων



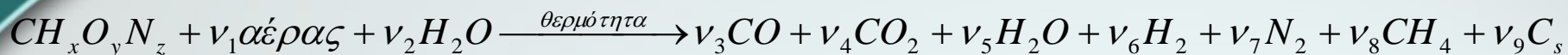
# Χρήση – διαχείριση παραπροϊόντων καύσης

- Γύψος – δομικό υλικό – στην Ελλάδα δε χρησιμοποιείται
- Χρήσεις τέφρας – δομικό υλικό , ανάμιξη με τσιμέντο, χρήση στην οδοποιία , παρασκευή άκαυστων υλικών κτλ
- Εμπλουτισμός σε ανόργανα – περιβαλλοντική διαχείριση
- Τεχνικά χαρακτηριστικά όπως LOI , σύσταση κτλ βάση Ευρωπαϊκών οδηγιών

# Η τεχνολογία της αεριοποίησης (gasification)

- Η αεριοποίηση είναι η μετατροπή του στερεού καυσίμου σε ένα αέριο καύσιμο που περιέχει  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ , κτλ
- Το παραγόμενο αέριο ή αέριο σύνθεσης (syngas) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμένους κύκλους, για παραγωγής χημικών, δευτερογενών καυσίμων κτλ
- Η αεριοποίηση πραγματοποιείται με χρήση μέσου όπως αέρας, ατμός ή καθαρό οξυγόνο υποστοιχειομετρικά.

# Θερμοδυναμική της αεριοποίησης



## Εξώθερμες αντιδράσεις:

$C_{(s)} + O_2 \leftrightarrow CO_2$	$\Delta H_R = -406 \text{ kJ/mol}$	(4.8)	Αντιδράσεις οξείδωσης
$C_{(s)} + 1/2O_2 \leftrightarrow CO$	$\Delta H_R = -123 \text{ kJ/mol}$	(4.9)	
$H_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow H_2O$	$\Delta H_R = -242 \text{ kJ/mol}$	(4.10)	
$CO + 1/2O_2 \leftrightarrow CO_2$	$\Delta H_R = -283 \text{ kJ/mol}$	(4.11)	
$C_{(s)} + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	$\Delta H_R = -87 \text{ kJ/mol}$	(4.12)	Υδρογόνωση
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H_R = -42 \text{ kJ/mol}$	(4.13)	Αντίδραση μετατόπισης

## Ενδόθερμες αντιδράσεις:

$C_{(s)} + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$\Delta H_R = +162 \text{ kJ/mol}$	(4.14)	Αντίδραση Boudouard
$C_{(s)} + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$\Delta H_R = +119 \text{ kJ/mol}$	(4.15)	Ετερογενής αντίδραση μετατόπισης
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H_R = +206 \text{ kJ/mol}$	(4.16)	Αναμόρφωση μεθανίου

Αυτόθερμη : με αέρα ή οξυγόνο, δεν απαιτείται πρόσδοση θερμότητας

Αλλοθερμική : με ατμό, απαιτείται πρόσδοση θερμότητας εξωτερικά



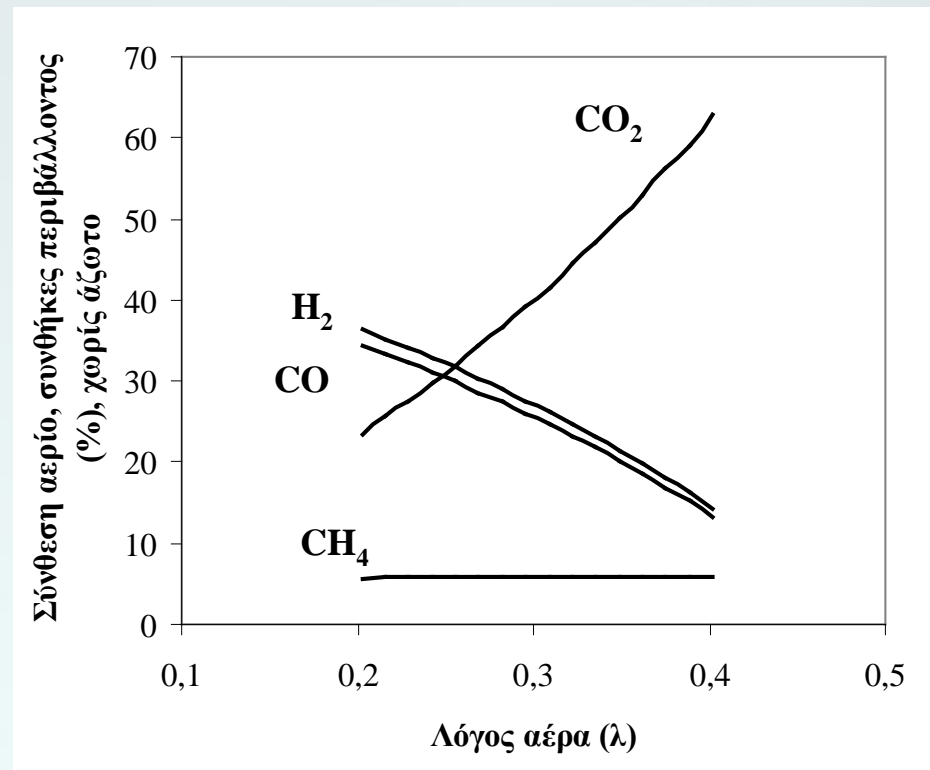
# Θερμοδυναμική της αεριοποίησης (2/2)

Ισορροπία χημικού συστήματος που περιέχει τα προϊόντα αέρια με ελαχιστοποίηση ενέργειας Gibbs (LaGrange)

Περιορισμός: ισολογισμός μάζας στα στοιχεία του συστήματος

## Ενεργειακός ισολογισμός

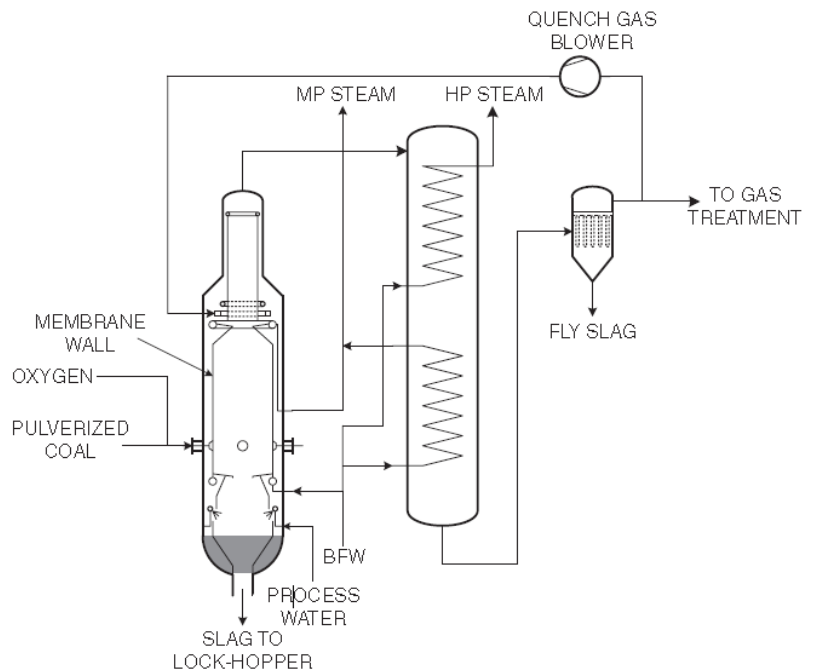
$$\sum_i^L n_i \Delta H_{f,feed,298}^o + \sum_i^L n_i H_{feed}(T_{feed,i}) = \sum_i^N n_i \Delta H_{f,prod,298}^o + \sum_i^N n_i H_{prod}(T) + Q_{in}$$



# Περιγραφή Τεχνολογίας

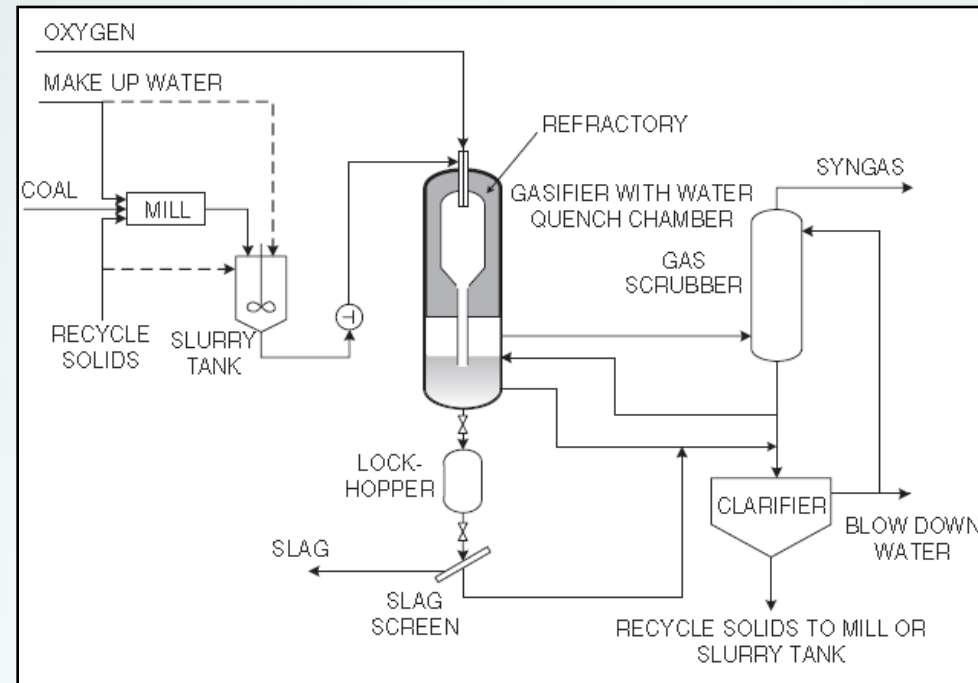
Shell

$T = 1500^{\circ}\text{C}$  pressure 30–40 bar.



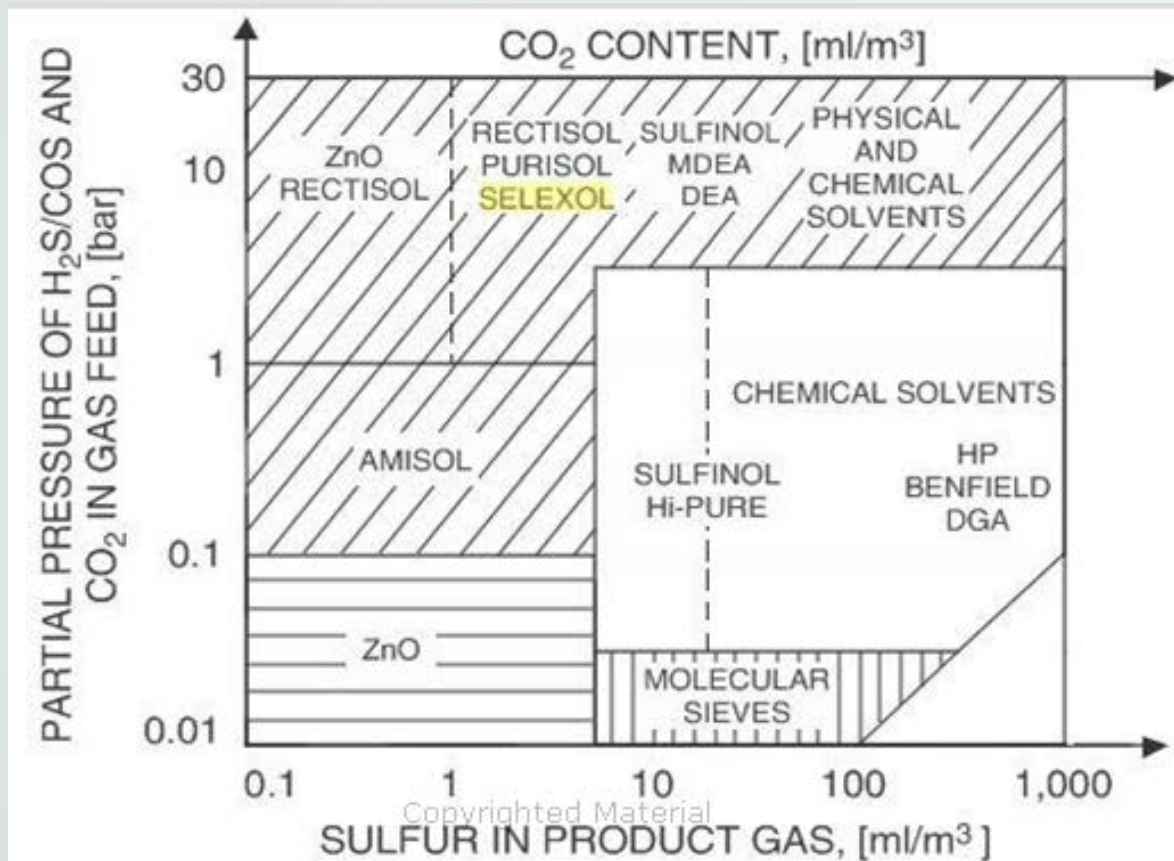
Texaco – GE

$T = 1450^{\circ}\text{C}$  pressure 30 / 70 bar.

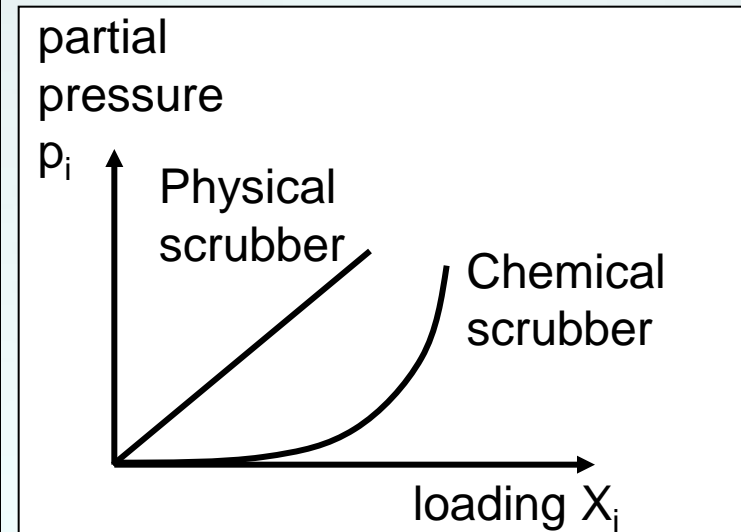
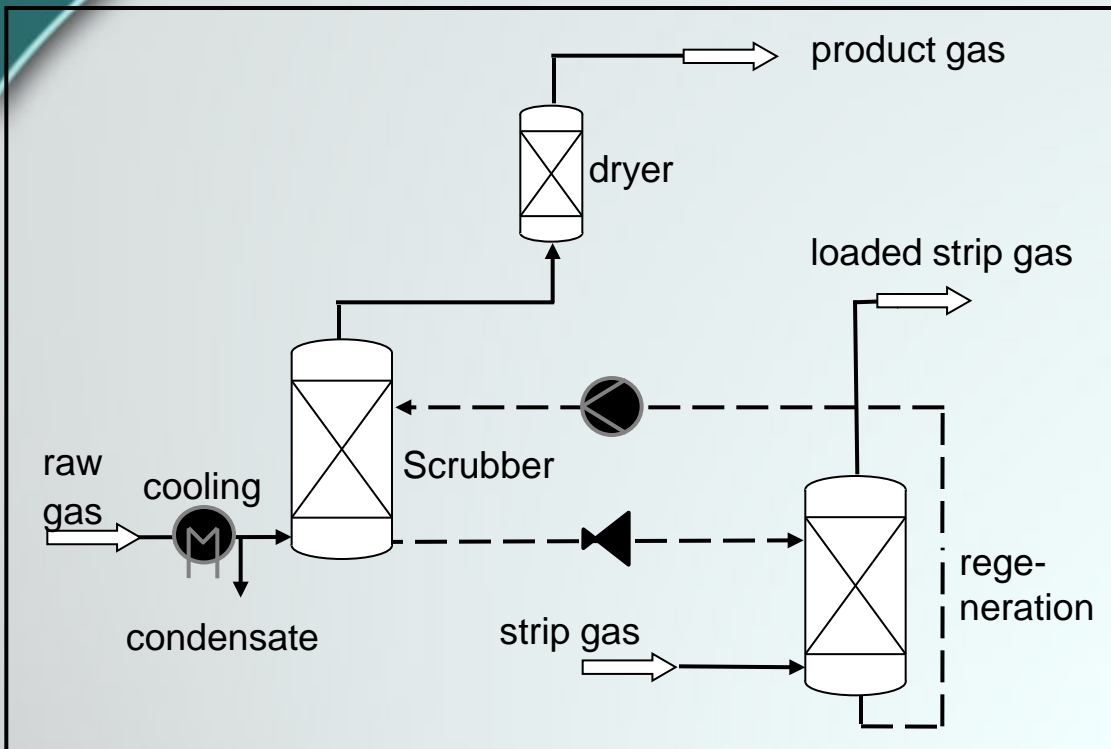


Αεριοποίηση με οξυγόνο  
Αντιδραστήρες συμπαρασυρμού  
σημαντική πίεση για χρήση  
Υψηλές θερμοκρασίες

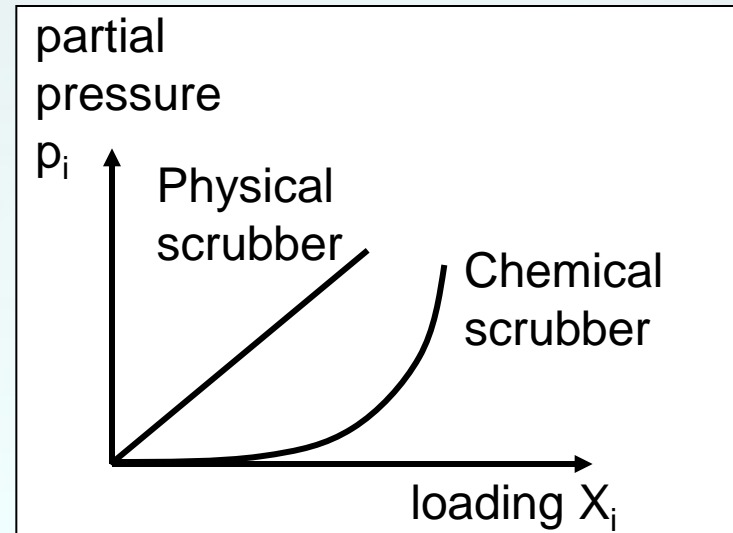
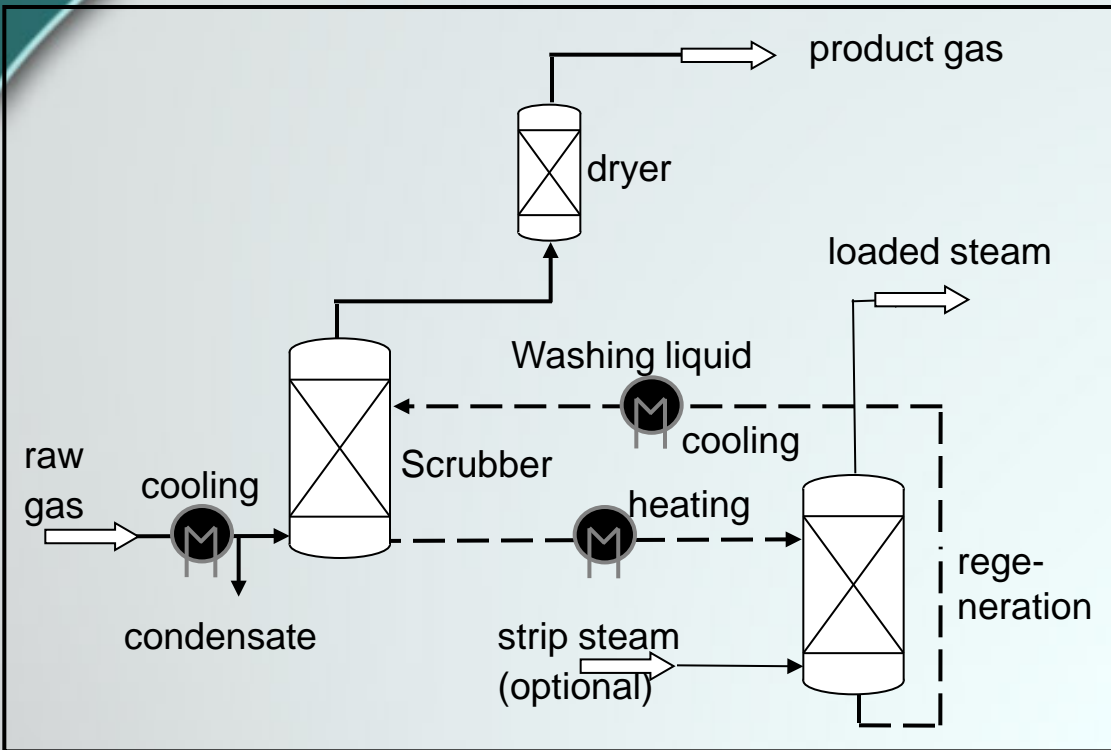
# Απομάκρυνση H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> με απορρόφηση



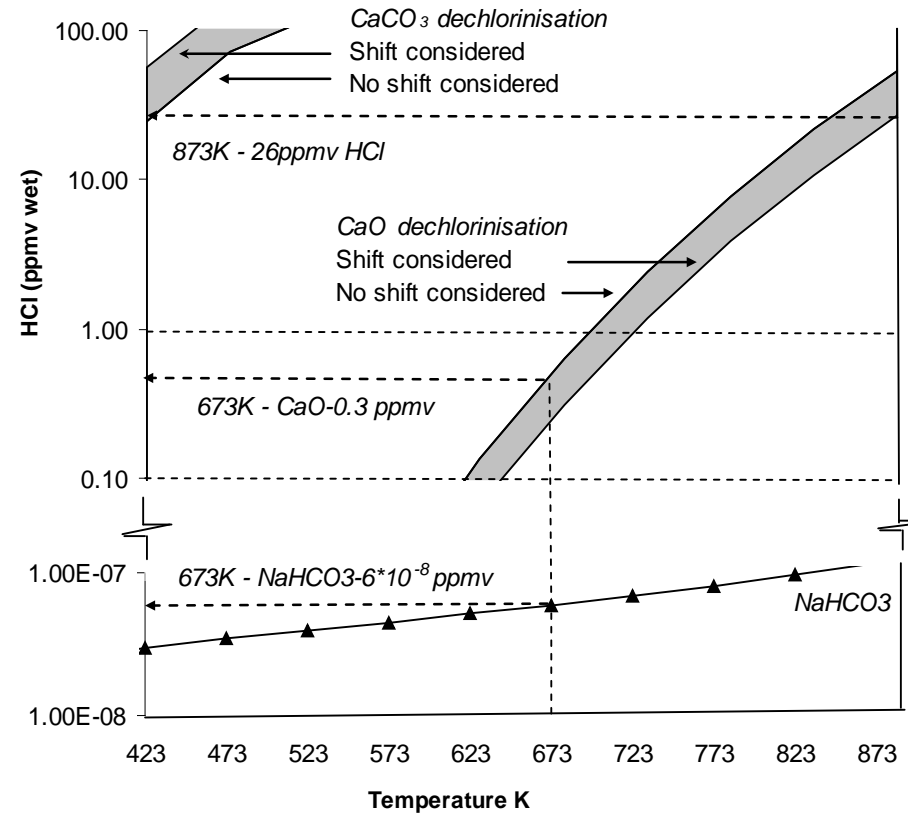
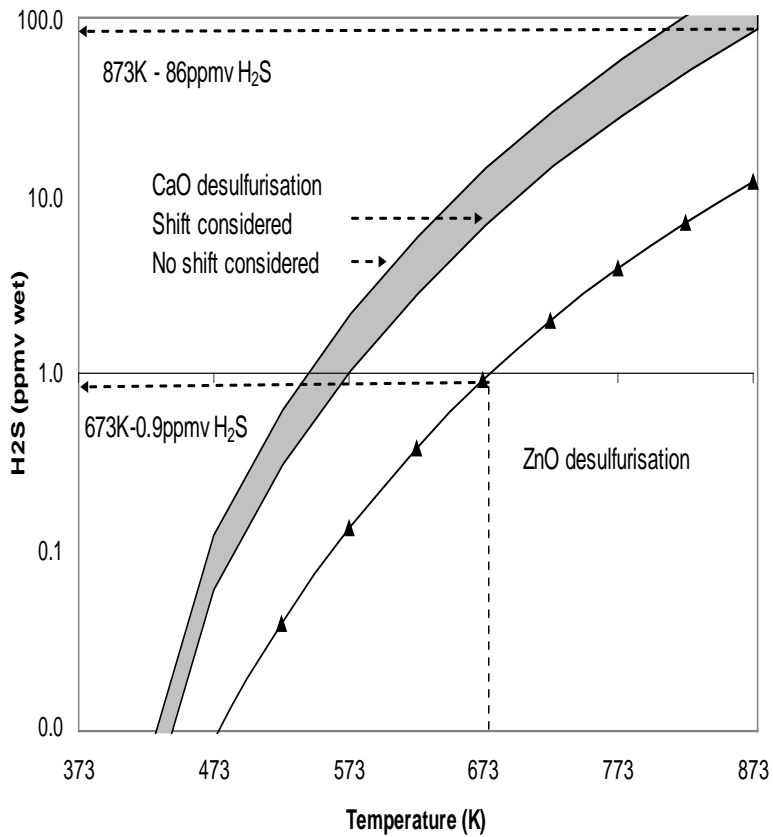
# Φυσική απορρόφηση



# Χημική απορρόφηση

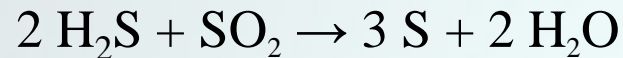
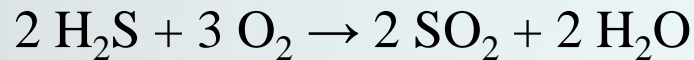


# Θερμός Καθαρισμός του αερίου

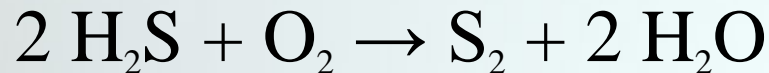


# Περιφερειακές τεχνολογίες

- Διαχωρισμός αέρα
- Παραγωγή S (μονάδα Claus)

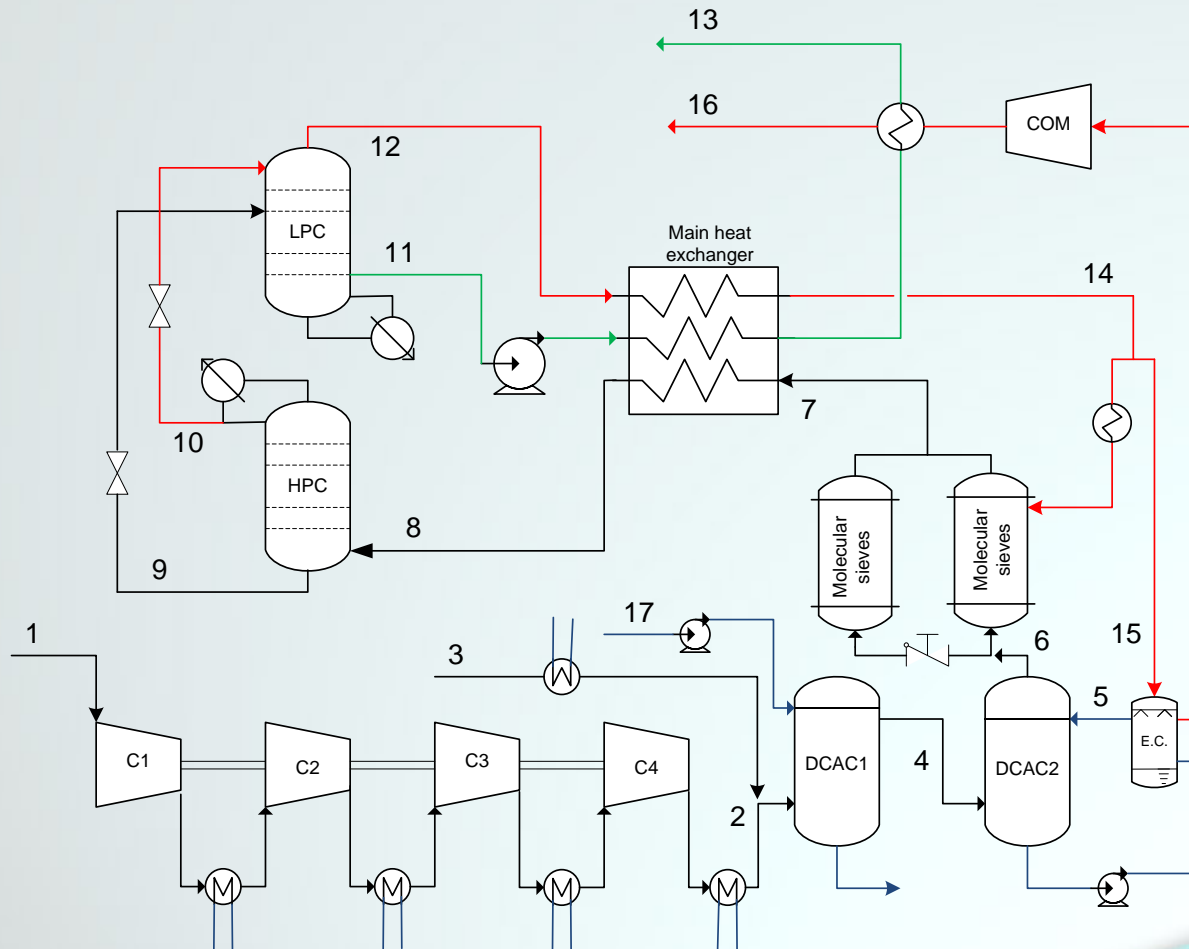


Συνολική αντίδραση:

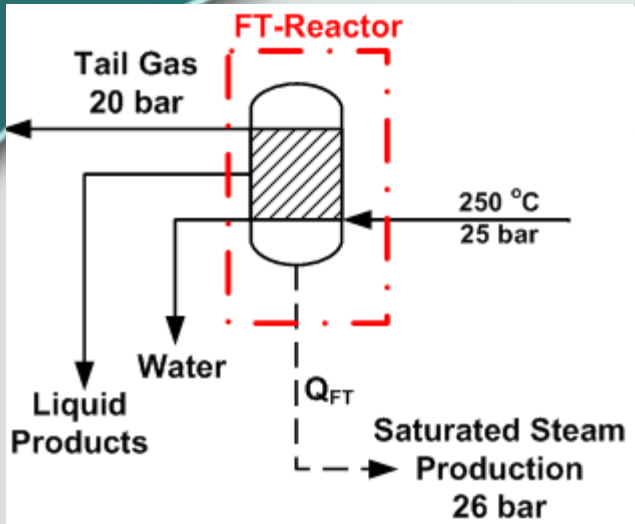




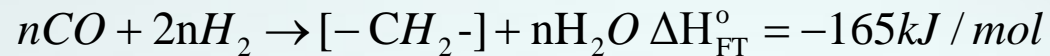
# Κρυογονική μονάδα διαχωρισμού αέρα Air Separation Unit



# Fischer-Tropsch Σύνθεση



Η Σύνθεση FT είναι μία διεργασία χτισίματος αλυσίδων άνθρακα , όπου τα  $CH_2$  ενώνονται με τις υπάρχουσες αλυσίδες:



Κατανομή Anderson-Schulz-Flory (ASF)

Η ASF περιγράφεται από την εξίσωση

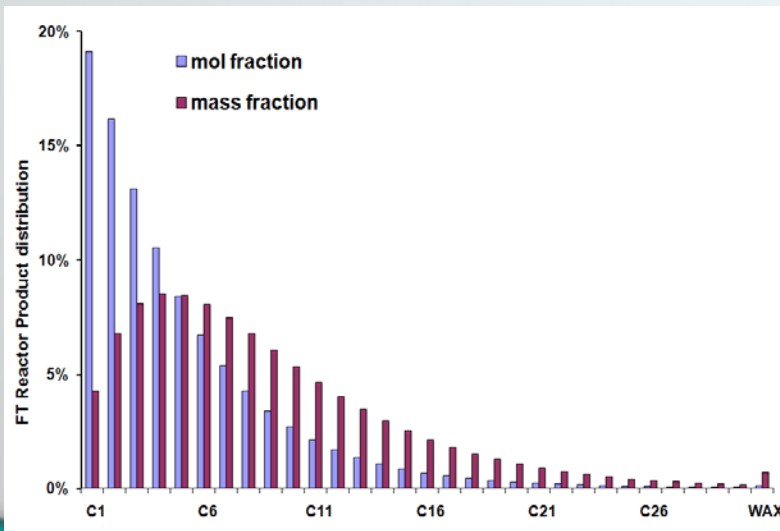
$$\log\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \log \alpha + \log\left[\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}\right]$$

α είναι η πιθανότητα αύξησης της αλυσίδας :

$$\alpha = \frac{k_{HCl} \cdot P_{CO}}{k_{HCl} \cdot P_{CO} + k_{HCS} \cdot P_{H_2} + k_{HC6}}$$

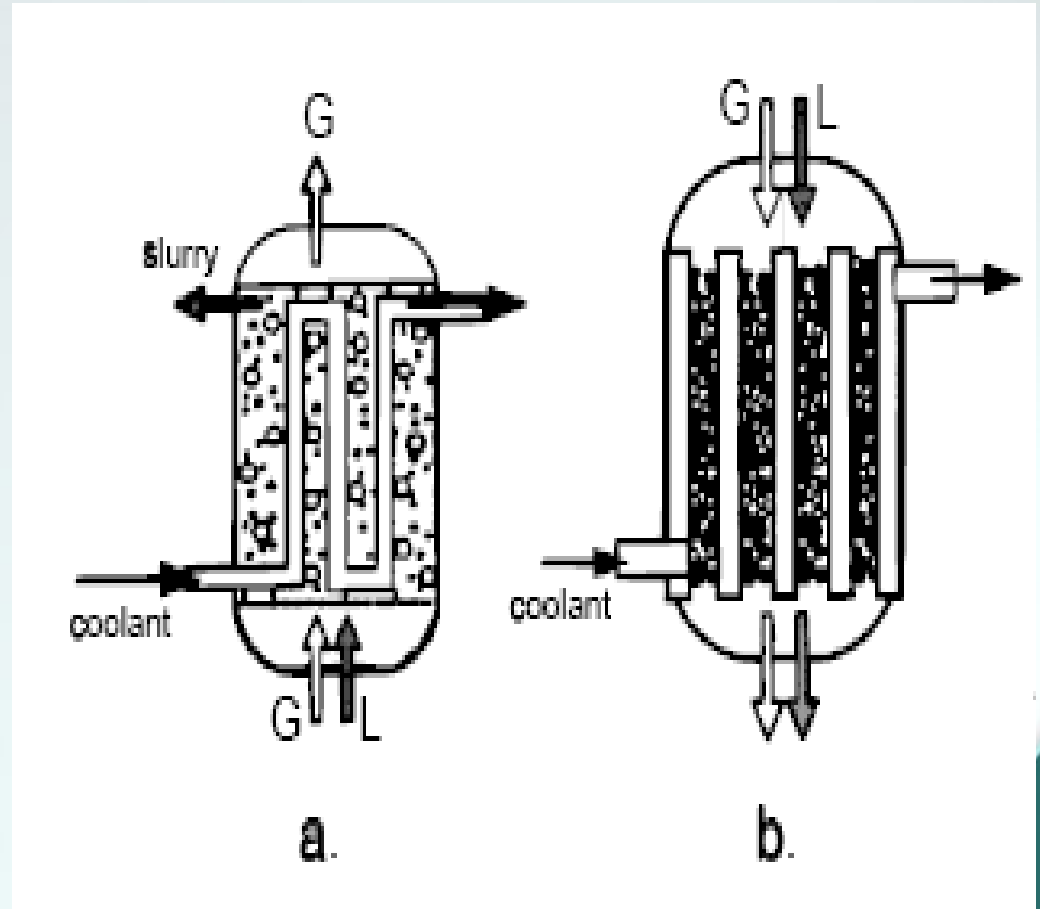
Καταλύτες Fe ή Co

@ 200-300 ° C και @ 10-60 bar

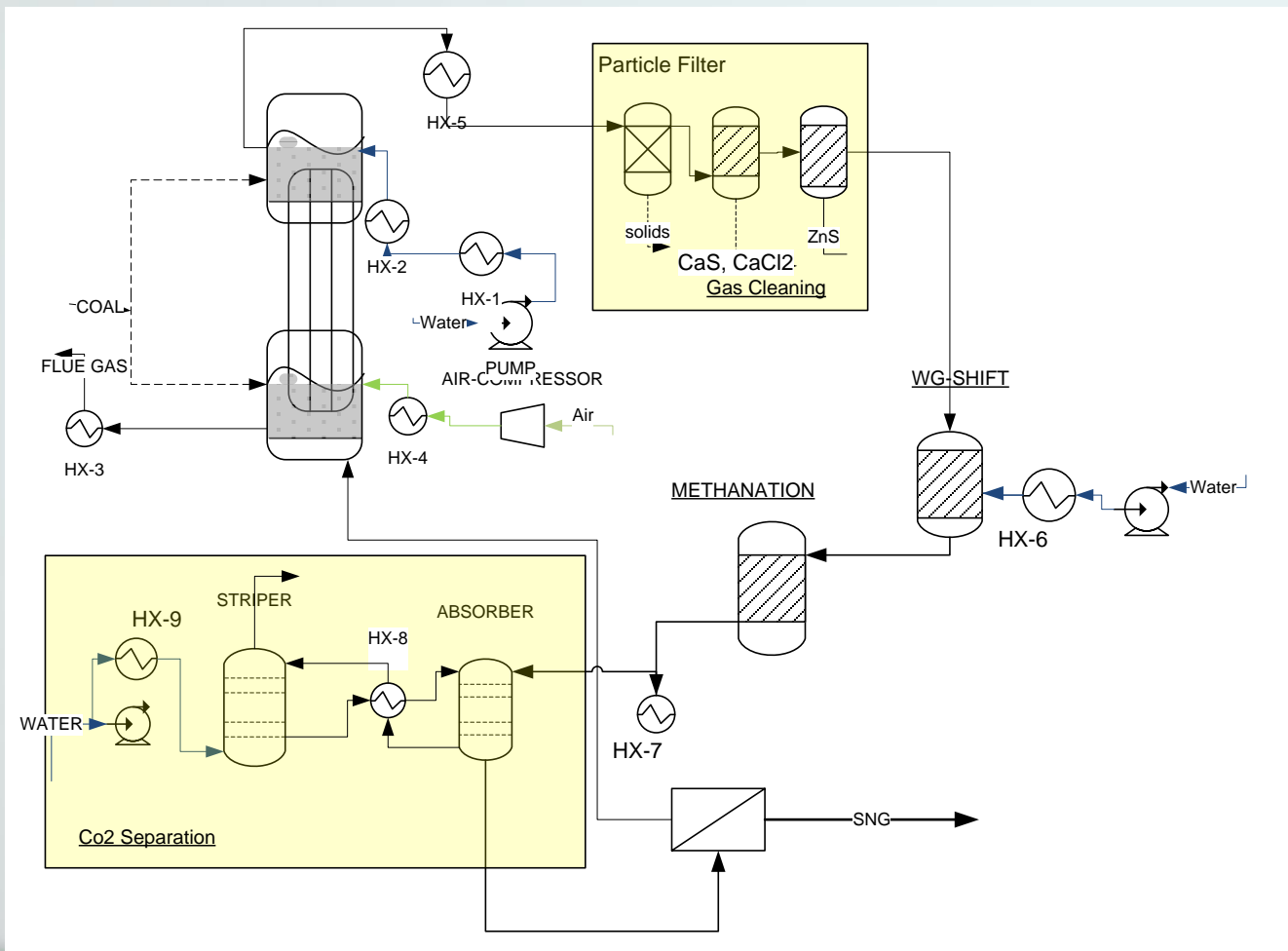


# Κύριοι τύποι αντιδραστήρων

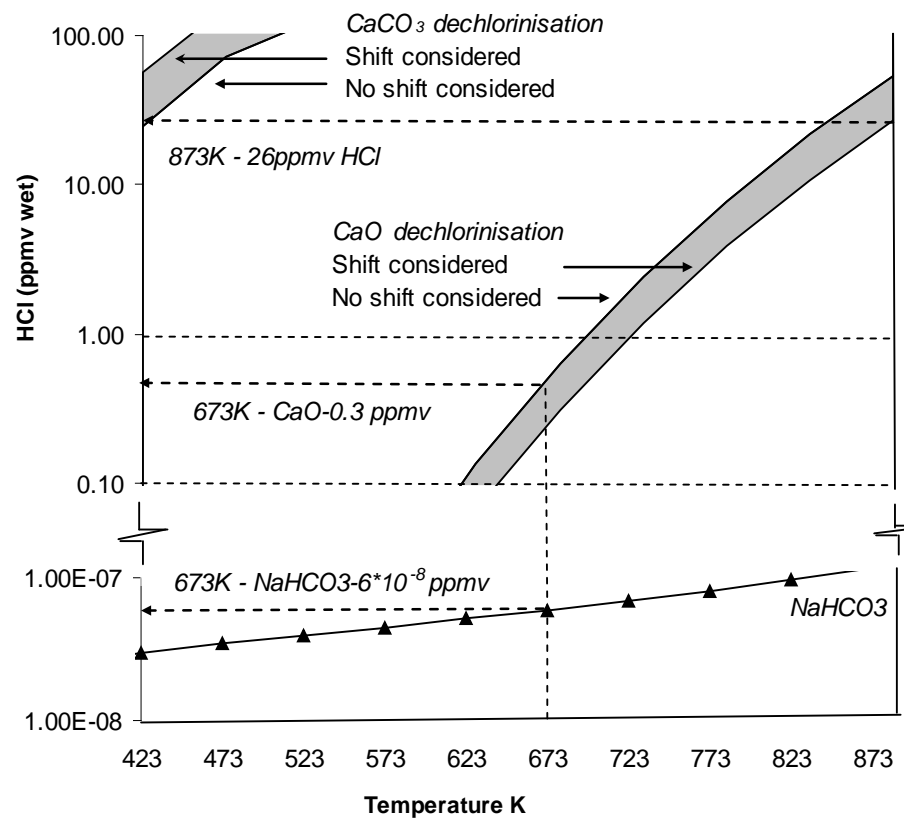
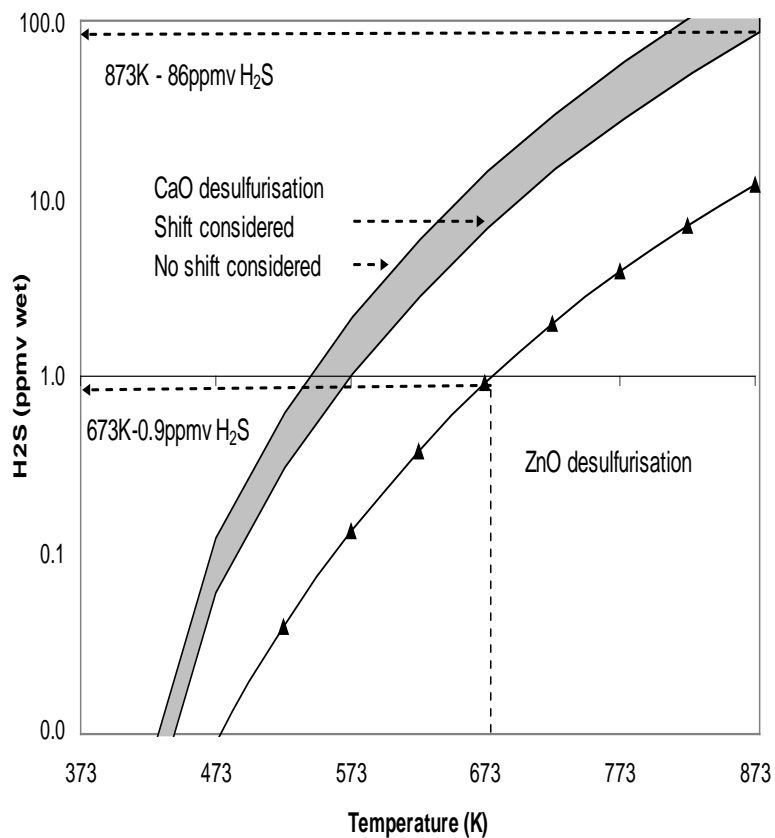
- a) Τριών φάσεων  
ρευστοποιημένη κλίνη  
υδαρούς ροής  
φουσαλίδων (slurry)  
(περισσότερο κοινοί)
- b) Σταθερή κλίνη με  
εσωτερική ψύξη  
πολλαπλών αυλών



# Παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου (SNG)



# Καθαρισμός του αερίου εν θερμώ



# Τεχνολογίες κατακράτησης CO<sub>2</sub>

- Προ καύσης (Pre-combustion)
- Καύση με οξυγόνο (Oxy-fuel)
- Μετά καύσης (Post-combustion)  
(Για υπάρχοντες σταθμούς MEA – MDEA)
- α) Τεχνολογίες κύκλων CaO-CaCO<sub>3</sub>  
β) καύση χωρίς επαφή του οξειδωτικού με ενδιάμεσο MO – M

# Πρό καύσης κατακράτηση

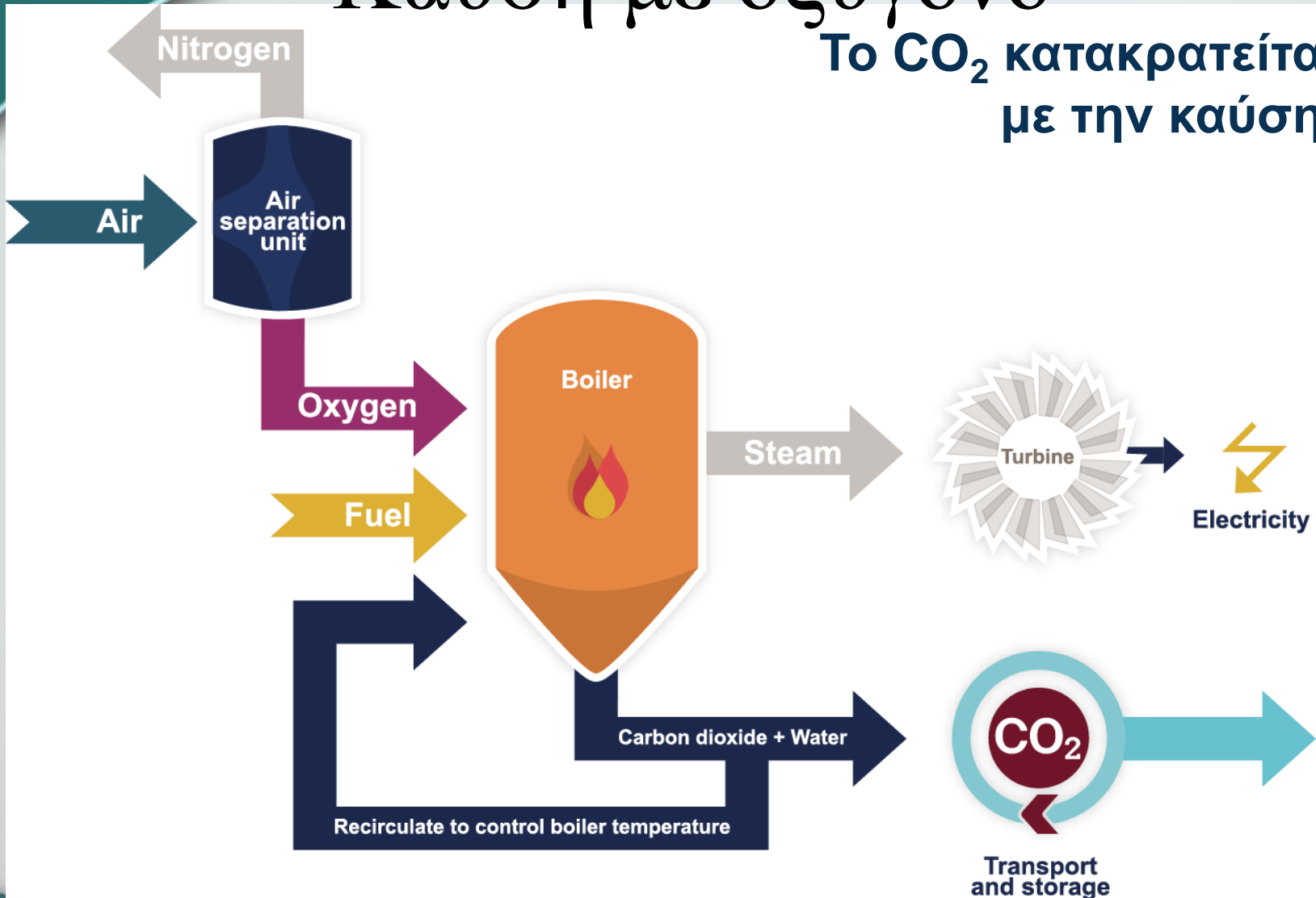


Το CO<sub>2</sub> κατακρατείται πριν οξειδωθεί το καύσιμο

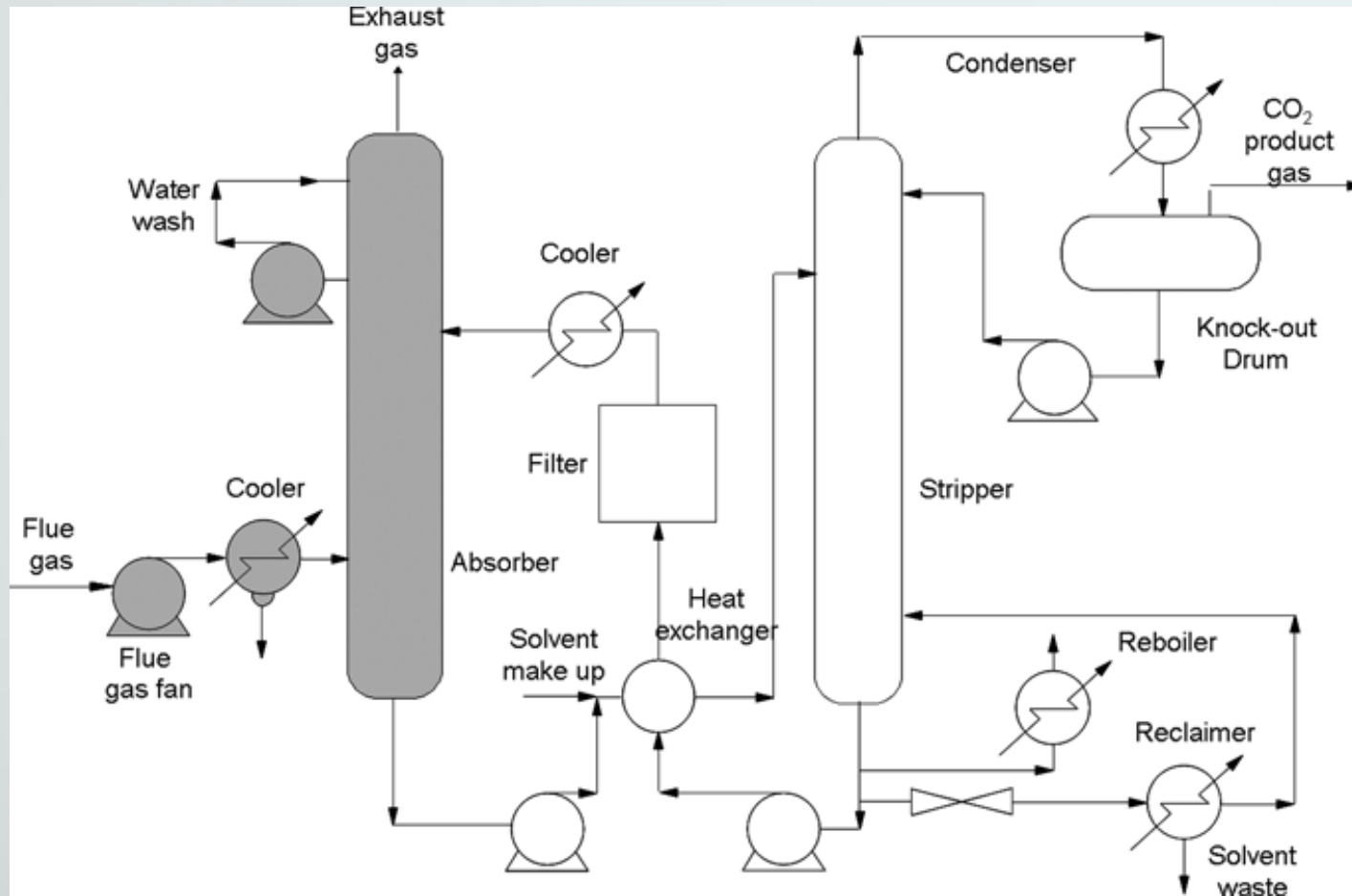


# Καύση με οξυγόνο

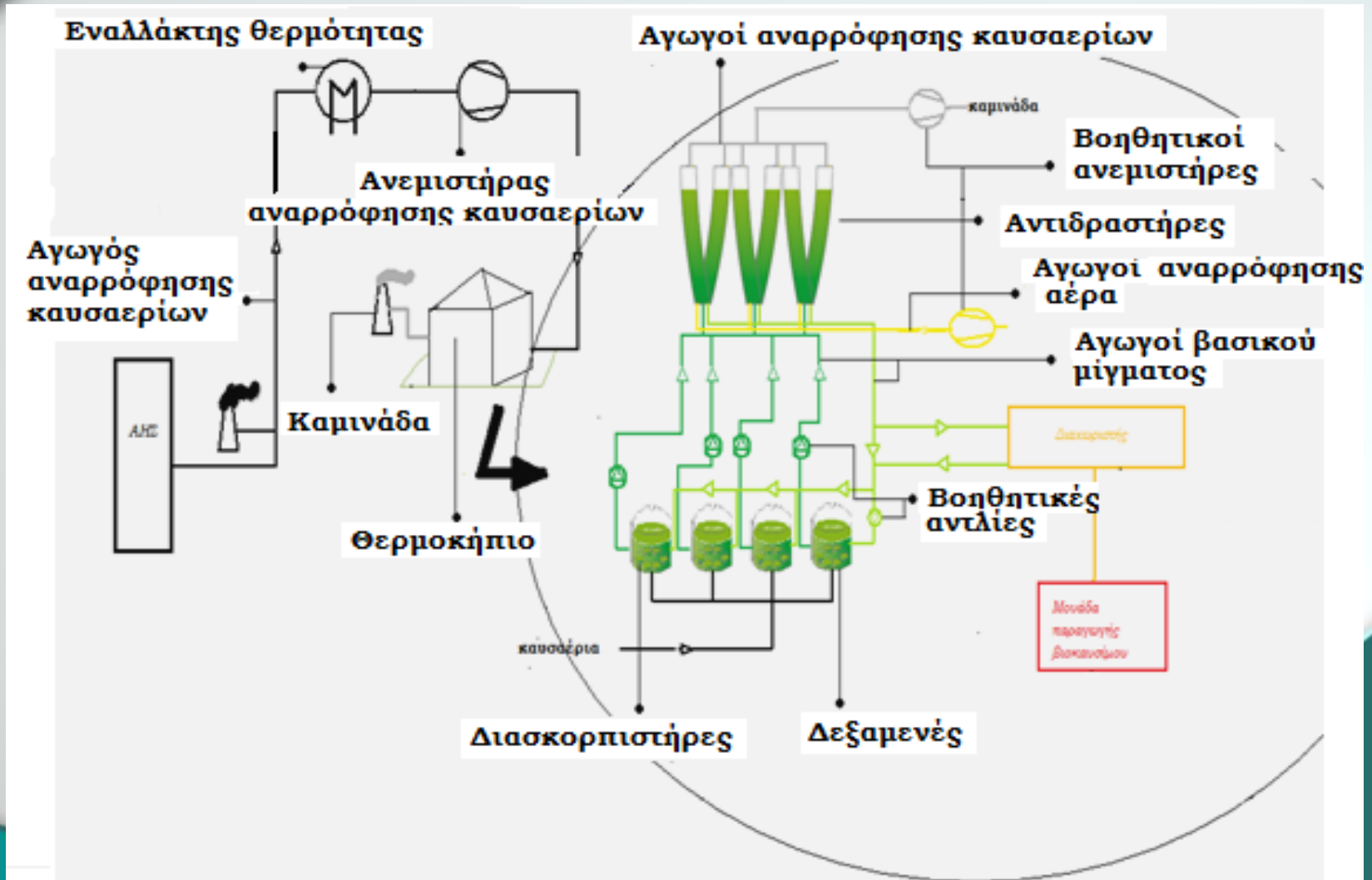
Το CO<sub>2</sub> κατακρατείται με την καύση



# Μετά καύσης απομάκρυνση



# Περιγραφή εγκατάστασης κατακράτησης CO<sub>2</sub> με χρήση μικροαλγών στο Niederaussem, RWE

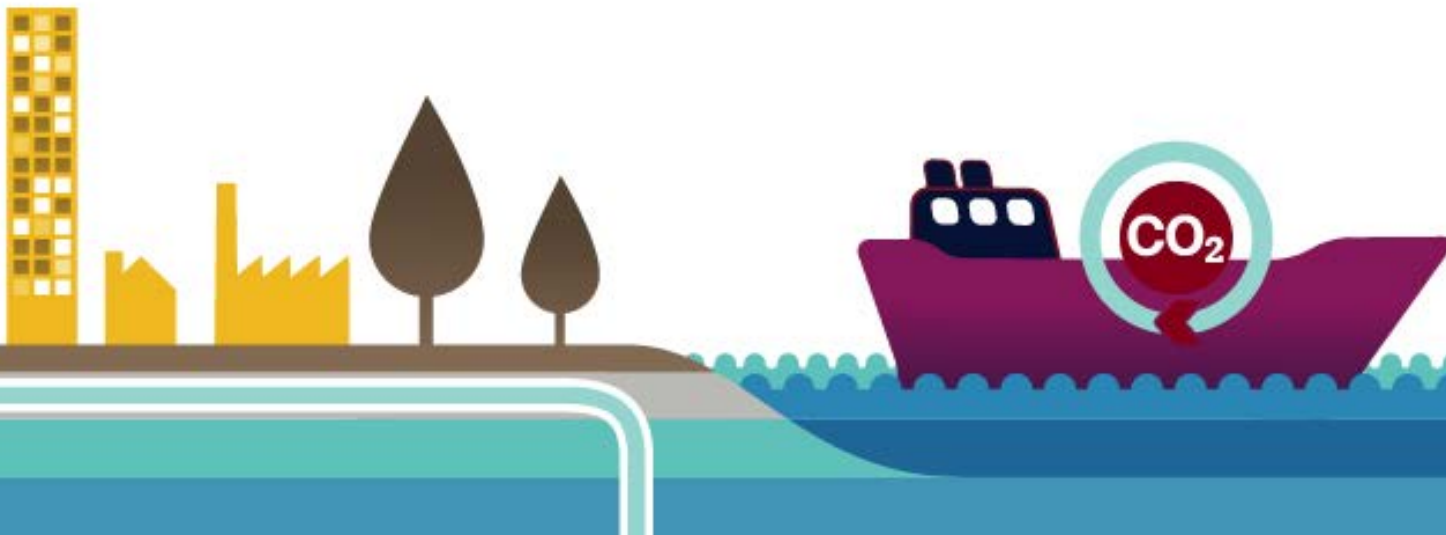


# Τεχνολογία αντιδραστήρων μικροαλγών



# Μεταφορά του CO<sub>2</sub>

- Συμπίεση πάνω από τη κρίσιμη πίεση
- Απομάκρυνση νερού κ άλλων συστατικών
- Μεταφορά με αγωγό ή πλοία σε υγρή μορφή





# Αποθήκευση CO<sub>2</sub>





# Χρήσιμη Βιβλιογραφία

- Combustion and Gasification of Coal (Applied Energy Technology Series)  
**A. Williams**
- Power Generation from Solid Fuels  
**Spliethoff, Hartmut**
- Combustion and Gasification in Fluidized Beds  
**Prabir Basu**
- Gasification, Second Edition  
**Christopher Higman and Maarten van der Burgt**
- Gasification Technologies: A Primer for Engineers and Scientists  
**John Rezaiyan and Nicholas P. Cheremisinoff**
- Ατμοπαραγωγοί I + II,  
**Ν.Γ. Παπαγεωργίου**, Εκδόσεις ΣΥΜΕΩΝ 1993.
- Θερμικοί σταθμοί,  
**Ε. Κακαράς**, Εκδόσεις Φούντας, 1999.
- Fluidization Engineering, Second Edition (Chemical Engineering Series)  
**D. Kunii and Octave Levenspiel**
- "Control of pollutants in flue gases and fuel gases"  
**Ron Zevenhoven, Pia Kilpinen**

Ευχαριστώ για την προσοχή σας

Ερωτήσεις ;