

VÝZKUMNÉ AKTIVITY V OBLASTI CHEMIE CHLADIVA PRO SYSTÉMY S OXIDEM UHLIČITÝM S NADKRITICKÝMI PARAMETRY (SCO₂)

SCO₂ COOLANT CHEMISTRY RESEARCH ACTIVITIES

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

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

^{b)} Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 1905, 166 28 Praha 6

Abstrakt

Energetické cykly využívající jako pracovní médium oxid uhličitý v nadkritickém stavu (sCO₂) se vyznačují – v porovnání s parními cykly – vyšší účinností přeměny tepelné energie na energii elektrickou. Dalším jejich benefitem jsou kompaktnější rozměry klíčových komponent energetického cyklu, především turbíny. Energetické cykly s sCO₂ lze využít v jaderné i nejaderné energetice, např. v sekundárních okruzích pokročilých jaderných reaktorů, v klasických elektrárnách nebo ve výrobnách využívajících odpadní teplo, atd. Vzhledem k uvedeným perspektivám je na tyto energetické cykly zaměřena celá řada výzkumných aktivit. Část těchto aktivit je zaměřena na chemii, čištění a kontrolu čistoty pracovního média na bázi CO₂, konstrukční materiály a jejich odolnost atd. V příspěvku budou prezentovány aktuální výsledky a poznatky týkající se zmíněné problematiky.

Abstract

Supercritical carbon dioxide (sCO₂) power cycles are characterized by enhanced efficiency in heat to electricity conversion. Another advantage is the compact size of the components of the cycle (e.g., turbine). SCO₂ power cycles can be used in both nuclear and non-nuclear energy, e.g., for the secondary circuit of advanced nuclear reactors (GEN IV), for the generation of power from waste heat, etc. Due to the perspectives of sCO₂ power cycles number of research activities are related to them. Some of these activities are aimed at sCO₂ medium chemistry and resistance of materials in the sCO₂ environment. The selection of new results of mentioned activities achieved in Czech research organizations is presented in the paper.

Úvod

Využití energetického okruhu s oxidem uhličitým v nadkritickém stavu (sCO₂) představuje jednu z cest dosažení vyšší účinnosti při konverzi tepelné energie na energii elektrickou. Navíc v porovnání s energetickými zařízeními využívající „klasický“ parní cyklus využití sCO₂ umožňuje zmenšení některých komponent zařízení, typicky turbíny [1,2]. SCO₂ energetické cykly mohou pracovat v širokém rozmezí teplot, typicky 350–700 °C [2], teoreticky je ale lze provozovat při vyšších i nižších teplotách (oxid uhličitý je v nadkritickém stavu při teplotě a tlaku vyšších než 30,98 °C @ 7,32 MPa). Horní limit představuje životnost konstrukčních materiálů. Využití sCO₂ okruhy pro konverzi tepelné energie na elektrickou energii lze jak v jaderných elektrárnách včetně pokročilých jaderných reaktorů generace IV., tak i v dalších zdrojích zahrnujících spalování fosilních i alternativních paliv, využití solární energie nebo odpadního tepla. Některé výroby využívající fosilní paliva mohou být uspořádány jako „direct sCO₂“, ve kterých je v cyklu využíván CO₂ vzniklý spalováním (více informací viz [2]).

Na energetické cykly s sCO₂, což by perspektivní technologii v energetice, se váže celá řada výzkumných aktivit, často na mezinárodní úrovni. Na těchto aktivitách se podílejí i výzkumné organizace, vysoké školy i průmyslové podniky z ČR. Zaměření těchto aktivit je velmi pestré, např. aplikace sCO₂ cyklu pro různá využití, fyzikální chování sCO₂ a termohydraulika, mate-

matické modelování chování média, v neposlední řadě také vliv $s\text{CO}_2$ na korozi a odolnost konstrukčních materiálů, chemie, čistota a kontrola čistoty média na bázi $s\text{CO}_2$. Zejména posledně jmenované výzkumné aktivity v současnosti probíhají ve spolupráci organizací Centrum výzkumu Řež s.r.o. (CVŘ) a Vysoké školy chemicko-technologické v Praze (VŠCHT).

Chemie média na bázi $s\text{CO}_2$

Chemické složení pracovního média a obsah zejména některých druhů příměsí v tomto médiu může mít zásadní vliv na životnost a spolehlivost energetických zařízení. V porovnání s ostatními energetickými systémy (zejména s paro-vodní klasikou) nebylo nalezeno v odborné literatuře příliš mnoho publikací věnovaných problematice chemie pracovního média na bázi $s\text{CO}_2$. Obsah a zastoupení příměsí v médiu závisí na několika faktorech, mimo jiné na kvalitě výchozího plynu, typu a stavu energetického zařízení (a s tím souvisejících průniků vzduchu nebo dalších médií do okruhu), typu cyklu (přímý nebo nepřímý ohřev), atd. V případě cyklu s nepřímým ohřevem, který je běžnější, může $s\text{CO}_2$ obsahovat kyslík, vodu (vodní páru), vodík, oxid uhelnatý, metan, dusík, popř. organické látky. Obsah těchto příměsí se zpravidla pohybuje v nízkých objemových zlomcích, typicky pod 1 % obj. V případě cyklu s přímým ohřevem („direct“) do pracovního média vstupují ještě některé složky spalin, např. oxidy dusíku a obsahuje-li palivo síru, pak i oxidy síry. Objemové zlomky příměsí v médiu jsou v tomto případě obvykle vyšší, mohou dosáhnout řádu jednotek i desítek objemových procent. V takovém případě může přítomnost příměsí ovlivnit i účinnost energetického cyklu [2, 3].

V zařízeních s cyklem s nepřímým ohřevem (což je běžnější uspořádání) lze obsah nežádoucích příměsí v médiu eliminovat použitím vstupního plynu o vysoké čistotě, zamezením průniků příměsí z okolí údržbou okruhu a dalšími běžnými opatřeními. Z korozního hlediska je třeba v tomto případě věnovat pozornost zejména obsahu vlhkosti (vody), popř. kyslíku v okruhu s oxidem uhličitým. Více podrobností lze zjistit v [3].

Metody analytické kontroly čistoty $s\text{CO}_2$ média

Pro analytickou kontrolu $s\text{CO}_2$ média lze využít různé metody. Záleží na konkrétních požadavcích, tj. jaké složky mají být prioritně sledovány, jaké jsou obvyklé objemové zlomky (koncentrace) těchto složek v médiu nebo s jakou frekvencí má monitorování probíhat atd. Výzkumné aktivity v této oblasti jsou v první řadě zaměřeny na analytickou kontrolu média v $s\text{CO}_2$ experimentální smyčce v CV Řež (podrobnosti o tomto zařízení viz [3]) s možným pozdějším transferem na další $s\text{CO}_2$ technologie.

Techniky analytické kontroly mohou být založeny na odběru vzorku ze vzorkovacího místa smyčky, vzorek je poté buď transportován do laboratoře a tam analyzován a nebo je analyzován na místě – vzorkovací místo je přímo spojeno s analytickým přístrojem. Při odběru dochází k redukci tlaku vzorku a snížení teploty na podkritické parametry. Při zkušebních odběrech z experimentální smyčky bylo pozorováno ochlazování až zamrzání odběrového místa v důsledku Jouleova-Thomsonova efektu. To může ovlivnit složení odebraného vzorku. Aby byl tento jev eliminován, byla zkonstruována vyhřívaná odběrová trať s redukcí tlaku ve třech stupních (12,5 MPa na 7 MPa v prvním stupni, ze 7 na 2 MPa na 2. stupni a ze 2 MPa na cca 1 kPa na 3. stupni).

Pro stanovení jednoduchých sloučenin uvedených v předchozí kapitole lze využít plynový chromatograf heliově-ionizačním detektorem (GC-HID) a mikronáplňovou kolonou. Tato konfigurace je již v CVŘ využívána pro heliové technologie, podrobnosti viz [4, 5]. Chromatografická metoda ale musí být optimalizována pro analýzu vzorku v matici CO_2 , aby nedošlo k zahlcení detektoru a minoritní složky bylo možné detekovat. Řešením může být obrácení toku analytu v soustavě před tím, než se pás CO_2 dostane na detektor. Metoda byla testována na standardní směsi obsahující H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , acetylen a CO (každá z látek v objemovém zlomku 0,01 obj. %, tj. 100 vppm) v matici CO_2 . Na výsledném chromatogramu došlo k dostatečnému

oddělení elučních pásů („píků“) všech uvedených látek s výjimkou acetyleny. Optimalizace a příprava aplikace metody pro monitorování čistoty média při provozu experimentální smyčky pokračuje.

Pro monitorování vlhkosti nejsou metody založené na plynové chromatografii vhodné. Pro tento účel lze využít speciální spektrometry (hygrometry), kterých je na trhu více druhů. Pro využití v heliových technologiích se osvědčil optický hygrometr pracující na principu změny vlnové délky infračerveného paprsku. Metoda je přesná především pro stanovení stopových zlomků vlhkosti od cca 0,0001 obj. % (1 vppm). Více podrobností o metodě je uvedeno v citacích [4, 5]. Výhodou spektrometru je umístění sondy přímo v médiu bez nutnosti odběrů. Sestavu hygrometru je ale třeba konfigurovat pro monitorování vlhkosti v prostředí CO₂. Mimo jiné je možné použít sondy pro tlak až do 20 MPa (běžně dodávané jsou do 10 MPa). Ovšem ani tento přístroj není vhodný pro monitorování vlhkosti v CO₂ v nadkritické oblasti. Výrobce doporučuje v místě sondy snížit tlak pod 5 MPa a teplotu udržovat v rozmezí 10–40 °C. Sonda sice vydrží tlak 20 MPa (testována je při 25 MPa) a teplotu 70 °C, ale přesnost měření při nadkritických podmínkách nelze garantovat. Aktivita zaměřená na monitorování čistoty sCO₂ média pokračují, mimo jiné probíhá přestavba konfigurace GC-HID pro monitorování čistoty média v technologické smyčce, plánované je také testování funkčnosti zmíněného hygrometru. Proběhl také experiment zaměřený na stopové organické látky v sCO₂ během dlouhodobého provozu experimentální smyčky (viz [3]).

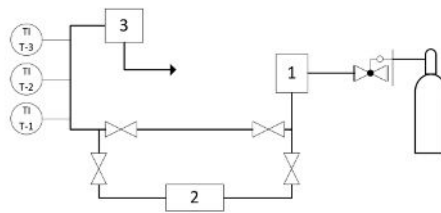
Čištění CO₂ v energetických aplikacích

O této problematice nebylo v odborné literatuře nalezeno příliš mnoho informací. Lze nalézt zmínky o mechanických a olejových filtrech, popř. stručné informace týkající se čištění CO₂ v jaderných elektrárnách využívající toto médium jako chladivo primárního okruhu (v tomto případě ale nejde o sCO₂) [3, 6]. Výzkumné aktivity v této oblasti se v současnosti zaměřují na separaci vlhkosti z CO₂ metodami založenými na adsorpci. Jak bylo uvedeno, vlhkost patří z korozního hlediska mezi nejvýznamnější nečistoty (pokud jde o okruh s nepřímým ohřevem, kde lze očekávat plyn vysoké čistoty). Experimenty v této fázi probíhají v laboratorním měřítku, cílem experimentů je zjištění klíčových parametrů (konkrétně kapacit) vytypovaných adsorbentů. Na základě výsledků laboratorních testů bude navržena separační jednotka pro experimentální sCO₂ smyčku.

Byly testovány vybrané adsorpční materiály za účelem odstraňování vlhkosti z plynu. Byly změřeny adsorpční kapacity adsorbentů při různých koncentracích vlhkosti v nosném plynu. Dále bylo provedeno porovnání adsorpčních kapacit v závislosti na použitém nosném plynu (dusík a oxid uhličitý). Experimenty byly provedeny na aparatuře, jejíž schéma je na obr. 1. Nosný plyn byl syčen v generátoru vlhkosti (1) na požadovaný rosný bod. Následně plyn proudil do adsorbéru (2), kde byly testovány jednotlivé adsorbenty. Měření rosného bodu vody bylo prováděno za adsorbérem. Rosný bod vody byl měřen pomocí tří analyzátorů, které pracovaly na rozdílném principu. Jednalo se o analyzátor s chlazeným zrcátkem, dále kapacitní vlhkoměr a analyzátor pracující na principu posunu vlnové délky infračerveného paprsku. Pro testování zachytu vlhkosti byly vybrány tyto typy adsorbentů: molekulové síto 13X, silikagel a aktivní uhlí SC 40.

Na základě testů byly získány následující poznatky:

V případě silikagelu jeho adsorpční kapacita výrazně klesala s nižším obsahem vlhkosti v plynu. Na druhou stranu molekulové síto 13X vykazovalo dobrou adsorpční schopnost při všech měřených koncentracích vlhkosti. Jeho adsorpční kapacita klesala s klesajícím obsahem vlhkosti jen pozvolna. Uhlíkatý materiál, tedy aktivní uhlí SC 40, vlhkost adsorboval velmi omezeně, a to jen při její vyšší koncentraci v nosném plynu.



Obr. 1: Aparatura pro testování adsorbentů. 1 – generátor vlhkosti, 2 – adsorbér, 3 – bubnový plynoměr, T-1 – Moisture Monitor Series 35, T-2 – HYGROPHIL Model F 5672, T-3 – Zrčátkový vlhkoměr HYGRO M4

Dále bylo zjištěno, že adsorpční kapacity do určité míry závisí na nosném plynu – obvykle byly adsorpční kapacity v případě CO₂ až o 20 % nižší než v případě dusíku. To lze vysvětlit vyčerpáním části kapacity adsorbentu oxidem uhličitým, který má podobnou velikost molekuly jako voda. Na základě výsledků se jako perspektivní adsorbent pro využití v separační jednotce smyčky sCO₂ jeví molekulové síto 13X. Experimentální program bude pokračovat i v dalších letech, mimo jiné je plánováno i ověření odolnosti adsorbentů v prostředí sCO₂ (12,5 MPa@60 – 100 °C) ve speciální zkušební trati (autoklávu), která je v době psaní tohoto příspěvku ve výstavbě.

Závěr

Ve spolupráci CVŘ a VŠCHT probíhá výzkumný program zaměřený na chemii, čištění a kontrolu čistoty pracovního média sCO₂ energetických okruhů. Na základě dosud dosažených výsledků lze říci, že jednou z nejvýznamnějších nečistot v okruzích s nepřímým ohřevem je vlhkost, která může způsobit korozi i při nízkých objemových zlomcích v plynu. Pro monitorování čistoty se jeví jako vhodná kombinace GC-HID a optického hygrometru. Pro separaci vlhkosti se jako perspektivní jeví adsorbent molekulové síto 13X. Nicméně výzkumné aktivity dále pokračují, v dalších letech se očekávají nové výsledky.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl za podpory Technologické agentury ČR (TA ČR), projektu „Čištění a kontrola čistoty plynného média CO₂ okruhů“ č. TK02030023.

Literatura

- [1] SCO₂ Power Cycles for Fossil Fuels. *Department of Energy*. [online]. [vid. 2020-04-03]. dostupné z: <https://www.energy.gov/sco2-power-cycles/sco2-power-cycles-fossil-fuels>
- [2] BRUN, Klaus, FRIEDMAN, Peter, DENNIS, Richard. *Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (sCO₂) Based Power Cycles*. 1. vydání, Duxford, United Kingdom: Elsevier, 2017. 465 s. ISBN 978-0-08-100804-1.
- [3] BERKA, Jan, BALLEK, Jakub Vojtěch, VELEBIL, Ladislav, a kol. CO₂ power chemistry in the CV Řež experimental loop, *Acta polytechnica*, 2021, vol. 61, no. 4, pp. 1-7, DOI [10.14311/AP.2021.61.0504](https://doi.org/10.14311/AP.2021.61.0504)
- [4] BERKA, Jan, ČERNÝ, Michal, MATĚCHA, Josef. Vysokoteplotní heliová smyčka - nové experimentální zařízení v ÚJV Řež a.s., *Paliva*, 2010, vol. 2, pp. 64-70, DOI [10.35933/paliva.2010.02.06](https://doi.org/10.35933/paliva.2010.02.06)
- [5] BERKA, Jan, MATĚCHA, Josef, ČERNÝ a kol. New experimental device for VHTR structural material testing and helium coolant chemistry investigation – High Temperature Helium Loop in NRI Řež. *Nucl. Eng. Des.*, 2012, vol. 251 p. 203-207. DOI [10.1016/j.nucengdes.2011.10.045](https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.10.045)
- [6] BERKA, Jan, FRÝBORT, Otakar, HLINČÍK, a kol. Energetické okruhy s oxidem uhličitým. In: *Zvyšování životnosti komponent energetických zařízení v elektrárnách*, Srní 29. září – 1. října 2020, s. 247 – 251, ISBN 978-80-261-0959-4.