

# Kombinirani procesi s integriranim rasplinjavanjem krutog goriva

---

**Mrkalj, Kristijan**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:074065>

*Rights / Prava:* [In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-05-19**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Kristijan Mrkalj

## ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Kristijan Mrkalj

KOMBINIRANI PROCESI S INTEGRIRANIM RASPLINJAVANJEM KRUTOG  
GORIVA

INTEGRATED GASIFICATION COMBINED CYCLES (IGCC)

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Veljko Filipan

Članovi ispitne komisije:  
prof. dr. sc. Veljko Filipan  
izv. prof. dr. sc. Igor Sutlović  
prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajšić

Zagreb, rujan 2016.

## **Sažetak**

### **Kombinirani procesi s integriranim rasplinjavanjem krutog goriva**

U radu je teoretski obrađen princip rada kombiniranog procesa s integriranim rasplinjavanjem krutog goriva. U poglavlju vezanom za rasplinjavanje, navedene su osnovne kemijske reakcije i fizikalne transformacije kroz koje prolazi sirovina namijenjena za rasplinjavanje, a u poglavlju vezanom za pročišćavanje, u kraćim su crtama objašnjeni elementarni koraci u obradi plina dobivenog rasplinjavanjem.

Poseban je naglasak stavljen na ekološki utjecaj IGCC tehnologije, a dane su i usporedbe emisija s drugim konvencionalnijim termoenergetskim postrojenjima koje koriste ugljen kao gorivo u proizvodnji električne energije. Razmatraju se i emisijske prednosti implementacije IGCC tehnologije za TE Plomin, jedine hrvatske termoelektrane na ugljen.

Ključne riječi: kombinirani proces, rasplinjavanje, sintezni plin, emisije

---

## **Abstract**

### **Integrated Gasification Combined Cycles (IGCC)**

This thesis examined the principle of operation of the Integrated Gasification Combined Cycle. In the section relating to the gasification, basic chemical reactions and physical transformations through which the raw material intended for gasification is going through are specified. In the section relating to the treatment, all the elementary steps in the processing of the gas obtained by gasification are briefly explained.

Special emphasis was placed on the environmental impact of the IGCC technology. Emissions comparison with some more conventional thermal power plant technologies that use coal in power production are given. Emissions benefits of implementing the IGCC technology for Plomin, the only Croatian coal power plant, are mentioned.

Keywords: combined cycle, gasification, syngas, emissions

## Sadržaj

1.	Uvod .....	1
2.	Općenito o kombiniranim procesima.....	2
3.	Kombinirani procesi s integriranim rasplinjavanjem krutog goriva (IGCC) .....	5
3.1.	Sažetak rada IGCC postrojenja .....	6
3.2.	Rasplinjavanje .....	8
3.2.1.	Osnove procesa rasplinjavanja .....	10
3.2.2.	Reakcije i transformacije.....	11
3.2.3.	Kemijska ravnoteža i kinetika.....	14
3.2.4.	Sastav sinteznog plina .....	15
3.2.5.	Izvedbe rasplinjača .....	15
3.2.6.	Sirovine .....	19
3.3.	Regeneracija topline iz visokotemperaturnog sinteznog plina.....	19
3.3.1.	Radijacijski izmjenjivač topline (engl. Radiant Syngas Cooler, RSC) .....	20
3.3.2.	Konvekcijski izmjenjivač topline (engl. Convective Syngas Cooler, CSC) .....	20
3.4.	Pročišćavanje sinteznog plina.....	20
3.4.1.	Uklanjanje čestica .....	21
3.4.2.	Uklanjanje žive .....	23
3.4.3.	Uklanjanje kiselih plinova (engl. Acid Gas Removal, AGR) .....	23
3.5.	Parno reformiranje ugljičnog monoksida (engl. Water-Gas-Shift, WGS).....	28
3.6.	Izvedena IGCC postrojenja.....	29
4.	Usporedba emisija IGCC i drugih konvencionalnijih procesa .....	36
4.1.	Emisijske prednosti procesa rasplinjavanja.....	36
4.1.1.	Čestice (P. M.) .....	37
4.1.2.	Sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ) .....	37
4.1.3.	Dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ).....	38
4.1.4.	Ugljični dioksid ( $\text{CO}_2$ ) .....	39
4.2.	Mogućnost primjene IGCC tehnologije za TE Plomin C .....	41
5.	Zaključak.....	44
6.	Literatura .....	45

## 1. Uvod

S bogatim rezervama ugljena u svijetu i visokim cijenama nafte i prirodnog plina, ugljen će vjerojatno kroz duži period nastaviti pružati veliki udio u proizvodnji električne energije. Neto proizvodnja energije iz ugljena u svijetu mogla bi prema predviđanjima narasti i do 15 milijardi kWh u 2035. godini., a njegov globalni udio u proizvodnji do 43%.<sup>1</sup> Glavni nedostatak korištenja ugljena kao goriva je emisija ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) i drugih štetnih tvari, poput sumporovog dioksida ( $\text{SO}_2$ ), dušikovih oksida ( $\text{NO}_x$ ), žive (Hg) i čestica (P. M.).

Gotovo sve termoelektrane na ugljen drobe, odnosno melju ugljen u prašinu kako bi mu povećale specifičnu površinu, čiju toplinu izgaranja zatim koriste za proizvodnju vodene pare kako bi pokretale parne turbine i proizvodile električnu energiju. 60-ih godina prošlog stoljeća, vlada SAD-a pokrenula je studije kako bi se utvrdilo je li izvedivo korištenje ugljena kao goriva u plinskim turbinama. Ugljen je usitnjen i pomiješan s raznim tekućinama prije nego li je pušten u komoru izgaranja plinske turbine. Rezultat tih testova pokazao je da plinske turbine nisu u stanju izravno izgarati ugljenu prašinu ili njezin mulj. Slijedom neuspjelih eksperimenata, vlada SAD-a sponzorirala je studije koje su se bavile istraživanjem potencijala za izgaranjem sinteznog plina proizведенog rasplinjavanjem ugljena. Ove studije su dovele do uspješne demonstracije osnovnog IGCC postrojenja na komercijalnoj razini, tzv. Cool Water projekta, izgrađenog u južnoj Kaliforniji. Kapacitet postrojenja snage od 96 MW postignut je korištenjem bitumenskog ugljena kao goriva i 99,5% čistog kisika kao oksidansa. Ono što je naučeno iz Cool Water projekta pružilo je osnovu za daljnja unapređenja IGCC koncepta.<sup>2</sup>

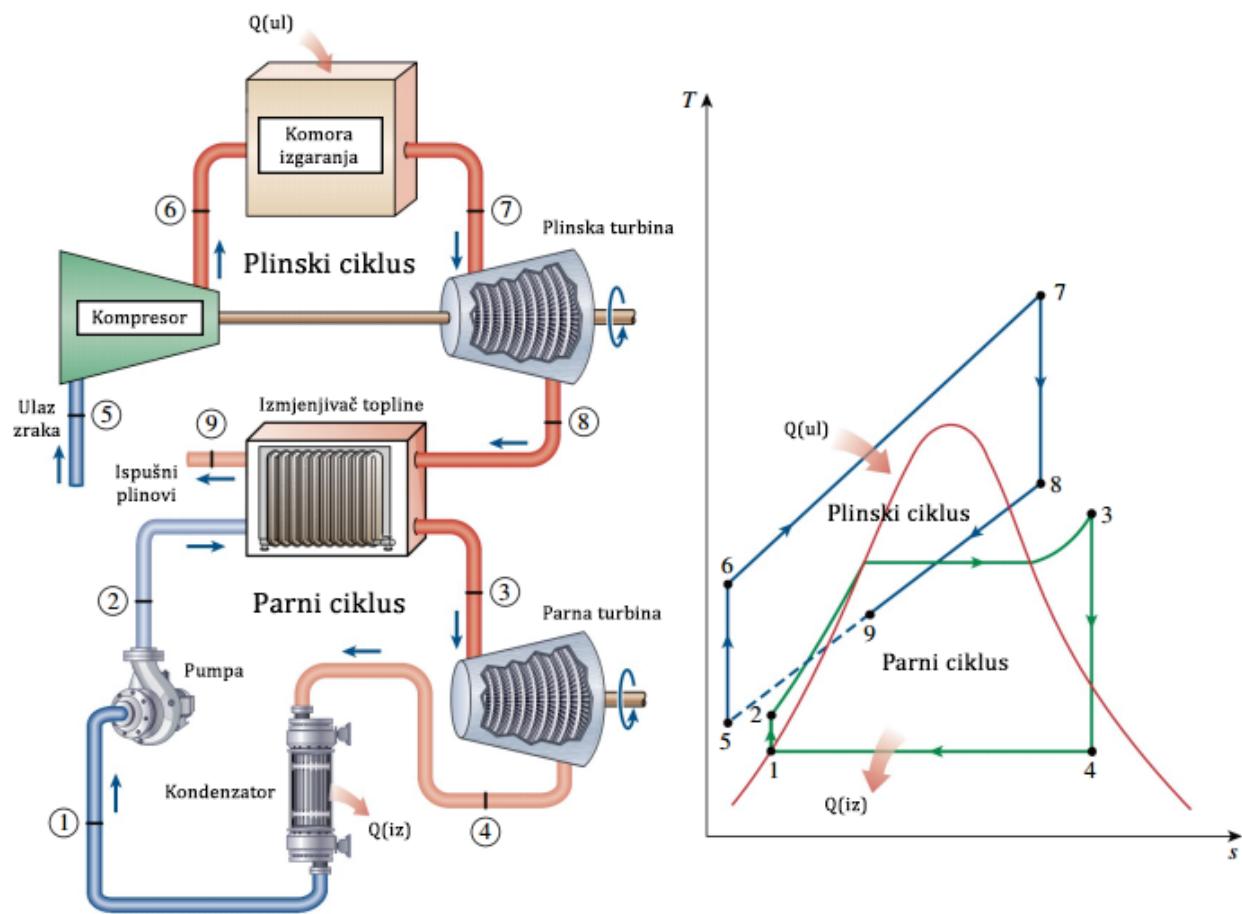
Iako emisije ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) nisu regulirane za termoenergetska postrojenja, snažan je znanstveni i politički naglasak na to uzrokuju li iste globalne klimatske promjene pa je pokrenut veliki niz tehničkih procjena za različite tehnike hvatanja i sekvestracije ove onečišćujuće tvari. Na temelju velikog broja istraživanja, procijenjeni troškovi hvatanja i sekvestracije ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) za IGCC postrojenja su daleko ispod iznosa potrebnih za konvencionalna termoenergetska postrojenja.

## 2. Općenito o kombiniranim procesima

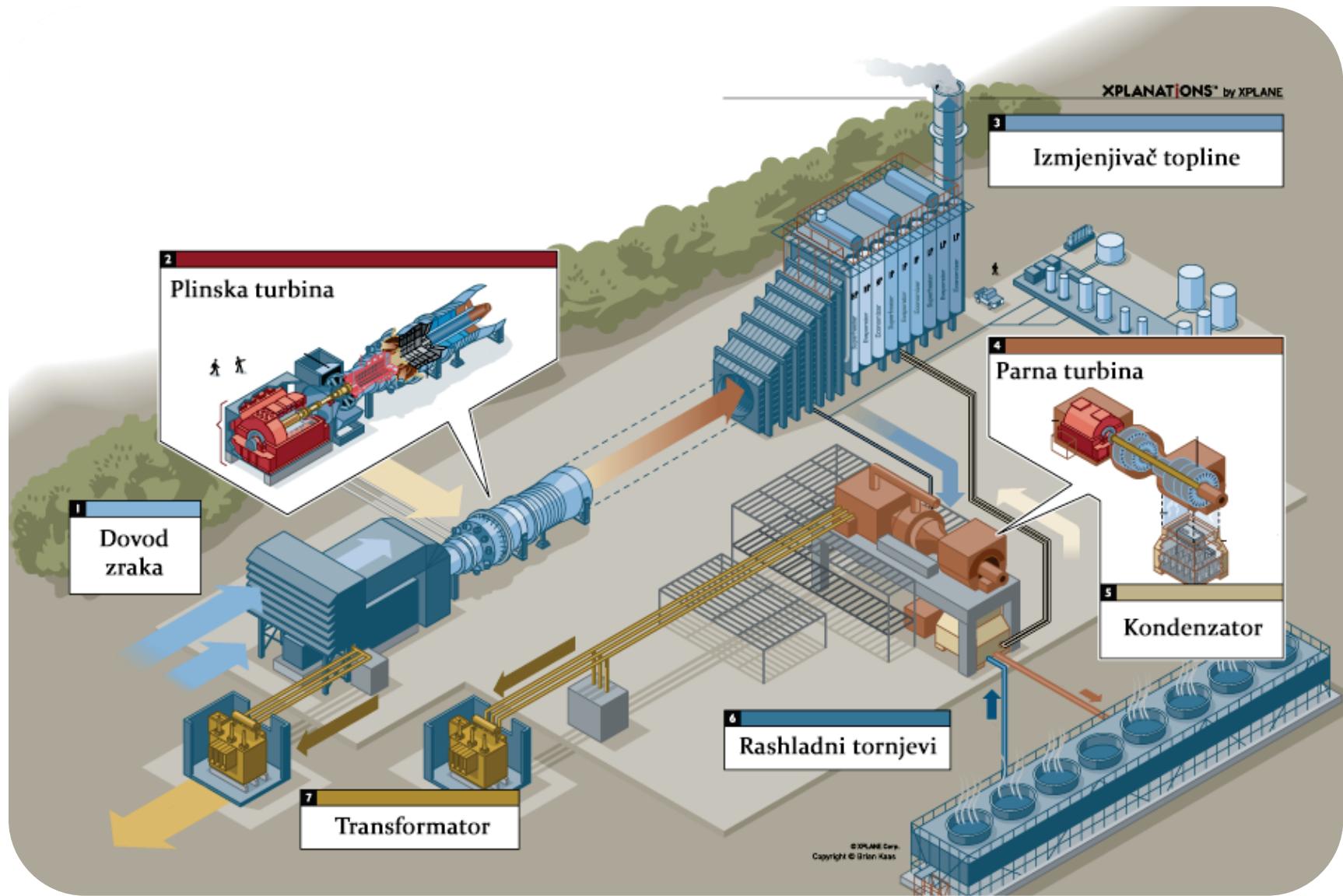
Nastavak potrage za većim termodinamičkim stupnjevima djelovanja rezultirao je prilično inovativnim izmjenama konvencionalnih termoelektrana. Jedna od popularnih modifikacija je takozvani kombinirani plinsko - parni proces ili kolokvijalno rečeno – kombi-proces. Ovakav termodinamički ciklus uključuje udružene snage plinske turbine (Braytonov, tj. Jouleov ciklus) i parne turbine (Rankineov, tj. Clausius - Rankinov ciklus) i kao takav ima veći stupanj djelovanja od oba ciklusa izvedena individualno.

Plinsko turbinska postrojenja uobičajeno rade na znatno višim temperaturama od parno turbinskih. Maksimalna temperatura radnog medija na ulazu u parnu turbinu je oko  $620^{\circ}\text{C}$ , ali preko  $1425^{\circ}\text{C}$  na ulazu u plinsku turbinu.<sup>4</sup> Upotreba viših temperatura u plinskim turbinama omogućena je razvojem tehnologija za hlađenje lopatica i njihovim oblaganjem u materijale koji su otporni na visoke temperature, poput keramike. Zbog većih prosječnih temperatura dovoda topline, plinsko-turbinski procesi imaju veći potencijal za veće stupnjeve djelovanja. Međutim, plinsko-turbinska postrojenja imaju jedan urođeni nedostatak; ispušni plinovi iz plinske turbine izlaze na vrlo visokim temperaturama; uobičajeno iznad  $500^{\circ}\text{C}$ , što uvjetno rečeno, poništava sav potencijal za visoke stupnjeve djelovanja. Situacija se može donekle poboljšati pomoću regeneracije, ali je i to poboljšanje ograničeno.

U kombiniranom procesu, toplina vrućih ispušnih plinova plinske turbine iskorištava se, odnosno regenerira za zagrijavanje i isparavanje vode te pregrijavanje vodene pare u izmjenjivaču topline koji ovdje preuzima ulogu kotla. Tako proizvedena pregrijana vodena para ulazi u parnu turbinu. U suštini, potrebna je više no jedna plinska turbina kako bi se dostavilo dovoljno topline za proizvodnju potrebne količine vodene pare.<sup>4</sup> Također, sam parni ciklus može uključivati i uobičajena poboljšanja kao što su višestupanska ekspanzija uz međupregrijavanje te regenerativno zagrijavanje kondenzata.



Slika 1. Kombinirani plinsko-parni proces, shematski i dijagramske prikazan u svojoj osnovnoj ideji<sup>4</sup>



Slika 2. Ilustrativni prikaz kombiniranog plinsko-parnog procesa<sup>13</sup>

Razvoj plinskih turbina učinio je kombinirani ciklus vrlo atraktivnim s ekonomskog stajališta; naime, povećava se učinkovitost bez prevelikog povećanja početne cijene, a slijedom toga, mnoge nove termoelektrane rade kao kombinirani ciklusi, dok se mnoga postojeća parna i plinsko turbineska postrojenja nadograđuju u ovaj oblik. Kao rezultat nadogradnje, bilježe se stupnjevi djelovanja i preko 40%.<sup>4</sup>

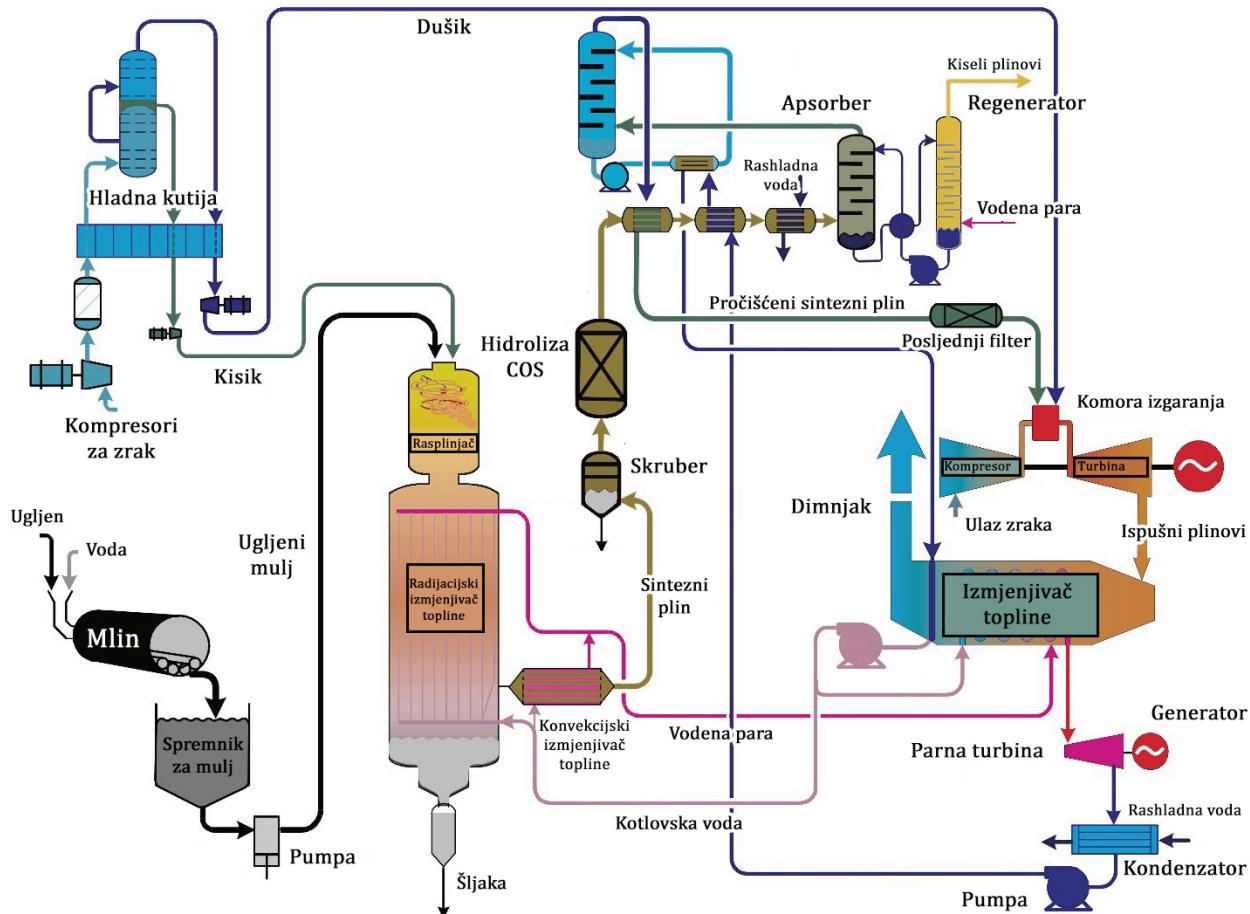
Kombinirano postrojenje od 1090 MW pušteno je u rad 1985. godine u Niigati, Japanu, a izvijestilo je da radi na stupnju djelovanja od 44%. Ovo postrojenje ima dvije parne turbine od 191 MW i šest plinskih od 118 MW. Vrući plinovi izgaranja ulaze u plinske turbine na 1154 °C, a vodena para ulazi u parne turbine na 500 °C. Para se u kondenzatoru hlađi rashladnom vodom koja se nalazi na prosječnoj temperaturi od 15 °C. Kompresori imaju omjer tlakova 14, a maseni protok zraka kroz iste iznosi 443 kg/s. Još jedno kombinirano postrojenje, od 1350 MW, izgrađeno je u Ambarli, Turskoj, 1988. godine, od strane Siemensa iz Njemačke i to je prvo komercijalno termoenergetsko postrojenje u svijetu koje je doseglo stupanj djelovanja od 52,5%. Ovo postrojenje ima šest plinskih turbina od 150 MW i tri parne od 173 MW. Neke novije termoelektrane kombiniranog ciklusa bilježe učinkovitosti čak i iznad 60%.<sup>4</sup>

### **3. Kombinirani procesi s integriranim rasplinjavanjem krutog goriva (IGCC)**

Stroži kriteriji za zaštitu okoliša, kao i rast cijena visokokvalitetnih goriva poput prirodnog plina, glavni su pokretači koji određuju daljnji razvoj termoelektrana pogonjenih fosilnim gorivima. Jedna od najatraktivnijih opcija za postizanje ekstremno niskih razina onečišćenja je kombinirani proces s integriranim rasplinjavanjem (engl. Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC). IGCC otvara vrata „prljavim“ gorivima kao što su ugljen, biomasa i otpad dokazanom konceptu kombiniranog ciklusa, uz uvjet njihovog rasplinjavanja, ne bi li se takva „prljava“ goriva neposredno koristila kao gorivo za plinske turbine. IGCC isporučuje električnu energiju iz širokog raspona sirovina dok uz to uspijeva zadovoljavati stroge ekološke standarde.

Nedostatak IGCC postrojenja je činjenica da su znatno skuplja od konvencionalnih termoelektrana na ugljenu prašinu. Zbog visokih troškova ulaganja, IGCC tehnologija je prvenstveno prikladna za velike centralizirane termoelektrane s pristupom jeftinim sirovinama poput ugljena i naftnog koksa. Štoviše, naftni koks s visokim udjelom sumpora (> 5% u masenom

udjelu) i vanadija prikladan je isključivo za rasplinjavanje. Biomasa i otpad mogu se paralelno rasplinjavati sa ugljenom u IGCC postrojenjima što dodatno povećava njihovu konkurentnost.<sup>5</sup>



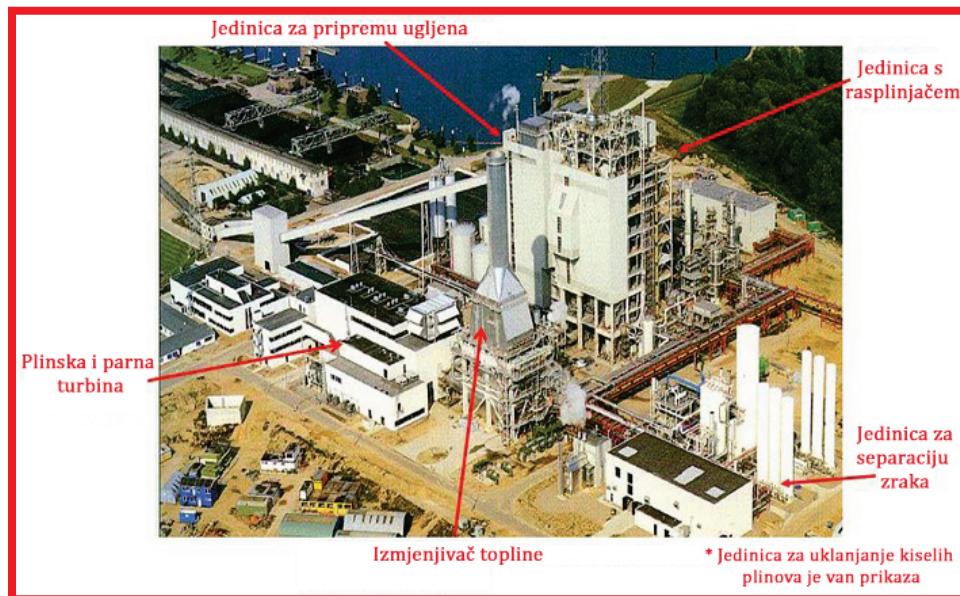
Slika 3. Shematski prikaz primjera IGCC postrojenja (Tampa, Florida)<sup>2</sup>

### 3. 1. Sažetak rada IGCC postrojenja

IGCC proces započinje s ugljenom (ili nekom drugom sirovinom na bazi ugljika) koja ulazi u rasplinjač najčešće pomiješana s vodom, stvarajući gustu smjesu poput kaše. Ova smjesa se uvodi u rasplinjač zajedno s kisikom, gdje se zagrijava na vrlo visoke temperature kako bi se proizveo sintezni plin. Vrući sintezni plin prolazi kroz nekoliko izmenjivača topline, prenoseći toplinu na visokotlačni parni sustav za integraciju visokotlačne vodene pare u proizvodnom ciklusu parne turbine. Sintezni plin zatim prolazi kroz sustav za suho i/ili mokro otprašivanje s ciljem uklanjanja čestica (čađe i pepela) te kroz sustav na bazi aktivnog ugljena za uklanjanje žive

i drugih teških metala. Nakon što ga napusti, u sinteznom plinu zaostaju gotovo nemjerljive količine žive. Plin dalje prolazi do sustava za uklanjanje kiselih plinova, gdje se uklanja sumporovodik ( $H_2S$ ), koji se onda kasnije prevodi u elementarni sumpor kako bi se prodao i koristio u kemijskoj industriji.

Sintezni plin – sad gotovo isključivo vodik ( $H_2$ ) i ugljični monoksid (CO), odlazi na vrlo učinkovitu i čistu plinsku turbinu koja čini prvi dio kombiniranog ciklusa te daje snagu za proizvodnju električne energije na električnom generatoru. Dušik separiran iz uređaja za destilaciju zraka koristi se u plinskoj turbini kao razrjeđivač u procesu izgaranja, ne bi li se smanjilo stvaranje dušikovih oksida ( $NO_x$ ), poznatih onečišćivila koje stvaraju smog. Uređaj za selektivnu katalitičku redukciju (engl. Selective Catalytic Reduction, SCR) integriran je u generator za regenerativnu proizvodnju pare (engl. Heat Recovery Steam Generator, HRSG) i dodatno uklanjanja dušikove okside ( $NO_x$ ) nastale u procesu izgaranja radi postizanja iznimno niskih emisija. Vrući ispušni plinovi plinske turbine predaju toplinu vodi u izmjenjivaču topline (HRSG uređaju) koji igra ulogu kotla parne turbine i stvaraju pregrijanu vodenu paru koja se miješa s parom s početka procesa te služi za pogon električnog generatora parne turbine, odnosno proizvodnju dodatne snage. Ispušni plinovi se oslobađaju iz dimnjaka koji je ukomponiran u HRSG i postižu razinu čistoće koju ne može dosegnuti tradicionalna termoelektrana na ugljen.



Slika 4. Fotografija s označenim osnovnim dijelovima IGCC postrojenja (Buggenum, Nizozemska)<sup>2</sup>

Cijeli sustav može biti dizajniran i za izdvajanje te sekvestraciju ugljika. Ugljični dioksid ( $\text{CO}_2$ ), staklenički plin koji bi se inače emitirao u atmosferu, biva zarobljen prije izgaranja sinteznog plina i ubrizgava se duboko u zemlju – u geološke formacije, kako bi se trajno pohranio. Kako bi se sekvestrirao, ugljični dioksid ( $\text{CO}_2$ ) mora biti stlačen u tekućinu pod visokim tlakom i napumpati se u podzemna skladišta na više od kilometar dubine. Tijekom razdoblja od nekoliko stotina godina, ugljični dioksid ( $\text{CO}_2$ ) se otapa u vodi i tvori netopljive minerale.<sup>6</sup>

### 3. 2. Rasplinjavanje

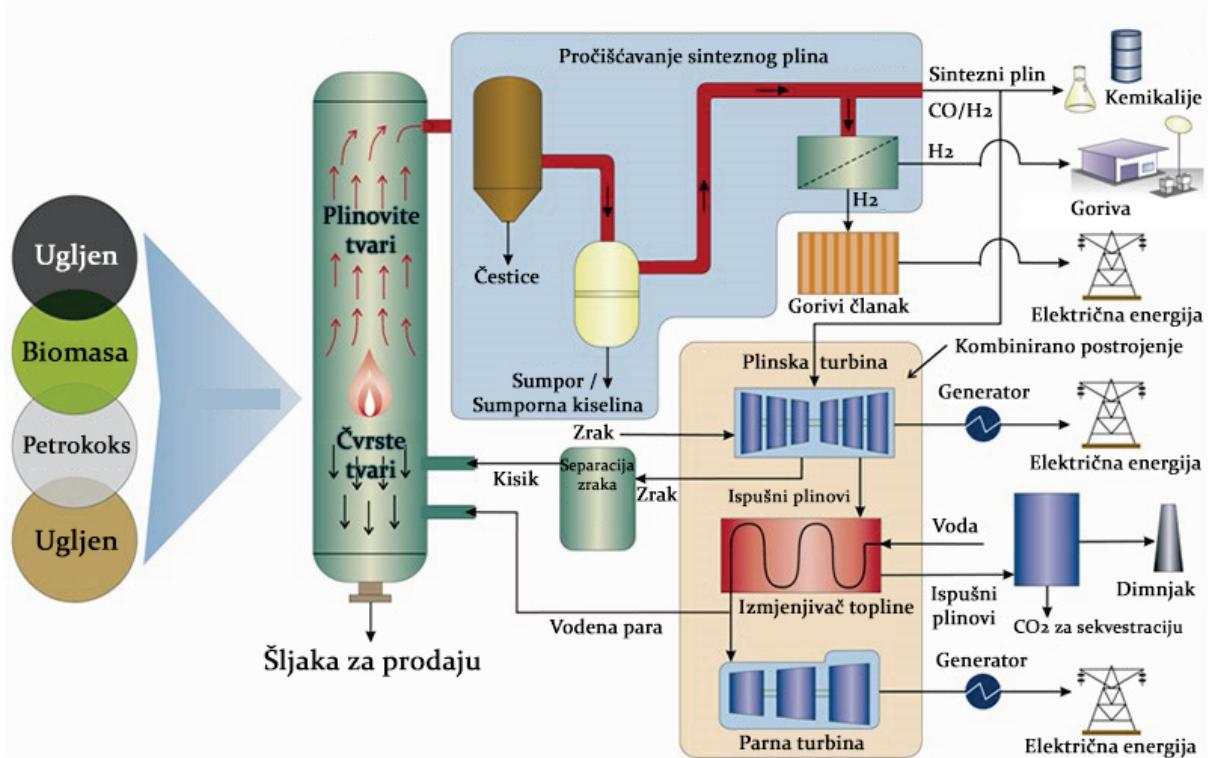
Rasplinjavanje je proces koji se nalazi u prvom dijelu IGCC postrojenja i predstavlja njezinu esencijalnu komponentu. Ono je tehnološki proces djelomične oksidacije koji može pretvoriti bilo koju sirovину na bazi ugljika (poput ugljena, naftnog koksa, teškog ulja i katrana, biomase i otpada) u plinovito gorivo – sintezni plin. Sintezni plin se sastoji uglavnom od ugljičnog monoksida ( $\text{CO}$ ) i vodika ( $\text{H}_2$ ), uz određenu količinu ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ), vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ) te drugih plinova u tragovima, uz sastav koji ovisi o samoj vrsti goriva, ali i izvedbi rasplinjača. Rasplinjavanje se odvija u rasplinjaču – reaktoru koji radi pod visokom temperaturom i tlakom i u kojem se kisik (ili zrak) i vodena para izravno dovode u kontakt s ugljenom ili nekom drugom sirovinom. U rasplinjaču se odvija niz kemijskih reakcija koje pretvaraju uvedene sirovine u sintezni plin i pepeo/šljaku (mineralne ostatke). Kao što je već rečeno, nakon što je proizведен, sintezni plin se čisti od primjesa poput pepela, čađe, teških metala i kiselih plinova. Proces čišćenja je potreban kako bi se uklonili spojevi štetni za okoliš, ali koji bi mogli dovesti i do korozije, a time i do skraćenog vijeka trajanja komponenata sustava.

Rasplinjavanje je postalo komercijalan proces u 1812. godini, a u početku se koristilo za proizvodnju gradskog plina za rasvjetu i grijanje. Početkom prošlog stoljeća, sintezni plin, proizvod nastao rasplinjavanjem, počeo se koristiti kao kemijska sirovina. Razvoj današnjih postupaka rasplinjavanja na industrijskom mjerilu provodio se u rasponu od 1920. do 1940., uglavnom u Njemačkoj.<sup>5</sup>

Sintezni plin nosi takvo ime zbog svoje povijesti, budući da se koristio kao intermedijer u proizvodnji sintetičkog prirodnog plina.<sup>2</sup> Sintezni plin ima razne namjene; može se dalje prevesti u čisti vodik ( $\text{H}_2$ ) i ugljični dioksid ( $\text{CO}_2$ ) u tzv. WSG procesu (engl. Water-Gas-Shift), dodavanjem pare i reakcijom preko katalizatora. Naime, kad vodik ( $\text{H}_2$ ) izgara, ne stvara ništa drugo do topline i vode, što rezultira mogućnošću za stvaranjem električne energije bez ugljičnog

dioksida ( $\text{CO}_2$ ) u ispušnim plinovima. Vodik se može koristiti u rafiniranju nafte ili za sintezu proizvoda poput amonijaka i gnojiva. Što je još važnije, sintezni plin obogaćen vodikom može se koristiti i za proizvodnju benzina i dizel-goriva.<sup>2</sup> Ugljični dioksid može se učinkovito izdvojiti iz sinteznog plina kako bi se koristio za procese naprednog iscrpka nafte ili se pohranio u geološke formacije, kako je ranije objašnjeno, a sve ciljem sprečavanja emisija stakleničkih plinova.

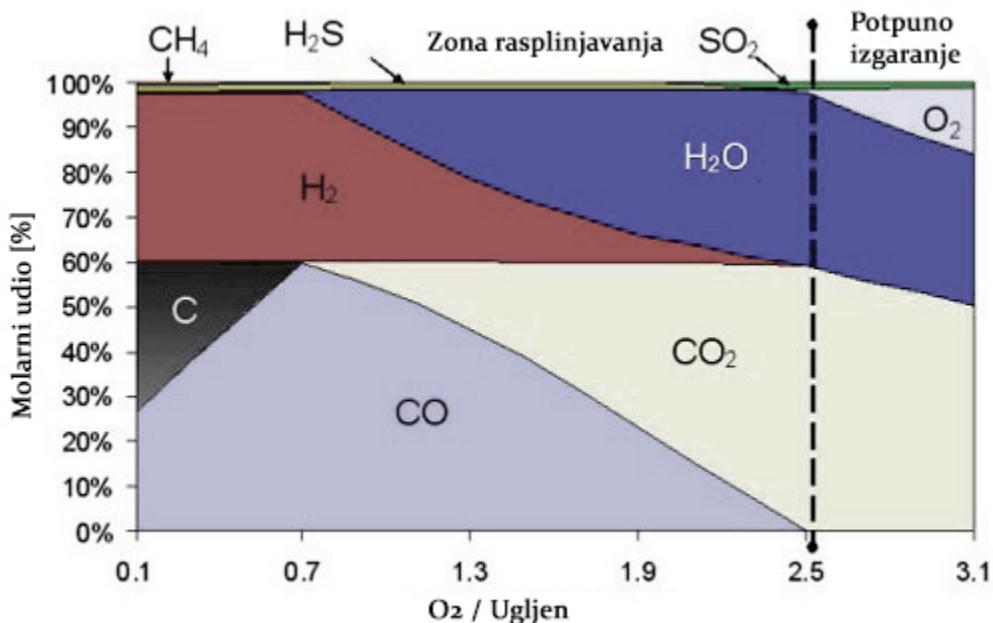
Rasplinjavanje nudi alternativu već postojećim načinima pretvorbe sirovina poput ugljena, biomase i otpada u električnu energiju (i druge korisne proizvode). Prednosti rasplinjavanja, a posebice u kontekstu čistije proizvodnje električne energije iz ugljena, mogle bi postati sve važniji dio svjetskog energetskog i industrijskog tržišta. Stabilne cijene i bogate zalihe ugljena u svijetu čine ga glavnom sirovinom za tehnologije rasplinjavanja.



Slika 5. Dijagram toka procesa rasplinjavanja, s prikazom fleksibilnosti odgovarajućih sirovina, kao i širokog spektra dobivenih proizvoda<sup>2</sup>

### 3. 2. 1. Osnove procesa rasplinjavanja

Rasplinjavanje je proces nepotpune oksidacije (izgaranja). Pojam nepotpune oksidacije je relativni izraz koji jednostavno znači da se za rasplinjavanje koristi manje kisika od potrebne količine za potpunu oksidaciju (tj. spaljivanje ili potpuno izgaranje) iste količine goriva.



Slika 6. Usporedba produkata dobivenih izgaranjem ovisno o količini dostupnog kisika<sup>2</sup>

Rasplinjavanje uobičajeno koristi samo 25 do 40% teoretskog oksidansa (bilo čistog kisika ili zraka) kako bi se stvorilo dovoljno topline za rasplinjavanje preostalog neoksidiranog goriva i nastajanje sinteznog plina.<sup>2</sup>

Kako je već rečeno, glavni zapaljivi produkti rasplinjavanja su ugljični monoksid (CO) i vodik (H<sub>2</sub>), a tu je i mala količina ugljika potpuno oksidiranog do ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>) te vodena para (H<sub>2</sub>O). Toplina nastala djelomičnom oksidacijom daje najveći dio energije potrebne za razbijanje kemijskih veza u molekulama sirovine, energije potrebne kako bi se provedele endotermne reakcije rasplinjavanja te kako bi se povećala temperatura konačnih produkata rasplinjavanja.

U uvjetima niske koncentracije kisika kakva se nalazi u rasplinjaču, većina sumpora sadržana u sirovini pretvara se u sumporovodik (H<sub>2</sub>S), s malom količinom koja tvori karbonil sulfid (COS). Dušik kemijski vezan u sirovini se u većoj mjeri pretvara u plinoviti dušik (N<sub>2</sub>), a u

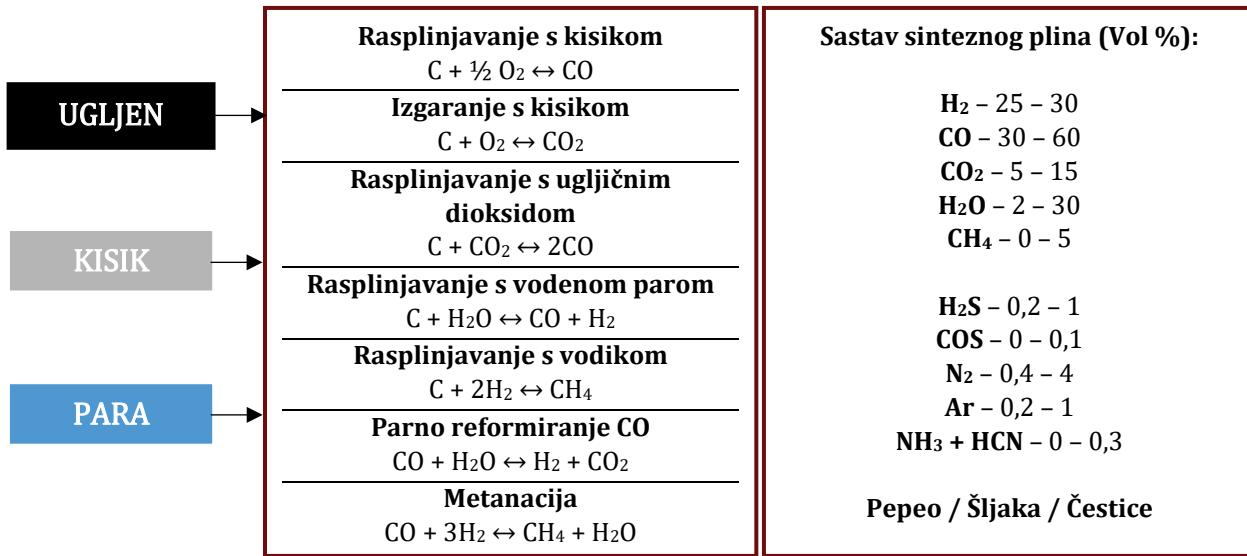
manjoj u amonijak ( $\text{NH}_3$ ) i vodikov cijanid (HCN). Klor se primarno prevodi u klorovodik (HCl). Elementi u tragovima povezani s anorganskim sastojcima u sirovini, kao što su živa (Hg), arsen (As) i drugi teški metali, pojavljuju se u sastavu pepela i šljake, ali i u ispušnim plinovima te ih kao takve treba ukloniti iz sinteznog plina prije njegove daljnje uporabe.

Postupci rasplinjanja zahtijevaju oksidans, najčešće kisik, rjeđe zrak. Sustavi koji upotrebljavaju kisik imaju prednost zbog manjih dimenzija rasplinjača i pomoćnih procesnih sustava. Naravno, kako bi se koristio u procesu, kisik mora biti izdvojen iz zraka. Komercijalna postrojenja za separaciju zraka se temelje na kriogenoj destilaciji, koja je u mogućnosti opskrbljivati rasplinjač kisikom visokog tlaka i čistoće. Radi se o dobroj pouzdanoj tehnologiji koja se prakticira preko 75 godina, a može biti dizajnirana za velike kapacitete (i do 5.000 tona kisika dnevno).<sup>2</sup>

Kriogena destilacija izdvaja kisik iz zraka njegovim ukapljivanjem pri vrlo niskoj temperaturi. Zrak se komprimira u nekoliko stupnjeva sa međuhlađenjima, a hlađenje se postiže ekspanderima i izmjenom topline s proizvodnim plinovima. Zrak zatim ulazi u tzv. hladnu kutiju, koja sadrži destilacijsku kolonu s velikim brojem stupnjeva. Proizvedeni kisik i dušik se griju izmjenom topline sa zrakom koji ulazi u hladnu kutiju i tlače do željenog tlaka za isporuku. Dušik može biti ispušten pod niskim tlakom u atmosferu ili se komprimirati na visoki tlak i koristi kao sredstvo za razrjeđivanje sinteznog plina u plinskoj turbini.

### 3. 2. 2. Reakcije i transformacije

Kemija u pozadini rasplinjanja je vrlo složena i sastoji se od niza fizikalnih transformacija i kemijskih reakcija unutar rasplinjača.



Slika 7. Glavne kemijske reakcije i dobiveni produkti u procesu rasplinjavanja

U rasplinjaču ugljična sirovina prolazi kroz nekoliko različitih procesa, redom kako slijedi:

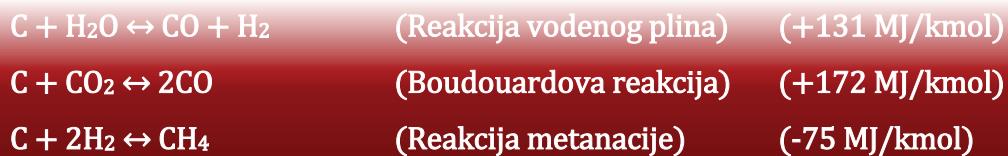
- **Dehidracija** - Sadržaj slobodne vode isparava iz sirovine, ostavljajući suhi materijal i razvija vodenu paru koja će sudjelovati u kasnijim kemijskim reakcijama.
- **Piroliza** - Do pirolize dolazi jer je sirovina izložena visokoj i rastućoj temperaturi u rasplinjaču. Dolazi do devolatizacije i razbijanja slabijih kemijskih veza, ispuštanja hlapljivih plinova kao što su pare katrana, ali i ispuštanja metana i vodika, uz proizvodnju čađe koja će proći kroz reakcije rasplinjavanja.
- **Izgaranje** - Hlapljivi produkti i dio čađe reagiraju s ograničenom količinom kisika, čime nastaje ugljični dioksid (CO<sub>2</sub>), ugljični monoksid (CO), te na taj način proizvode toplinu potrebnu za daljnje faze procesa rasplinjavanja.
- **Rasplinjavanje** - Preostala čađa reagira s ugljičnim dioksidom (CO<sub>2</sub>) i vodenom parom (H<sub>2</sub>O) čime nastaje ugljični monoksid (CO) i vodik (H<sub>2</sub>).
- **Parno reformiranje ugljičnog monoksida i metanacija** - Ovo su zasebne reverzibilne reakcije u plinskoj fazi koje se odvijaju istovremeno u rasplinjaču. Ovisno o željenom sadržaju plinova u dobivenom proizvodu, sintezni plin može se podvrgnuti i dalnjim obradama pomoću ovih reakcija.

Kako navode C. Higman, M. van der Burgt <sup>7</sup>, unutar rasplinjavanja, glavne kemijske reakcije su one u kojima sudjeluje ugljik (C), ugljični monoksid (CO), ugljični dioksid (CO<sub>2</sub>), vodik (H<sub>2</sub>), vodena paru (H<sub>2</sub>O) i metan (CH<sub>4</sub>), a to su:

Reakcije izgaranja:



Preostale važne reakcije u procesu rasplinjavanja uključuju:



Ranije navedene reakcije izgaranja se u biti provode do kraja u normalnim radnim uvjetima rasplinjavanja. Posljednje tri reakcije mogu se svesti na dvije reakcije; reakciju parnog reformiranja ugljičnog monoksida (CO) i parnog reformiranja metana (CH<sub>4</sub>), koje igraju ključnu ulogu u konačnom sastavu sintetskog plina:



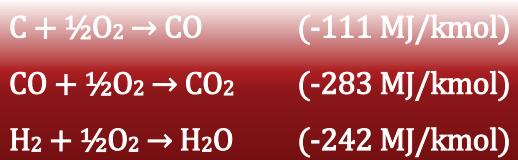
U tablici su sažete glavne transformacije kroz koje prolaze sastojci sirovine. Jasno se pokazuje razlika između rasplinjavanja, koje rezultira nastanjem sinteznog plina i izgaranja, koje rezultira nastanjem ispušnog plina:

Tablica 1. Produkti izgaranja i rasplinjavanja

Izgaranje	Kemijski element	Rasplinjavanje
$\text{CO}_2$	<b>C</b>	CO
$\text{H}_2\text{O}$	<b>H</b>	$\text{H}_2$
$\text{NO}_x$	<b>N</b>	$\text{N}_2$
$\text{SO}_x$	<b>S</b>	$\text{H}_2\text{S}$

### 3. 2. 3. Kemijska ravnoteža i kinetika

Kako navode C. Higman, M. van der Burgt<sup>7</sup>, reakcije rasplinjavanja su reverzibilne. Smjer reakcije i njezina konverzija su podvrgnuti uvjetima kemijske, odnosno termodinamičke ravnoteže i kinetici samih reakcija. Reakcije izgaranja su u suštini pomaknute potpuno u desno:



Kemijske ravnoteže dviju niže navedenih reakcija su relativno dobro definirane i imaju snažan utjecaj na sastav proizведенog sinteznog plina.



Termodinamičko modeliranje je koristan alat za procjenu ključnih parametara dizajna za proces rasplinjavanja, primjerice:

- Za proizvodnju sinteznog plina s niskim sadržajem metana potrebne su visoke temperature i višak količine vodene pare u odnosu na stehiometrijsku. Međutim, rasplinjavanje pri vrlo visokoj temperaturi će s druge strane povećati potrošnju kisika.

- Za proizvodnju sinteznog plina sa visokim sadržajem metana, rasplinjavanje treba biti provedeno na nižim temperaturama.

U odnosu na termodinamičko razumijevanje procesa rasplinjavanja, njegova kemijska kinetika je složenija. Vrlo je malo pouzdanih informacija o rasplinjavanju ugljena, dijelom zato što ono ovisi o uvjetima procesa, ali i o prirodi samog ugljena, koji može znatno varirati s obzirom na sastav. Nadalje, poznato je da određene nečistoće imaju katalitički utjecaj na procese rasplinjavanja pa bi i to trebalo uzimati u obzir.

### **3. 2. 4. Sastav sinteznog plina**

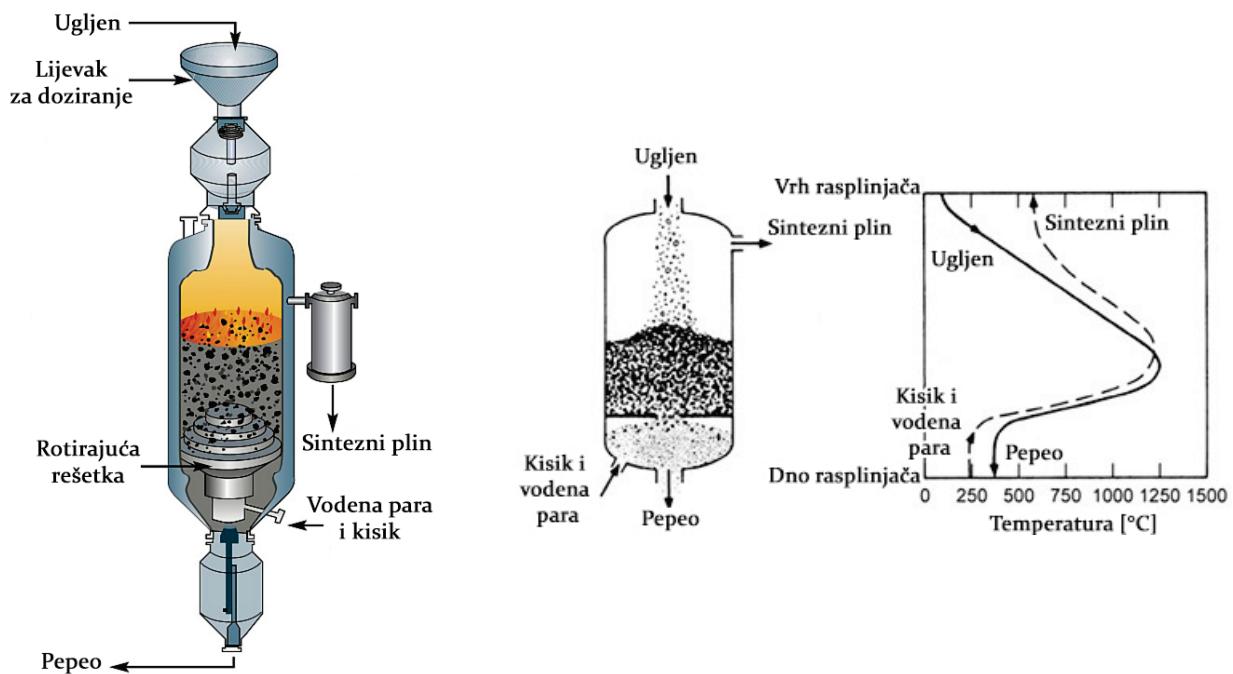
Sastav sinteznog plina može se značajno razlikovati ovisno o vrsti sirovine i samog postupka rasplinjavanja. Međutim, sintezni plin je u pravilu 30 - 60% ugljični monoksid (CO), 25 - 30% vodik (H<sub>2</sub>), 0 - 5 % metan (CH<sub>4</sub>), 5 - 15% ugljični dioksid (CO<sub>2</sub>), a tu je i određena količina vodene pare (H<sub>2</sub>O), manja količina sumpornih spojeva; sumporovodika (H<sub>2</sub>S) i karbonil sulfida (COS), a na kraju i neke količine amonijaka (NH<sub>3</sub>) i drugih nečistoća u tragovima.

### **3. 2. 5. Izvedbe rasplinjača**

Iako postoje različite vrste rasplinjača, drugačije u dizajnu i radnim karakteristikama, postoje tri glavna tipa u koje se većina komercijalno dostupnih rasplinjača može svrstati:

- Rasplinjači s pokretnim slojem
- Rasplinjači s fluidiziranim slojem
- Rasplinjači sa zahvaćenim tokom

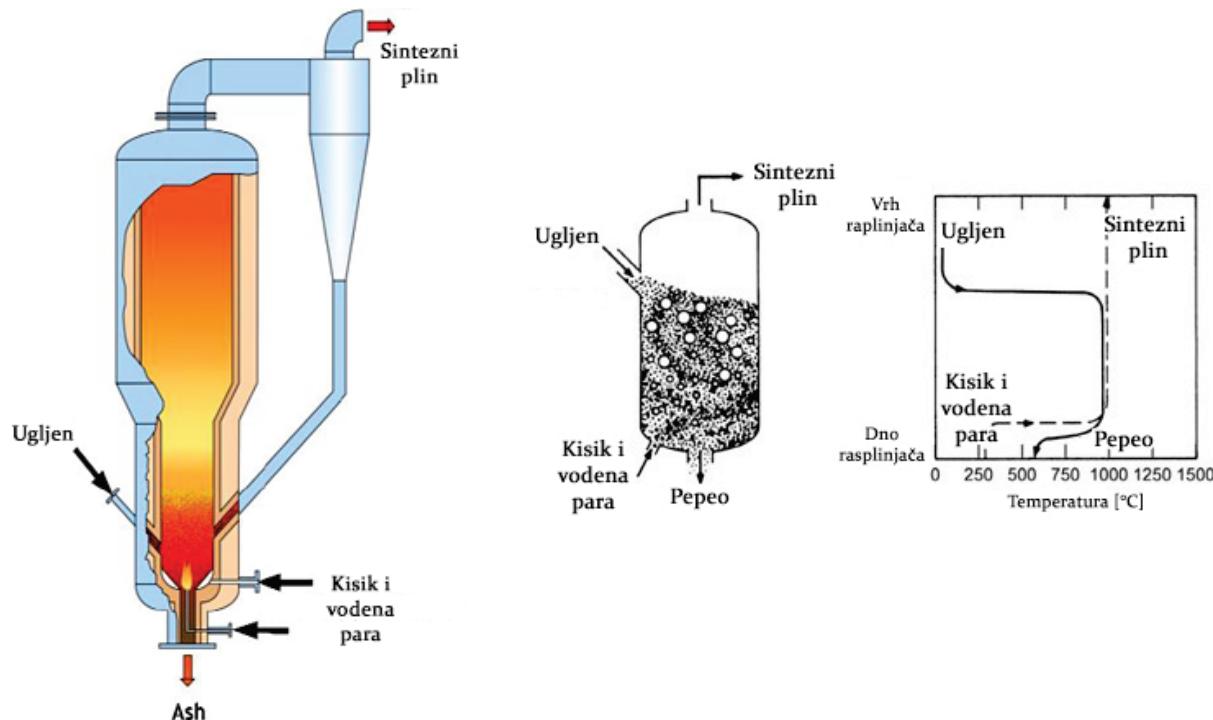
- Rasplinjači s pokretnim slojem



Slika 8. Rasplinjač s pokretnim slojem<sup>2</sup>

Rasplinjači s pokretnim slojem uobičajeno rade pri umjerenim tlakovima (25 - 30 bara). Sirovina se uvodi u obliku velikih čestica ugljena na vrhu rasplinjača i kreće se polako prema dolje, dok po putu reagira s kisikom uvedenim na dnu rasplinjača koji teče protustrujno. Reakcije unutar rasplinjača odvijaju se gradijentalno, u različitim zonama. U zoni sušenja pri vrhu rasplinjača, uvedeni ugljen se zagrijava i suši, dok pritom haldi proizvedeni plin prije nego što ovaj napusti reaktor. Ugljen se dodatno grijije i devolatizira uz pomoć plina više temperature kako se spušta kroz zonu karbonatizacije. U slijedećoj zoni, zoni raspljinjavanja, devolatizirani ugljen rasplinjava se reakcijom s vodenom parom i ugljičnim dioksidom. Pri dnu rasplinjača, u zoni izgaranja, koja se nalazi na najvišoj temperaturi, kisik reagira s preostalom čađom.<sup>2</sup>

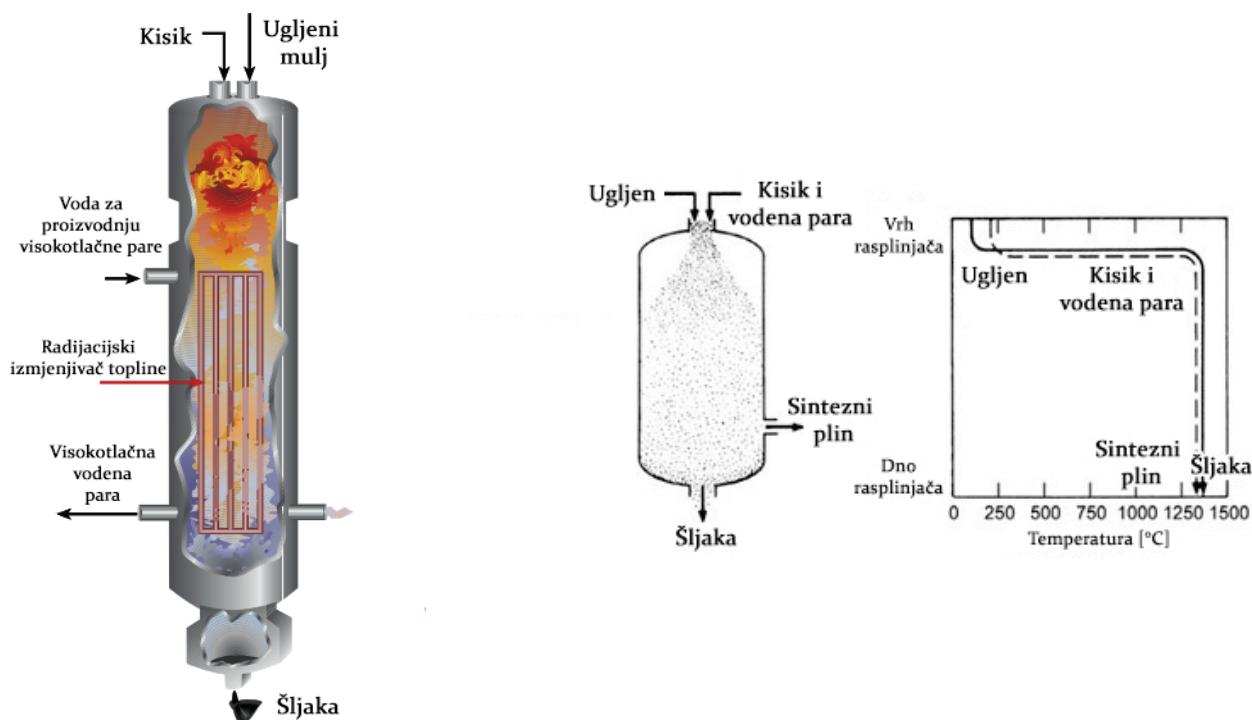
- Rasplinjači s fluidiziranim slojem



Slika 9. Rasplinjač s fluidiziranim slojem<sup>2</sup>

Rasplinjači s fluidiziranim slojem suspendiraju čestice sirovine u plinu kisika tako da nastali sloj dobiva formu fluida. Kako bi se održalo vrtloženje, odnosno suspenzija čestica ugljena u rasplinjaču, koristi se ugljen usitnjeni na vrlo male dimenzije, reda veličine do 6 mm. Ugljen ulazi sa strane reaktora, dok para i kisik ulaze na dnu s dovoljnom brzinom da u potpunosti suspendiraju, odnosno fluidiziraju sloj. Zbog temeljitog miješanja u rasplinjaču, održana je stalna temperatura. Neke čestice pepela podižu se prema vrhu rasplinjača skupa sa nastalim sinteznim plinom, ali se uklanjuju i vraćaju nazad u reaktor pomoću ciklona. Čestice pepela uklonjene na dnu sloja predaju toplinu nadolazećoj pari i kisiku.<sup>2</sup>

- Rasplinjači sa zahvaćenim tokom



Slika 10. Rasplinjač sa zahvaćenim tokom <sup>2,14</sup>

U rasplinjačima sa zahvaćenim tokom, fino raspršene čestice ugljena i kisika i/ili pare se dovode istostrujno u rasplinjač. To rezultira time da kisik i para okružuju ili zahvaćaju čestice ugljena kako prolaze kroz rasplinjač u obliku gustog oblaka. Rasplinjači sa zahvaćenim tokom rade na visokim temperaturama i tlaku te uz turbulentno strujanje, a reakcije rasplinjavanja odvijaju se vrlo brzo (tipično vrijeme zadržavanja je reda veličina nekoliko sekundi) i uz visoke stupnjeve konverzije ugljika. Katran, ulja, fenoli i druge tekućine proizvedene devolatizacijom ugljena unutar rasplinjača se razlažu na vodik ( $H_2$ ), ugljični monoksid ( $CO$ ) i male količine lakoih ugljikovodičnih plinova. S obzirom na visoke radne temperature, rasplinjači ovog tipa rastapaju ugljeni pepeo u šljaku. Ugljen se može dovoditi u rasplinjač bilo u suhom obliku ili obliku kaše. Prvi koristi sustav poput lijevka, a potonji se oslanja na uporabu pumpi za mulj. Kaša je jednostavniji način dovoda, ali na takav način se u reaktor dovodi voda koju je potrebno ispariti. Rezultat ove dodatne vode je sintezni plin s većim omjerom  $H_2:CO_2$  i rasplinjač koji radi s nižom učinkovitošću.<sup>2</sup>

### **3. 2. 6. Sirovine**

Koliko god je ugljen važan kao primarna sirovina za rasplinjavanje, ova tehnologija nudi mogućnost da se širok spektar sirovina konvertira u sintezni plin. Rasplinjači su razvijeni kako bi zadovoljili uspješno rasplinjavanje svih vrsta ugljena i drugih fosilnih goriva, naftnog koksa, biomase, poljoprivrednog, industrijskog i komunalnog otpada. Fleksibilnost proizlazi iz sposobnosti rasplinjavanja da bilo koju sirovinu na bazi ugljika i vodika termokemijski rastvor u plin sastavljen od najjednostavnijih spojeva.

Rasplinjavanje se može primijeniti pomoću različitih vrsta otpada; kruti komunalni otpad i industrijski otpad su najvažniji primjeri. Čvrsti komunalni otpad je obilno i lako dostupno gorivo s uobičajeno visokim sadržajem organske tvari. Jedini dijelovi čvrstog komunalnog otpada koji se ne mogu rasplinjavati su metal i staklo. Tekstil, guma i sve vrste plastike mogu se rasplinjavati, pod uvjetom da se dobiveni plin adekvatno očisti. Oporaba energije iz komunalnog čvrstog otpada smanjuje prostor potreban za zemljишno skladištenje, a smanjuje se i upotreba fosilnih goriva za proizvodnju energije. Sve glavne vrste rasplinjača mogu se prilagoditi za rad s različitim vrstama otpada kao sirovinama. Plastika i guma su materijali s najvišim ogrijevnim vrijednostima, a hrana i otpad sa dvorišta bi spadali u otpad sa najnižim.<sup>2</sup>

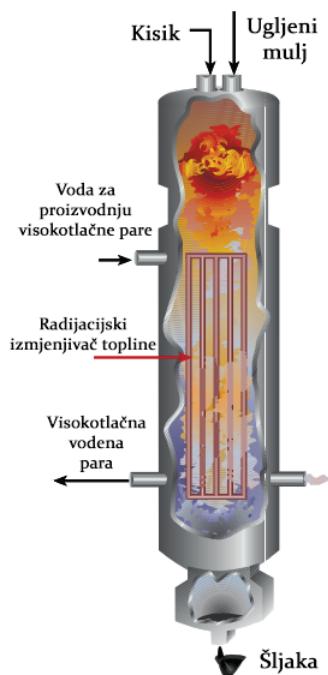
U odnosu na izgaranje, rasplinjavanje znatno smanjuje emisije. Naime, sintezni plin dobiven u rasplinjaču se znatno lakše i ekonomičnije pročišćava i pomoću jednostavnijih sustava u odnosu na ispušne plinove izgaranja, budući da je gušći. Pretvorba energije u rasplinjaču je također mnogo učinkovitija od toplinske pretvorbe tijekom izgaranja otpada.

### **3. 3. Regeneracija topline iz visokotemperaturnog sinteznog plina**

Sintezni plin koji napušta rasplinjač je na vrlo visokoj temperaturi; uobičajena temperatura kod rasplinjača sa zahvaćenim tokom je oko 1400°C. Regeneracija topline iz vrućeg sinteznog plina je bitna zbog postizanja veće učinkovitosti procesa. Sustavi za regeneraciju mogu povratiti značajan dio (do 25%) toplinske energije sadržane u sinteznom plinu u obliku latentne i osjetne topline, ovisno o korištenoj tehnologiji.<sup>2</sup> Dizajn takvog sustava mora uzeti u obzir karakteristike korištene sirovine, dobivenog sinteznog plina i izvedbu samog procesa rasplinjavanja. Neovisno o izvedbi izmjenjivača topline, procesom regeneracije dobiva se vodena

para s ciljem korištenja u parnoj turbini - za dobivanje električne energije u IGCC postrojenju ili pak s ciljem dalnjeg korištenja u procesnoj industriji.

### 3. 3. 1. Radijacijski izmjenjivač topline (engl. Radiant Syngas Cooler, RSC)



Značajna količina topline iz sinteznog plina može se regenerirati pomoću radijacijskog izmjenjivača topline kako bi se poboljšala ukupna učinkovitost postrojenja. RSC je osmišljen kao prsten cijevi koje su povezane u konfiguraciju koja se zove vodenim zidom. Vrući sintezni plin struji kroz centar vodenog zida i u cijevima se generira visokotlačna vodena para. Na radnim temperaturama rasplinjača, toplina se prenosi primarno pomoću radijacije.

Nepovoljna karakteristika RSC-a je da se teško čisti. Naime, RSC sklon je onečišćavanju; šljaka sadržana u sinteznom plinu može se nakupljati na RSC-u i uzrokovati gubitke u prijenosu topline.<sup>2</sup>

Slika 11. Radijacijski izmjenjivač topline<sup>14</sup>

### 3. 3. 2. Konvekcijski izmjenjivač topline (engl. Convective Syngas Cooler, CSC)

Sintezni plin koji napušta RSC, uobičajeno na temperaturi od oko 600°C, usmjerava se na konvekcijski izmjenjivač topline za dodatni povrat toplinske energije. CSC se sastoji od izmjenjivača s dvostrukom cijevi s plinom koji prolazi kroz unutrašnje cijevi, dok kroz vanjske struji voda i proizvodi se visokotlačna vodena para. Plin napušta CSC na temperaturi od oko 380°C i šalje dalje na pročišćavanje.<sup>2</sup>

## 3. 4. Pročišćavanje sinteznog plina

Sintezni plin koji je ohlađen predajom topline vodi, odnosno vodenom pari u izmjenjivačima, mora se dalje očistiti kako bi se uklonile nečistoće; uključujući čestice, sumpor,

amonijak, kloride, živu i ostale teške metale u tragovima, u skladu s propisima vezanim uz emisije u atmosferu, ali i zbog zaštite opreme postrojenja. U slučaju sekvestracije ugljika, uklanja se i ugljični dioksid ( $\text{CO}_2$ ). Tipični procesi za čišćenje i kondicioniranje uključuju ciklon i svijećasti filter za uklanjanje čestica većih dimenzija; skrubere za uklanjanje finijih čestica te amonijaka ( $\text{NH}_3$ ) i klorida, čvrste adsorbente za uklanjanje žive i drugih teških metala, WGS jedinicu za podešavanje omjera vodika i ugljičnog monoksida. (Ovisno o primjeni, sastav sinteznog plina, odnosno omjer vodika ( $\text{H}_2$ ) i ugljičnog monoksida ( $\text{CO}$ ) mora biti prilagođen). Tu je i katalitička hidroliza za pretvaranje karbonil sulfida ( $\text{COS}$ ) u sumporovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ ) i AGR jedinica za uklanjanje istog, međutim, ovdje se uklanjaju i manje količine ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ).

### 3. 4. 1. Uklanjanje čestica

Čestice (engl. Particulate Matter, P. M.) se sastoje od mikroskopskih čvrstih tvari koje su dovoljno male da uđu u pluća i uzrokuju zdravstvene probleme. Osim zdravstvenih problema, čestice uzrokuju smanjenu vidljivost i izmaglicu kad izlaze u atmosferu, ali i probleme u radu plinske turbine prilikom izgaranja sinteznog plina.

Pepeo je formiran prilikom izgaranja i rasplinjavanja iz anorganskih nečistoća u ugljenu. Neke od tih nečistoća reagiraju i stvaraju mikroskopske tvari koje se mogu suspendirati u ispušnim plinovima prilikom izgaranja ili nastajanja sinteznog plina. U potonjem slučaju, sintezni plin koji napušta rasplinjač sadrži fine čestice pepela i/ili šljaku koja treba biti uklonjena prije slanja plina na daljnju obradu. Rasplinjavanje ima jednu veliku prednost u kontroli čestica nasuprot izgaranju. Naime, budući da je sintezni plin koji napušta rasplinjač zbog višeg tlaka mnogo gušći od ispušnih plinova izgaranja, čestice se mogu lakše ukloniti.

Najveći udio čestica se uklanja pomoću sustava za suho otprašivanje, kao što su svijećasti filtri i/ili cikloni. Oporabljeni leteći pepeo i šljaka se mogu reciklirati u rasplinjač ili se ukloniti iz procesa kao nusprodukt. Plin se nakon suhog otprašivanja propušta kroz sustav za mokro otprašivanje, odnosno skrubere gdje se preostale nečistoće uklanjaju do razine od 1 ppm. Skruberi ima ulogu uklanjanja čvrstih čestica, ali i ispiru neke topljive plinove kao što su amonijak ( $\text{NH}_3$ ), cijanovodik ( $\text{HCN}$ ), halogeni spojevi i alkalna onečišćenja. Iz tog razloga trenutni sustavi za rasplinjavanje upotrebljavaju skrubere za konačno uklanjanje mehaničkih onečišćenja i topljivih komponenata.

- **Suho otprašivanje**

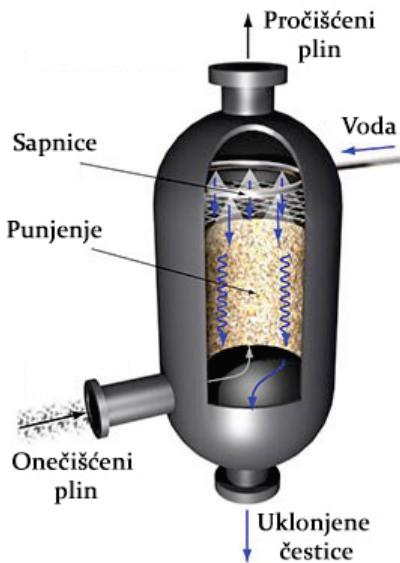
Uklanjanje čvrstih čestica može se postići sa filtrima i/ili ciklonima, ovisno o radnim uvjetima. Cikloni su dokazana tehnologija i mogu biti izrađeni od vatrostalnog materijala - za provođenje procesa na visokim temperaturama. Razvijeni su i visoko temperaturni svijećasti filtri koji mogu ukloniti čestice iz sinteznog plina na temperaturi između oko  $300^{\circ}\text{C}$  do  $500^{\circ}\text{C}$ . Naime, ispod  $300^{\circ}\text{C}$  na filtrima se mogu nakupiti naslage amonijevog klorida ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), a iznad  $500^{\circ}\text{C}$  alkalni spojevi mogu proći kroz filtre u neprihvatljivim razinama. Svijećasti filtri se često koriste prethodno mokrom otprašivanju skruberom za učinkovito ukupno uklanjanje čvrstih čestica.<sup>2</sup>



Slika 12. Sustavi za suho otprašivanje – svijećasti filtri (lijevo) i ciklon (desno)<sup>2, 15</sup>

- **Mokro otprašivanje**

U većini komercijalnih sustava za rasplinjavanje, sintezni plin koji napušta filter ili ciklon se skrubira vodom za konačno uklanjanje čestica. Skrubiranje također uklanja topljive plinove kao što su amonijak, cijanovodik, halogeni spojevi i alkalna onečišćenja iz sinteznog plina.



Potrošena voda u procesu skrubiranja se odvodi na sustav za pročišćavanje gdje se dekantira u gravitacijskom taložniku s ciljem uklanjanja čestica. Talog iz taložnika se filtrira kako bi se oporabile fine čestice kao filterski kolač, koji se onda ili odbacuje ili reciklira nazad u rasplinjač, ovisno o sadržaju ugljika. Voda iz taložnika se reciklira za primjene rasplinjavanja, a višak se odvodi na obradu otpadne vode.

Slika 13. Sustav za mokro otprašivanje (skruber)<sup>15</sup>

### 3. 4. 2. Uklanjanje žive

Trenutna praksa za uklanjanje žive (Hg) je puštanje ohlađenog sinteznog plina kroz sulfidizirani sloj s aktivnim ugljenom gdje se adsorpcijom uklanjanja više od 90% žive.<sup>2</sup> Zbog sadržaja sumpora, ovi slojevi su obično postavljeni ispred AGR sustava kako bi se smanjila mogućnost da sumpor ponovno uđe u sastav sinteznog plina i time ga onečisti. Noviji propisi imaju strože zahtjeve za smanjenje sadržaja žive, što sa sobom nosi potrebu za razvojem sve sofisticiranijih tehnologija za uklanjanje tih zagađivala.

### 3. 4. 3. Uklanjanje kiselih plinova (engl. Acid Gas Removal, AGR)

Kiseli plinovi nastali u postupcima rasplinjavanja se uglavnom sastoje od sumporovodika ( $H_2S$ ), karbonil sulfida (COS) i ugljičnog dioksida ( $CO_2$ ). Većina sumpora u ugljenu tijekom rasplinjavanja se prevodi u vodikov sulfid ( $H_2S$ ). Međutim, ovisno o temperaturi za rasplinjavanje i sadržaju vlage, oko 3 - 10% sumpora prevede se u karbonil sulfid (COS).<sup>2</sup> Konverzija karbonil sulfida (COS) u sumporovodik ( $H_2S$ ) je potrebna prije uklanjanja sumpora, jer većina AGR postupaka ne uklanja učinkovito sumpor u obliku COS. To se provodi prolaskom

sinteznog plina kroz katalitički reaktor za hidrolizu, gdje se više od 99% COS prevodi u H<sub>2</sub>S prema sljedećoj reakciji:



Sumpor je sastavni dio ugljena i drugih sirovina koje se koriste u rasplinjavanju. Bilo da je u pitanju proizvodnja struje, tekućih goriva ili nekog drugog proizvoda, emisije sumpora su regulirane, a njegovo uklanjanje je važno i zbog zaštite opreme. Osim uklanjanja, uporaba sumpora je važna s ekonomskog aspekta. Konvencionalni postupci za uklanjanje kiselih plinova obično uključuju njihovu protustrujnu apsorpciju iz sinteznog plina pomoću regenerativnog otapala u apsorpcijskoj koloni. Ovaj pristup uklanjanju kiselih plinova na osnovi kontakta plin - kapljevinu je uobičajeno korišten u širokom rasponu procesnih industrija, uključujući rafiniranje prirodnog plina i proizvodnju kemikalija.

Međutim, izbor otapala znatno varira s obzirom na bitno različite potrebne stupnjeve uklanjanja kiselog plina ovisno o primjeni<sup>2</sup>:

- Za kemijske sinteze koje zahtijevaju sintezni plin s manje od 1 ppmv sumpora se uobičajeno koriste postupci s fizikalnim otapalima kao Rectisol i Selexol, a omogućuju praktički potpuno odstranjivanje sumpora
- Za proizvodnju električne energije koja dozvoljava i više razine sumpora (otprilike 10 do 30 ppmv), uobičajeno se koriste postupci s kemijskim otapalima kao što je metil dietanolamin (MDEA)
- Također su moguće mješavine kemijskih i fizikalnih otapala, također poznatih kao hibridna ili kompozitna otapala; Sulfinol je poznat primjer

Neovisno o odabiru otapala, sintezni plin se ispira s otapalom kako bi se uklonio sumporovodik (H<sub>2</sub>S). AGR jedinica uobičajeno sadrži apsorber i regenerator. U apsorberu otapalo struji prema dolje i kako dolazi u kontakt sa sinteznim plinom koji se diže prema vrhu apsorbera, apsorbira sumporovodik (H<sub>2</sub>S) i ugljični dioksid (CO<sub>2</sub>). Zaostaje sintezni plin u većoj mjeri očišćen od sumporovodika (H<sub>2</sub>S) i u manjoj od ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>) te otapalo zasićeno kiselim plinovima. Nastala zasićena otopina se onda vodi prema regeneratoru - koloni za

stripiranje i proizvodi se regenerirano, tj. čisto otapalo koje se reciklira za ponovnu uporabu u apsorberu, a s vrha regeneratora izlaze koncentrirani kiseli plinovi – sumporovodik ( $H_2S$ ) i ugljični dioksid ( $CO_2$ ). Struja koncentriranog kiselog plina, bogatog u sadržaju sa sumporovodikom ( $H_2S$ ) šalje se u jedinicu za regeneraciju sumpora (engl. Sulfur Regeneration Unit, SRU). SRU se sastoji od Claus-postrojenja, u kojoj se  $H_2S$  prevodi u sumpor, proizvod s nezanemarivom tržišnom vrijednošću.

- **Kemijska otapala**

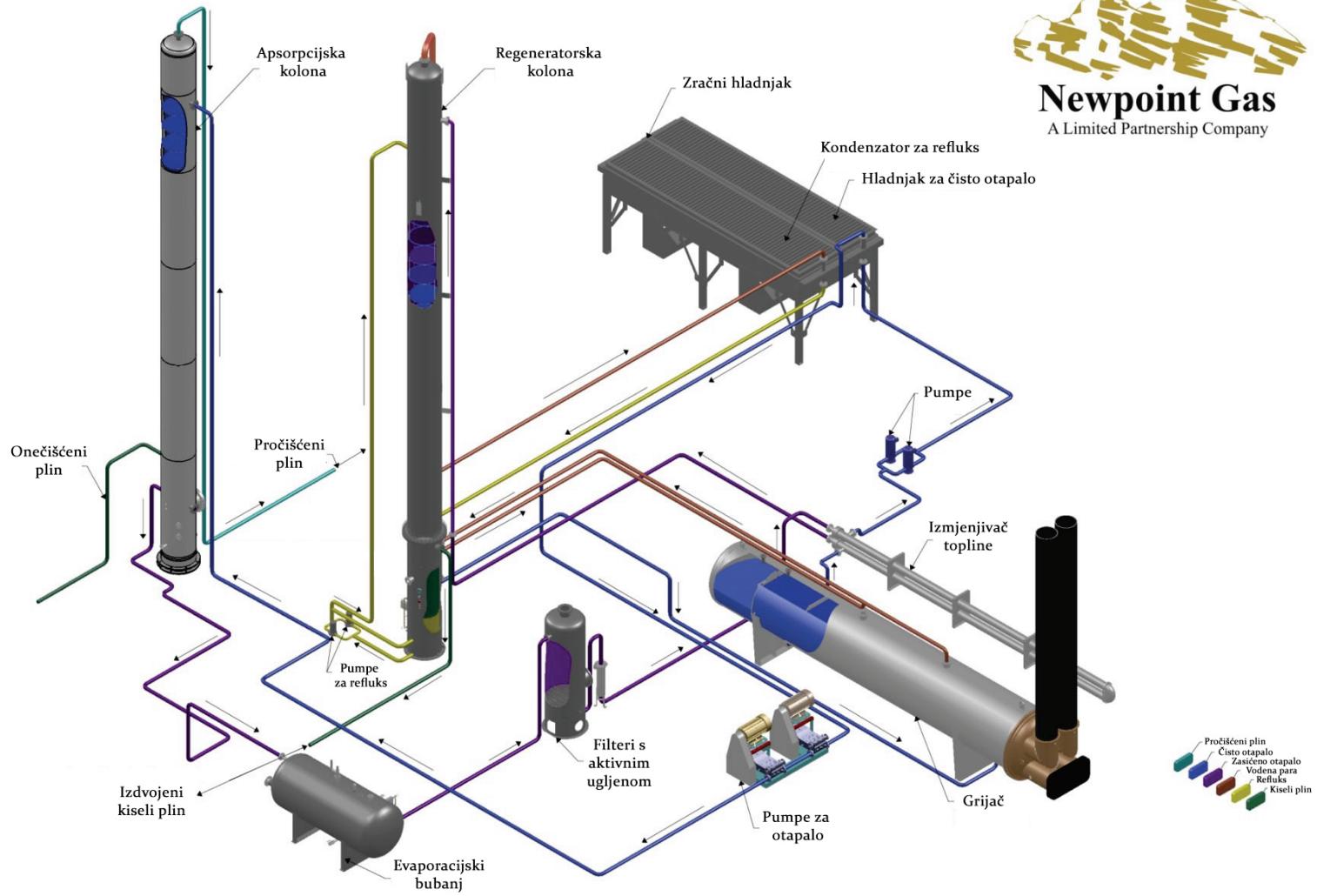
Kemijska otapala najčešće podrazumijevaju otopine amina. Kroz kiselo - bazne reakcije, vodene otopine ovih spojeva uklanjuju kisele plinove formiranjem slabe kemijske veze. One su kasnije razbijene djelovanjem topline te regeneriraju kisele plinove i otapalo za ponovnu uporabu. Kemijska otapala su učinkovitija od fizikalnih otapala za sintezne plinove sa niskim parcijalnim tlakom kiselih plinova.

- **Fizikalna otapala**

Fizikalna otapala su organska otapala koja imaju visoki afinitet za kisele plinove. Uobičajeno, fizikalna otapala zahtijevaju visok parcijalni tlak kiselih plinova i niže radne temperature u apsorberu za dobru izvedbu, slijedno Henryevom zakonu. Otapalo iz apsorbera, bogato kiselim plinovima se zatim podvrgava višestupnjevitim smanjenjima tlaka i vrućem stripiranju u regeneratoru čime se oslobađaju kiseli plinovi, a otapalo regenerira za ponovnu upotrebu.

- **Mješoviti sustavi otapala**

Mješavine kemijskih otapala i fizikalnih otapala uzimaju pozitivne karakteristike dobivanja plina visoke čistoće kemijskih otapala i niske energetske zahtjeve fizikalnih otapala. Općenito, takve mješavine su djelotvorne u širokom rasponu parcijalnih tlakova kiselih plinova pri uvjetima blizu sobne temperature. Također, oni imaju i veću topljivost za karbonil sulfid ( $COS$ ) i organske spojeve sumpora.<sup>2</sup>



Slika 14. Jedinica za uklanjanje kiselih plinova<sup>16</sup>

Kiseli plinovi odstranjeni AGR postupkom služe kao sirovina za postupak dobivanja sumpora u kojem se sumpor regenerira ili kao elementarni sumpor (S) ili kao sumporna kiselina ( $H_2SO_4$ ), ovisno o zahtjevima tržišta. Sinteza sumporne kiseline ( $H_2SO_4$ ) je posebno poželjna opcija ako se postrojenje nalazi u neposrednoj blizini značajnog tržišta za sumpornu kiselinu ( $H_2SO_4$ ).

- **Clausov proces**

Za proizvodnju elementarnog sumpora koristi se Clausova jedinica za regeneraciju. Ona funkcioniра као termalni korak nakon kojih slijede katalitički koraci, a na posljetku se postiže oko 98% regeneracije sumpora. Dio sumporovodika ( $H_2S$ ) se oksidira da se dobije sumporov dioksid ( $SO_2$ ) koji zatim reagira sa preostalim sumporovodikom ( $H_2S$ ) kako bi se dobio elementarni sumpor i voda. Ispušni plinovi iz Clausovog procesa se šalju na daljnju obradu gdje se uklanja gotovo sav preostali sumpor. Ova jedinica koristi kobalt - molibden katalizator za konverziju  $SO_2$  u  $H_2S$  koji se onda uklanja u apsorberu. Sve u svemu, ova serija procesa može postići ukupnu uporabu sumpora od 99,8%.<sup>2</sup>

Osnovni Clausov proces konverzije sumporovodika ( $H_2S$ ) do elementarnog sumpora sastoji se prema C. Higmanu, M. van der Burgtodu<sup>7</sup> od sljedećih kemijskih reakcija:



U termalnim koracima (prva kemijska reakcija), kiseli plin, odnosno sumporovodik ( $H_2S$ ) iz AGR postupka spaljuje se u Clausovoj peći s količinom kisika potrebnom kako bi se postigla mješavina plinova potrebna za provedbu katalitičkih koraka (druga kemijska reakcija) – za konverziju u sumpor i vodu. Mješavina plinova ulazi u prvi katalitički reaktor, gdje se odvija oko 75% pretvorbe, nakon čega slijedi hlađenje, kondenzacija i uklanjanje sumpora. Uklanjanje sumpora s desne strane reakcija favorizira potpuniju konverziju sumpora. Slijedi još jedna ili dvije faze i oporablja se oko 98% ukupnog sumpora.

- **Sinteza sumporne kiseline**

U ovom slučaju, sumporovodik ( $H_2S$ ) se prvo spaljuje u peći i formira sumporov dioksid ( $SO_2$ ), koji se zatim konvertira u sumporov trioksid ( $SO_3$ ) i skrubira vodom ili recikliranom strujom slabe sumporne kiseline i daje 98%-tnu sumpornu kiselinsku. Tipično se 99,8%  $H_2S$  se može uporabiti u postrojenju sa sumpornom kiselinom.<sup>2</sup>

Jedinica sa proizvodnjom sumporne kiseline prima sumporovodik ( $H_2S$ ) iz jedinice za uklanjanje kiselih plinova. Struja plina se spaljuje u peći, gdje sumporovodik ( $H_2S$ ) proizvodi prvenstveno sumporni dioksid ( $SO_2$ ). Sumporov dioksid ( $SO_2$ ) i kisik (bilo iz zraka ili nastao separacijom zraka) zatim reagiraju preko vanadijevog katalizatora u konverteru sukladno kemijskom reakcijom:



Sumporov trioksid ( $SO_3$ ) se zatim ispira, odnosno skrubira vodom ili recikliranom strujom slabe sumporne kiseline ( $H_2SO_4$ ) ne bi li se sukladno niže navedenoj kemijskoj reakciji, proizvela sumporna kiselina, uobičajene čistoće od 98% za daljnje plasiranje na tržište.



### 3. 5. Parno reformiranje ugljičnog monoksida (engl. Water-Gas-Shift, WGS)

U primjenama gdje pročišćeni sintezni plin mora imati prilagođeni omjer vodika i ugljičnog monoksida ( $H_2 : CO$ ), sintezni plin prolazi kroz višestupnjevite reaktore s katalizatorima gdje se ugljični monoksid ( $CO_2$ ) i voda ( $H_2O$ ) konvertiraju u dodatni vodik ( $H_2$ ) i ugljični dioksid ( $CO_2$ ) u skladu sa sljedećom reakcijom:



### 3. 6. Izvedena IGCC postrojenja

- **Tampa Electric, Polk County (250 MW)**

Ovo je postrojenje izgrađeno kao projekt odabran od U. S. Department of Energy u kontekstu programa čiste tehnologije ugljena. Izgradnja je počela u listopadu 1994. godine u Polk Countyu, Floridi, a postrojenje je započelo s radom u rujnu 1996. godine. Projekt se vodio prve četiri godine kao demonstracijski, a danas nastavlja raditi kao dio proizvodne snage električne energije za Tampa Electric Company (TEC). Ukupni troškovi ovog projekta bili su 303 milijuna dolara, uključujući nabavku sve opreme i njezinu instalaciju te rad tijekom četverogodišnjeg razdoblja demonstracije.



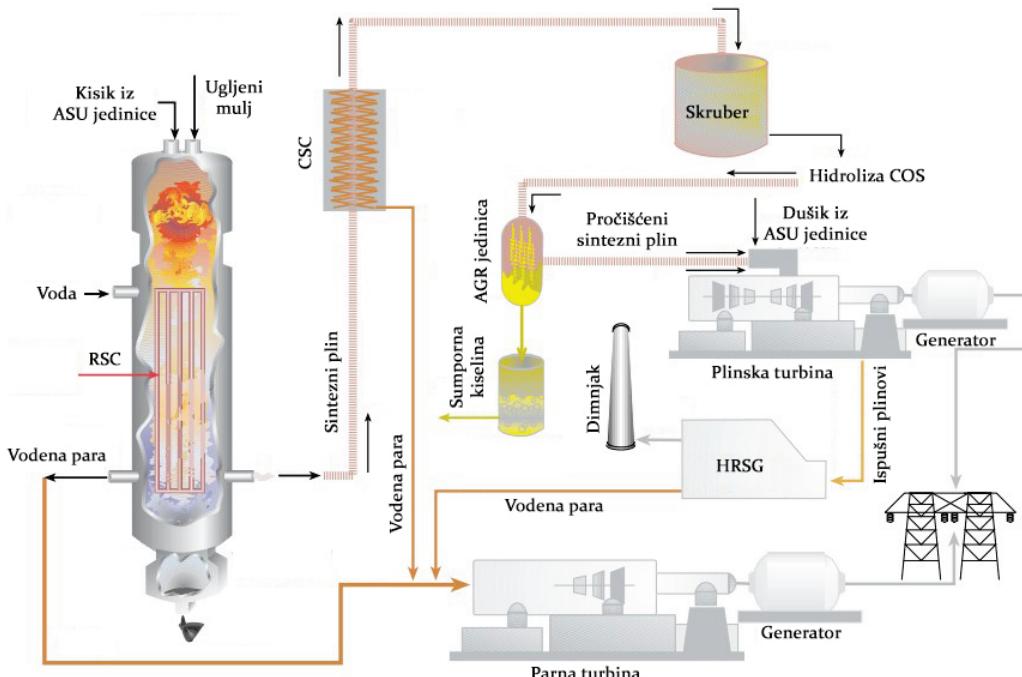
Slika 19. IGCC postrojenje u Polk County, Floridi<sup>14</sup>

Postrojenje koristi rasplinjač sa zahvaćenim tokom za proizvodnju sinteznog plina iz ugljena. Svaki dan se izmrvi 2.200 tona ugljena i miješa s vodom kako bi nastala muljevita smjesa, koja se zatim djelomično oksidira u rasplinjaču s 95%-tним kisikom koji se dostavlja iz jedinice za separaciju zraka. Rasplinjači proizvede visokotlačni i visokotemperaturni sintezni plin sa

ogrjevnom vrijednošću od oko  $2,76 \text{ kWh/m}^3$ . Oko 95% ugljika u ugljenu se konvertira u sintezni plin, a šljaka se prodaje za upotrebu kao građevinski materijal.

Po izlasku iz rasplinjača, sintezni plin se hlađi proizvodeći visokotlačnu vodenu paru u radijacijskom izmjenjivaču topline. Ohlađeni sintezni plin se zatim ispire vodom u skruberu kako bi se uklonile čestice, a nakon toga šalje u hidrolitički reaktor gdje se karbonil sulfid (COS) konvertira u sumporovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Sintezni plin je zatim preusmjeren na jedinicu za uklanjanje kiselih plinova gdje se ispire otapalom i uklanja sumporovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Iz uklonjenog sumporovodika ( $\text{H}_2\text{S}$ ) proizvodi se sumporna kiselina u količini od 240 tona dnevno i prodaje lokalnoj rudarskoj industriji. Sintezni plin se nakon čišćenja šalje u komoru izgaranja plinske turbine pomiješan za dušikom dobivenim iz jedinice za separaciju zraka.

Vrući ispušni plinovi iz plinske turbine prolaze kroz generator pare. Visokotlačna para proizvedena pomoću ispušnih plinova, šalje se u parnu turbinu za proizvodnju električne energije. Otpadna voda koja izlazi iz jedinice za pročišćavanje plina se obrađuje s ciljem oporabe vode za upotrebu u pripremi mulja s početka. Emisije sumporovog dioksida ( $\text{SO}_2$ ), dušikovih oksida ( $\text{NO}_x$ ) i čvrstih čestica su ograničene znatno ispod dopuštenih razina.<sup>2</sup>

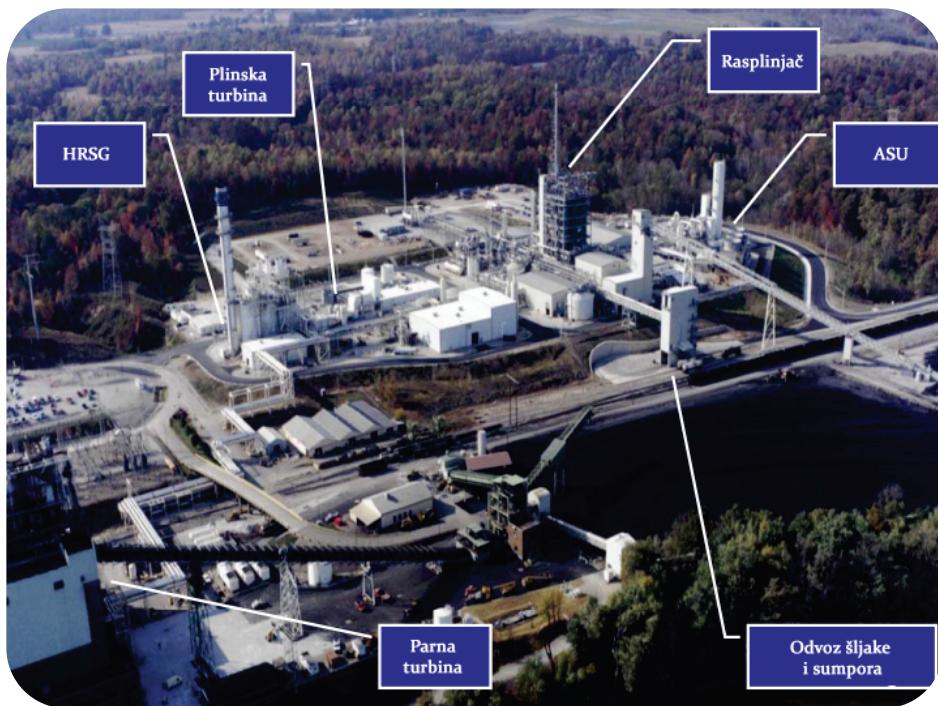


Slika 20. Dijagram toka IGCC postrojenja u Polk Countyu, Floridi<sup>14</sup>

- **Wabash, West Terre Haute (265 MW)**

Ovo je postrojenje također bilo izabrano od strane američkog U. S. Department of Energy kao dio projekta tehnologije čistog ugljena. Izabrano je u rujnu 1991., a sagrađeno s ciljem da zamijeni zastarjelu tradicionalnu termoelektranu na ugljen. Izgradnja je počela u srpnju 1993. godine u blizini West Terre Haute u Indiani, a započelo je s radom u studenom 1995.. Demonstracijska faza projekta je uspješno završila i postrojenje je pušteno u komercijalni rad u prosincu 1999. Ukupni trošak projekta bio je 438 milijuna dolara, što je uključivalo izgradnju i rad tijekom razdoblja demonstracije prve četiri godine.

Stupanj djelovanja postrojenja tijekom perioda demonstracije izmjerен je i iznosio je 39,7% za ugljen i 40,2% za naftni koks. I ovo postrojenje, baš poput onog u Tampi, koristi rasplinjač sa zahvaćenim tokom, doduše u nešto drugačijoj izvedbi.



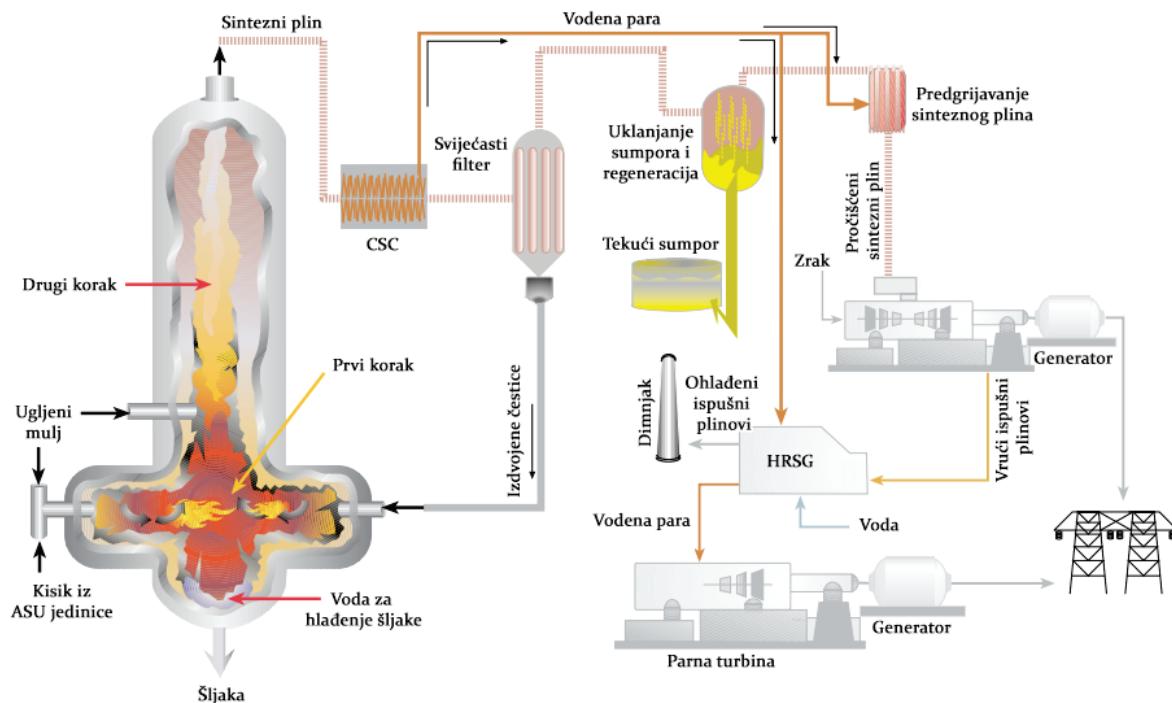
Slika 21. IGCC postrojenje u West Terre Haute, Indiani<sup>2</sup>

Ugljen se miješa s vodom i djelomično oksidira s 95%-tnim kisikom i parom i proizvodi sintezni plin. Pepeo se topi i izlazi iz dna rasplinjača kao šljaka. Sintezni plin se zatim dodatno

hladi za proizvodnju vodene pare za proizvodnju električne energije putem parne turbine. Para nastaje pri tlaku od oko 110 bara.

Čestice sadržane u plinu se uklanjuju putem svijećastog filtera i recikliraju u rasplinjač kako bi se iskoristio zaostali ugljen. Kroz rasplinjač dnevno prođe oko 2.500 tona ugljena. Nakon što su čestice uklonjene, sintezni plin se dodatno hlađi i skrubira s ciljem uklanjanja klorida prije prolaska kroz hidrolitičku jedinicu za konverziju karbonil sulfida (COS). Proizvodi se sumpor visoke čistoće (99,99%) i prodaje se u poljoprivredi, a šljaka proizvedena u rasplinjaču za popločavanje cesta ili proizvodnju krovnih šindri.

U sintezni plin se dodaje vodena para za kontrolu emisija dušikovih oksida ( $\text{NO}_x$ ). Plinska turbina omogućuje temperature sagorijevanja do  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a toplina ispušnih plinova regenerira se za proizvodnju pare tj. daljnju proizvodnju električne energije. Emisije štetnih ispušnih plinova su se pokazale vrlo niskima.<sup>2</sup>



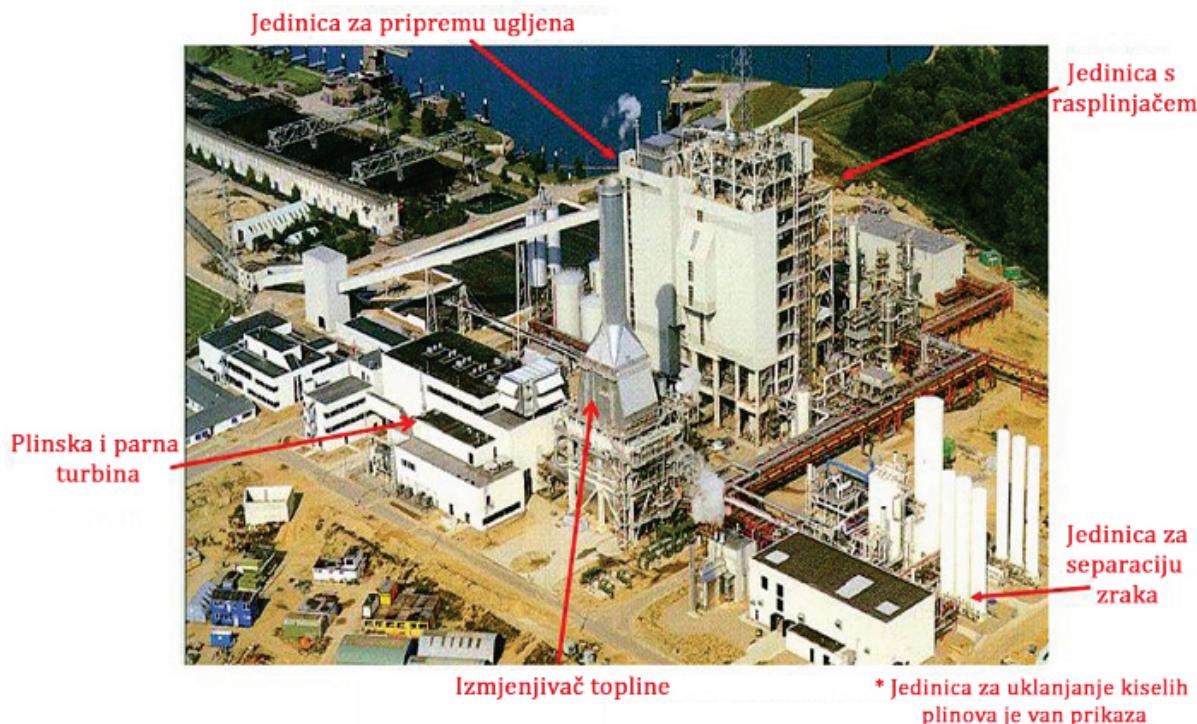
Slika 22. Dijagram toka za IGCC postrojenje u West Terre Hauteu, Indiani<sup>17</sup>

- Nuon, Buggenum (250 MW)

Smješten u Buggenumu, Nizozemskoj, Nuon Power IGCC započeo je s radom 1994. godine kao demonstracijski objekt. Izgrađen je u susjedstvu postojeće termoelektrane uz rijeku Maas što je omogućilo uporabu postojećih objekata za prijem i rukovanje ugljena.

Jedinica za izdvajanje zraka proizvodila je 95%-tni kisik za upotrebu u rasplinjaču. Ugljen je pripravljen u tri valjkasta mlina, gdje je veličina čestica svedena na manje od 100 mikrona i pneumatskim transportom pomoću dušika ova prašina je dovedena do rasplinjača suhog tipa. Postrojenje je dizajnirano za širok spektar ugljena, međutim, u kasnijim godinama postrojenje koristi 30% biomase u skladu s nizozemskim poticajima za obnovljivu energiju.

Rasplinjač je radio pri 25 bara i temperaturi od 1600 °C, čime se ostvarivala konverzija ugljika od 99%. Slijedi hlađenje sinteznog plina generiranjem vodene pare, pročišćavanje redom u ciklonu i svijećastom filtru i uklanjanje amonijaka i halida skrubiranjem. Sadržaj sumpora u sinteznom plinu smanjen je na manje od 20 ppma u volumenu, a kiseli plin se koristio za proizvodnju elementarnog sumpora u Clausovoj jedinici.



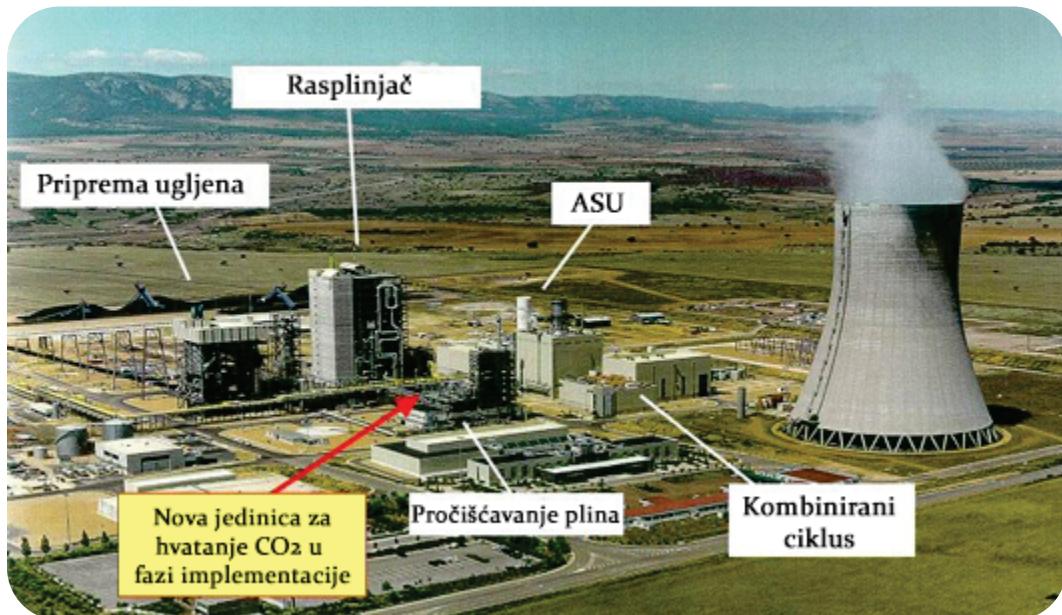
Slika 23. IGCC postrojenje u Buggenumu, Nizozemskoj<sup>2</sup>

Sintezni plin je pomiješan sa dušikom i vodenom parom prije izgaranja u plinskoj turbini ne bi li se smanjile emisije NO<sub>x</sub> spojeva. IGCC postrojenje se pokazalo ekološki prihvativim – emisije NO<sub>x</sub> spojeva bile su izuzetno niske, uobičajeno ispod 10 ppm u volumenu. Učinkovitost uklanjanja sumpora bila je viša od 99%. To je rezultiralo u emisijama sumporovog dioksida (SO<sub>2</sub>) i dušikovih oksida (NO<sub>x</sub>) manjima u radu postrojena na sintezni plin proizveden iz ugljena nego na prirodni plin. Emisije čestica, klorida i teških metala bile su svedene gotovo na nulu.<sup>2</sup>

- **Elcogas, Puertollano (300 MW)**

I ovo postrojenje je počelo raditi kao demonstracijski projekt, dizajniran da koristi mješavinu od 50% ugljena visokog sadržaja pepela i 50% naftnog koksa. Izgradnja postrojenja započela je u travnju 1993. godine. Dio postrojenja s kombiniranim procesom počeo je s radom na prirodni plin u rujnu 1996. godine, dok je rasplinjač pušten u pogon u prosincu 1997.. Prvi pogon plinske turbine na sintezni plin je proveden u ožujku 1998..

Plant Puertollano IGCC pokazuje mogućnost pretvaranja ugljena loše kvalitete s visokim sadržajem pepela u električnu energiju s minimalnim utjecajem na okoliš. Emisije NO<sub>x</sub> su svedene na minimum smanjivanjem temperature izgaranja u plinskim turbinama miješanjem sinteznog plina s vodenom parom i dušikom.



Slika 24. IGCC postrojenje u Puertollanu, Španjolskoj<sup>2</sup>

Emisije sumpornog dioksida ( $\text{SO}_2$ ) smanjene su za 99% kroz odsumporavanje i prodaju elementarnog sumpora kao sporednog proizvoda. Emisije  $\text{CO}_2$  su smanjene do 85% onih u konvencionalnim termoelektranama na ugljen, a u planu je i implementacija jedinice za izdvajanje ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) prethodno izgaranju.<sup>2</sup>

- **Vresova, Češka (400 MW)**

Jedan od bližih primjera IGCC postrojenja nalazi se u Češkoj. Lokalni lignit predstavljao je glavni izvor energije u bivšoj Čehoslovačkoj, a koristio se za proizvodnju električne energije i ugljenog, odnosno gradskog plina. Situacija se brzo mijenja podizanjem željezne zavjese u ranim devedesetima pa je ugljeni plin zamijenjen uvozom prirodnog plina.

Nakon što je istraženo nekoliko alternativa, u pogonu tvrtke ugljenog plina u gradu Vresovi, odlučena je konverzija pogona u IGCC za proizvodnju električne energije ugradnjom plinskih i parnih turbina. Postrojenje djeluje na plin dobiven rasplinjavanjem lignita od pokretanja u 1996. godini.



Slika 25. IGCC postrojenje u Vresovi, Češkoj<sup>12</sup>

Postrojenje rasplinjača oko 2.000 tona ugljena dnevno u 26 rasplinjača s nepokretnim slojem. Iako rade pouzdano, ostaju slaba karika u lancu zbog svoje neučinkovitosti i nepoželjne proizvodnje katrana.<sup>8</sup> Nedavno je ugrađen i novi rasplinjač koji je omogućio dodatnu proizvodnju sinteznog plina iz ovog nusproizvoda.

Plin se zatim čisti pomoću Rectisol procesne jedinice, a izdvojeni kiseli plinovi se koriste za proizvodnju sumporne kiseline. Pročišćeni sintezni plin se zatim koristi kao gorivo u dva bloka kombiniranog postrojenja za proizvodnju ukupne snage od oko 400 MW.<sup>2</sup>

## 4. Usporedba emisija IGCC i drugih konvencionalnijih procesa

### 4. 1. Emisijske prednosti procesa rasplinjanja

IGCC procesi imaju kao karakteristiku znatno smanjenje emisija onečišćujućih tvari u usporedbi s konvencionalnim izgaranjem ugljena. To je posljedica temeljne razlike između rasplinjanja i izgaranja: izgaranjem se zrak i gorivo miješaju, gorivo oksidira i ispušni plinovi se ispuštaju na atmosferskom tlaku. Pri rasplinjanju se uobičajeno kisik dovodi u rasplinjače i samo onoliko goriva izgara kako bi se pružilo dovoljno topline za rasplinjanje ostatka. Budući da zrak sadrži veliku količinu dušika uz tragove drugih plinova koji nisu nužni u reakciji izgaranja, onečišćujuće tvari u ispušnim plinovima su stoga na mnogo nižim koncentracijama, odnosno parcijalnim tlakovima od sinteznog plina pa ih je teže ukloniti.

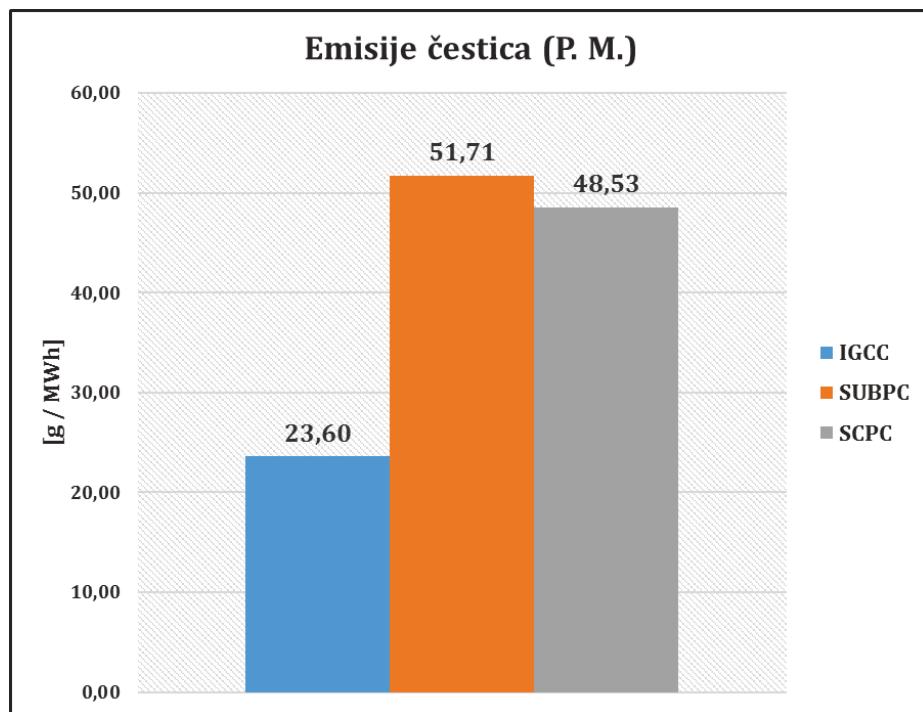
Prednosti rasplinjanja su kako slijedi:

- Visoki radni tlakovi rasplinjača značajno smanjuju volumen plina kojeg je potrebno obraditi, a odgovarajući visoki parcijalni tlakovi onečišćivila olakšavaju njihovo uklanjanje
- Direktna pretvorba sumporovodika ( $H_2S$ ) iz sinteznog plina u elementarni sumpor (S) ili sumpornu kiselinu ( $H_2SO_4$ ) tehnički je puno jednostavnija i ekonomičnija od hvatanja i pretvorbe sumporovog dioksida ( $SO_2$ ) iz ispušnih plinova izgaranja u povoljne nusproizvode
- Više temperature i tlakovi koji su uključeni u rasplinjanje omogućuju lakše uklanjanje ugljičnog dioksida ( $CO_2$ ) za geološko skladištenje ili za prodaju kao nusprodukt

Američki National Energy Technology Laboratory (NETL) objavio je detaljnu usporedbu performansi tri različite IGCC tehnologije (ovdje izražene kao prosjek) nasuprot podkritičnim i superkritičnim termoelektranama na ugljenu prašinu. Ove usporedbe ilustriraju uobičajeno smanjenje emisija glavnih onečišćujućih tvari implementacijom IGCC sustava.<sup>2</sup>

#### 4.1.1. Čestice (P. M.)

Sljedeća slika jasno prikazuje prednost rasplinjavanja, odnosno IGCC tehnologije naspram konvencionalnih tehnologija izgaranja ugljena. Kako je već navedeno u ranijim poglavljima, budući da je sintezni plin koji izlazi iz rasplinjača mnogo gušći od ispušnih plinova izgaranja, uklanjanje čestica je znatno jednostavnije i učinkovitije.

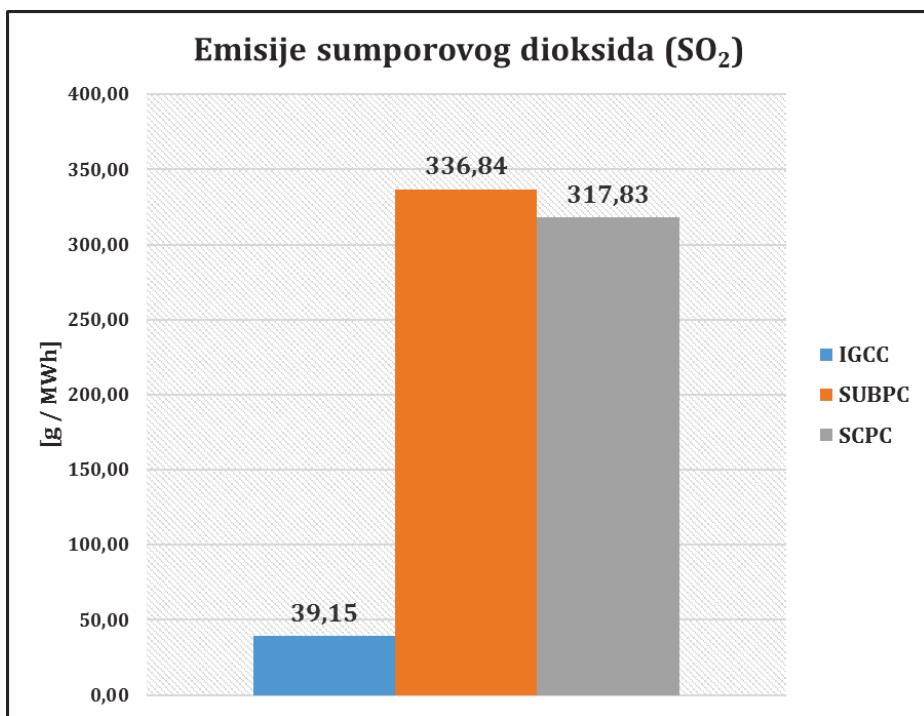


Slika 15. Usporedba emisija čestica iz IGCC i konvencionalnijih termoenergetskih postrojenja

#### 4.1.2. Sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ )

Mala količina sumpora koja zaostaje u sinteznom plinu nakon AGR postupka se pretvara u sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ) izgaranjem u plinskoj turbini i ispušta u atmosferu u HRSG dimnjaku.

Drugi izvori emisije SO<sub>2</sub> u IGCC postrojenjima čine ispušni plinovi u procesu uporabe sumpora. Ovi izvori su obično znatno manji od prethodno navedenih.



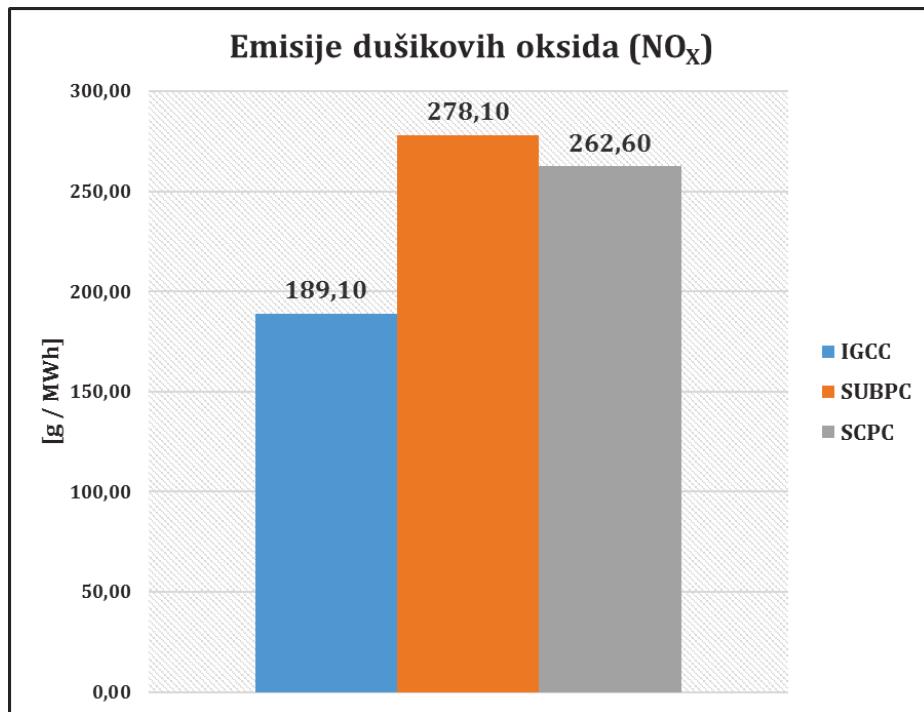
Slika 16. Usporedba emisija sumporovog dioksida iz IGCC i konvencionalnijih termoenergetskih postrojenja

#### 4. 1. 3. Dušikovi oksidi (NO<sub>x</sub>)

Ugljen obično sadrži između 0,5 – 3% dušika u masi suhe tvari. Dušik se u ugljenu obično nalazi u obliku aromatskih struktura, kao što su piridin i pirol. Fleksibilnost sirovina za rasplinjavanje omogućuje velike varijacije u sadržaju dušika u ugljenu. Za vrijeme rasplinjavanja, najveći dio dušika u ugljenu se pretvara u bezopasni plinoviti dušik (N<sub>2</sub>), međutim, proizvode se i male količine amonijaka (NH<sub>3</sub>) i vodikovog cijanida (HCN) koji moraju biti uklonjeni tijekom procesa. Budući da su oboje topivi u vodi, radi se o jednostavnom postupku.

U IGCC postrojenjima, NO<sub>x</sub> se formira izgaranjem sinteznog plina u plinskim turbinama. Poznate metode za suzbijanje stvaranja NO<sub>x</sub> spojeva mogu zadržati ove razine na minimumu, a korištenje sredstva za razrjeđivanje poput dušika ili vodene pare kako bi se snizila temperatura plamena je preferirani postupak. Dušik je uobičajeno dostupan iz kriogenih jedinica za

separaciju zraka. Također, moguća je i primjena selektivne katalitičke redukcije gdje se već stvoren NO<sub>x</sub> uz pomoć amonijaka i katalizatora konvertira u plinoviti dušik i vodu.



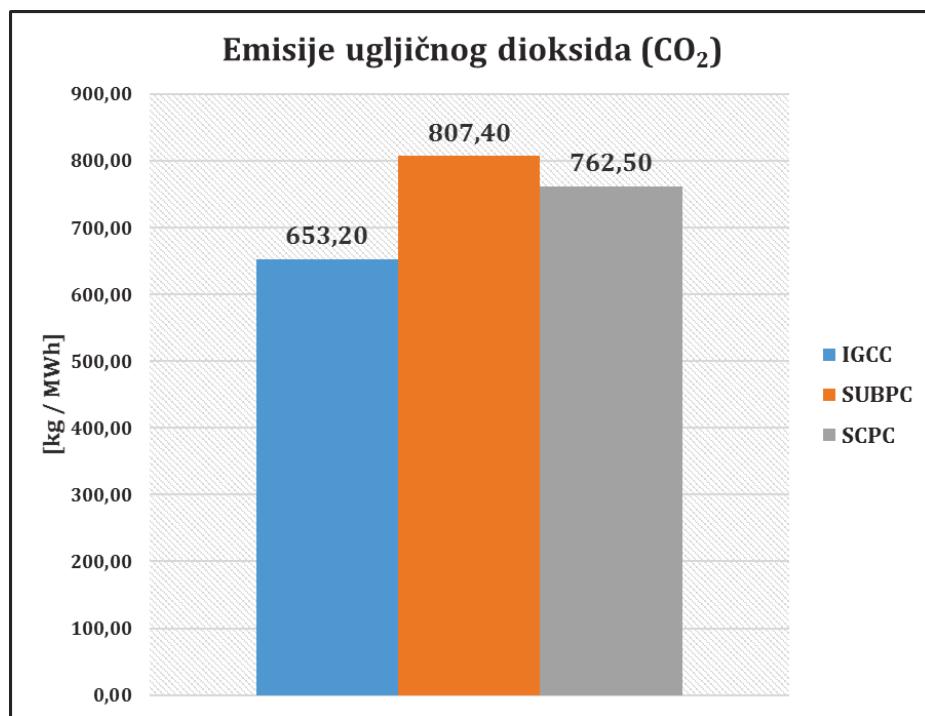
Slika 17. Usporedba emisija dušikovih oksida iz IGCC i konvencionalnijih termoenergetskih postrojenja

#### 4. 1. 4. Ugljični dioksid (CO<sub>2</sub>)

U uobičajenoj termoelektrani na ugljenu prašinu miješaju se zrak i gorivo, sagorijevaju i ispuštaju na atmosferskom tlaku. Ispušni plinovi su vrlo male gustoće budući su ispušteni na atmosferskom tlaku i budući da zrak sadrži velike količine dušika (N<sub>2</sub>) koji naravno, ne sagorijeva i značajno ih razrjeđuje. Izdvajanje ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>) nakon sagorijevanja je skupo, teško i energetski zahtjevno zbog razrijedenih ispušnih plinova. S druge strane, rasplinjavanje se uobičajeno izvodi pri povišenom tlaku. Nastali sintezni plin je u pravilu pod višim tlakom i nije razrijeden dušikom, što omogućuje mnogo lakše, učinkovitije i jeftinije uklanjanje ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>) (i drugih onečišćujućih tvari što se pokazalo iznimno niskim emisijama sumporovih i dušikovih oksida, uz niske razine čestica).

Nakon rasplinjavanja ugljena, hvatanje ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) može se postići prethodno izgaranju, a to uključuje uporabu katalitičkog reaktora gdje sintezni plin reagira s vodenom parom kako bi se ugljični monoksid ( $\text{CO}$ ) konvertirao u ugljični dioksid ( $\text{CO}_2$ ) i vodik ( $\text{H}_2$ ). Ugljični dioksid ( $\text{CO}_2$ ) je tada efikasno razdvojen adsorpcijom u fizikalnim otapalima, što ostavlja gorivo bogato vodikom ( $\text{H}_2$ ). Uklanjanje ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) prije izgaranja znatno je lakše nego naknadno uklanjanje iz ispušnih plinova zbog vrlo visoke koncentracije, odnosno parcijalnog tlaka ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) nakon reakcije konverzije. Na ovakav način, parcijalni tlak ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) je gotovo 1000 puta veći nego onaj koliki bi bio u dimnim plinovima. Ovakva tehnologija za izdvajanje već je dobro poznata i primjenjivana u sustavima rasplinjavanja koji proizvode kemikalije i sintetička goriva.<sup>3</sup>

Kombinirani ciklus integriranog rasplinjavanja (IGCC) i rasplinjavanje općenito nudi jedinstvenu sposobnost lakog uklanjanja  $\text{CO}_2$  iz sinteznog plina prije njegovog izgaranja u plinskoj turbini (pod nazivom hvatanje  $\text{CO}_2$ ) što je jedan od njihovih najvećih prednosti u odnosu na konvencionalno izgaranje.



Slika 18. Usporedba emisija ugljičnog dioksida iz IGCC i konvencionalnijih termoenergetskih postrojenja

#### **4. 2. Mogućnost primjene IGCC tehnologije za TE Plomin C**

Termoelektrana Plomin sastoji se od TE Plomin 1 (115 MW, sagrađene 1969.) i TE Plomin 2 (210 MW, sagrađene 2000.). U planu je izgradnja TE Plomin C, a zahvat podrazumijeva zamjenu postojeće TE Plomin 1 u cilju modernizacije i povećanja kapaciteta. Zamjenski blok imat će snagu od 500 MW na generatoru, umjesto postojećih 115 MW. TE Plomin C zamišljena je po konceptu suvremenih termoelektrana čiste tehnologije ugljena s ciljem da se poboljša stanje s aspekta utjecaja na okoliš.<sup>10</sup>

Kako navodi glasnogovornica HEP-a<sup>9</sup>, kroz studije razvoja su razmatrane mnogobrojne varijante tehničkog rješenja za TE Plomin C: izgaranje u cirkulirajućem fluidiziranom sloju s nadkritičnim stanjem pare (engl. Supercritical Circulating Fluidized Bed Combustion, SCCFBC), elektrana na ugljenu prašinu s ultrakritičnim stanjem pare (engl. Ultra-Supercritical Pulverized Coal, USCPC), tehnologija izgaranja ugljena u fluidiziranom sloju pod tlakom s kombiniranim plinsko-parnim ciklusom (engl. Supercritical Circulating Fluidized Bed Combustion, PFBC), klasična tehnologija izgaranja ugljene prašine s podkritičnim parametrima pare (engl. Subcritical Pulverized Coal, SUBPC), tehnologija ugljene prašine sa superkritičnim parametrima pare (engl. Supercritical Pulverized Coal SCPC) te tehnologija s rasplinjavanjem ugljena s kombiniranim plinsko-parnim turbinskim ciklusom (engl. Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC).

Tehnologije su ocjenjivanje prema sljedećim kriterijima:

- Stupanj djelovanja
- Investicijski trošak
- Pogon i održavanje
- Tržišni udjel
- Komercijalni status
- Emisija SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, čestica i žive

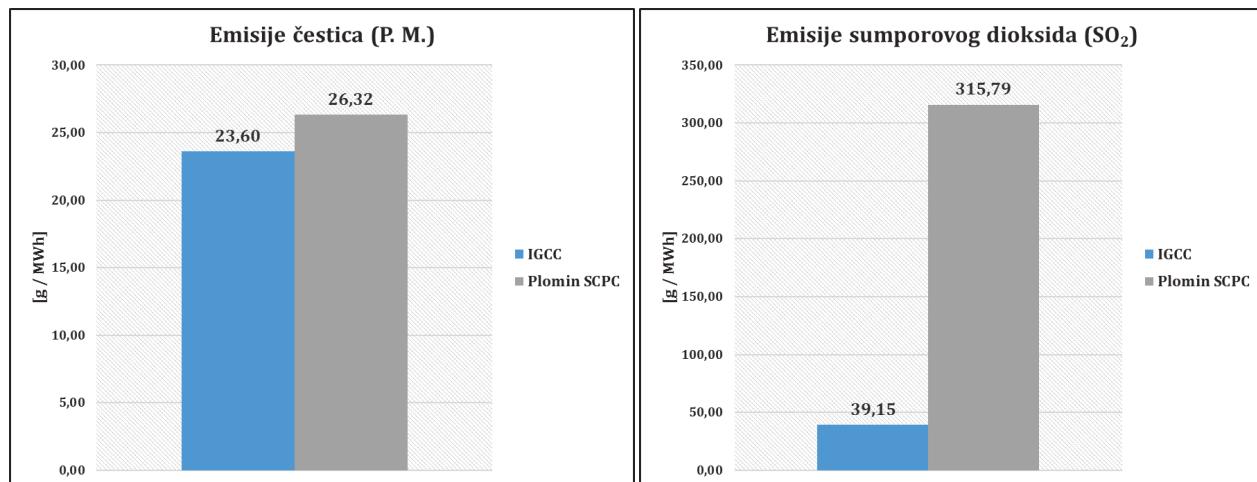
Od predloženih, odabrana je tehnologija na ugljenu prašinu sa superkritičnim stanjem pare (SCPC). Relativno nizak trošak ulaganja, visok stupanj djelovanja, najveća komercijalna zastupljenost i visoka pouzdanost postojećih postrojenja ovog tipa daju prednost SCPC tehnologiji pred ostalim čistim tehnologijama ugljena. Primjenom suvremene tehnologije

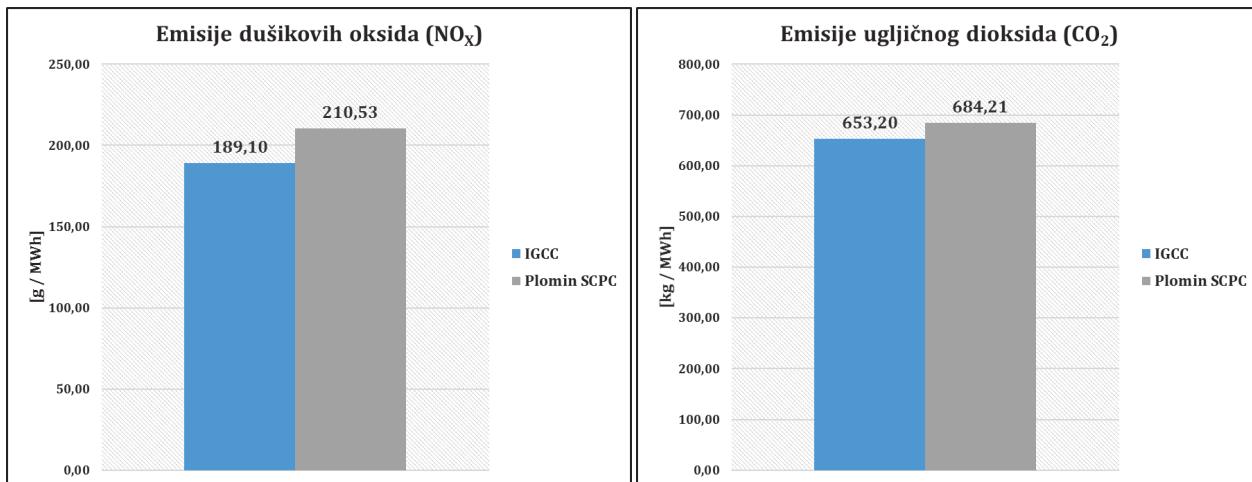
superkritične pare, termoelektrana bi postigla stupanj iskorištenja od 45%, što je znatno više od današnjih klasičnih termoelektrana, čiji se stupnjevi djelovanja kreću u rasponu od 32% do 37%. Budući da je novi blok TE Plomin C veće snage od TE Plomin 1 kojeg zamjenjuje, nakon puštanja u rad doći će do povećanja emisije ugljičnog dioksida sa trenutnih oko dva milijuna na oko četiri milijuna tona godišnje.

Pitanje opravdanosti izbora tehnologije za TE Plomin C najčešće se povezuje sa zagovaranjem IGCC tehnologije, koja je jedna od superiorijih tehnologija u pogledu smanjenja štetnih emisija izgaranja i mogućnosti kombiniranja s naprednim tehnologijama uklanjanja ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ).

Prepostavlja se da će se pri 7.600 sati u pogonu na snazi od 500 MW koristiti 1,1 milijuna tona ugljena godišnje uz 35.000 tona vapnenca za odsumporavanje. U atmosferu će se tijekom rada godišnje ispustiti oko 1.200 tona sumpornog dioksida, 800 tona dušičnih oksida, 300 tona ugljikovog monoksida, 100 tona čestica i 2,6 milijuna tona ugljičnog dioksida. Doduše, prema studijama, iako je novi blok TE Plomin C više no četiri puta veći od starog bloka, iz dimnjaka će se ispuštati upola manje dušičnih oksida, dvije trećine manje sumpornog dioksida te 20-ak posto manje čestica što ga i dalje čini ekološki prihvatljivijim.<sup>11</sup>

Navedene vrijednosti emisija mogle bi se usporediti sa prosječnim emisijama za IGCC sustave, jedne od predloženih alternativa:





Iz usporedbe je vidljiva prednost primjene IGCC u kontekstu svake od pojedinačnih onečišćujućih tvari, uz sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ) koji pokazuje znatno manje vrijednosti po MWh proizvedene energije. Ovo također ide u prilog mogućnosti za korištenjem jeftinijeg ugljena, odnosno ugljena niže kvalitete zbog efikasnijeg uklanjanja sumpora u obliku sumporovodika ( $\text{H}_2\text{S}$ ) nakon procesa rasplinjavanja, naspram tradicionalnog postupka njegovog uklanjanja u obliku sumporovog dioksidu ( $\text{SO}_2$ ) iz plinova izgaranja. Uz činjenicu da IGCC omogućuje i jednostavnije te učinkovitije izdvajanje ugljičnog dioksidu ( $\text{CO}_2$ ) ovo nudi svojevrsnu kompenzaciju za navedene veće proizvedene količine ugljičnog dioksidu ( $\text{CO}_2$ ). Ključan problem u provedbi IGCC postrojenja je visok ulog potreban za njegovu implementaciju, što ga sprečava da se natječe s drugim dostupnim tehnologijama. Pretpostavlja se da će razlika u cijeni biti sve manja kako će se postroživati regulative o emisijama štetnih plinova.

S druge strane, IGCC i dalje pati od problema čišćenja vrućih proizvoda rasplinjavanja od čestica, teških metala i štetnih plinova koji moraju biti uklonjeni prije ulaska u plinsku turbinu. Stoga su ovakva postrojenja kompleksna te zahtijevaju česta održavanja i zamjenu dijelova plinske turbine, što povećava troškove i smanjuje broj sati rada postrojenja. Nadalje, proizvodni rezultati aktualnih postrojenja kreću se do 5.000 sati godišnje, naspram već navedenih 7.600. Da je to još uvijek tehnologija u razvoju, dokazuju iskustva već navedenog postrojenja u Španjolskoj. Naime, od puštanja u pogon, samo do 2008. godine na postrojenju je izvedeno 4.450 modifikacija.

## **5. Zaključak**

Najveća problematika IGCC tehnologije uključuje troškove i složenost njezinog usvajanja. Trošak se očekivano navodi kao najveća prepreka. Kapitalni troškovi za ovakva postrojenja su visoki u usporedbi sa sličnjim alternativama, osobito kombiniranim postrojenjima s prirodnim plinom (engl. Natural Gas Combined Cycle, NGCC). Kao relativno nova tehnologija u odnosu na PC i NGCC, troškovi za razvoj i dizajn mnogo su veći. Složenost IGCC sustava u odnosu na starije, dokazane tehnologije također povećava troškove. Jedna od prepreka investiranju u ovu tehnologiju je i loše javno mnjenje i razumijevanje ove tehnologije, naime postoje određene predrasude oko korištenja ugljena kao izvora energije pa je svakako potrebno obrazovanje kako investitora tako i šire javnosti o ovoj tehnologiji. Uklanjanje čestica iz sinteznog plina je važan problem. Izmjene sustava cjevovoda ili vrste filtera potrebno je prilagoditi ne bi li se uklonilo dovoljno čestica kako ne bi štetno djelovale u kasnijih dijelovima procesa, uključujući i u procesu izgaranja na plinskoj turbini.

Tehnički podaci IGCC sustava pokazuju relativno visok termodinamički stupanj djelovanja; u rangu od oko 39 - 45%.<sup>12</sup> S obzirom na stupanj pročišćenja sumpora u ispušnim plinovima i jednostavnosti hvatanja ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>) iz sinteznog plina, imaju veliki potencijal primjene, što ide u korist zamjeni već postojećih zastarjelih termoelektrana na ugljen. U prilog IGCC postrojenjima ide i mogućnosti korištenja raznih sirovina u odnosu na ostale tehnologije. Naime, kako će se s regulative o emisijama s vremenom postroživati, ova tehnologija će postajati sve konkurentnija.

## 6. Literatura

1. Rao, A. D., Combined Cycle Systems for Near-Zero Emission Power Generation, Woodhead Publishing Limited, Oxford, 2012., str. 129
2. <https://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Coal/energy%20systems/gasification/gasifipedia/index.html> (pristup: lipanj, srpanj 2016.)
3. Davidson, R., Pre-combustion capture of CO<sub>2</sub> in IGCC plants, Profiles, **11** (2011)
4. Çengel, Y., Boles, M., Thermodynamics An Engineering Approach, McGraw-Hill Education, New York, 2015., str. 584 - 586
5. Kehlhofer, R., Rukes, B., Hannemann, F., Stirnimann, F., Combined-Cycle Gas & Steam Turbine Power Plants, PennWell Corporation, Oklahoma, 2009., str. 289
6. <http://www.gewater.com/> (pristup: lipanj 2016.)
7. Higman, C., van der Burgt, M., Gasification, Gulf Professional Publishing, Burlington, 2003., str. 3 - 5, 10 - 11, 318 - 319
8. Bucko, Z., Engelhard, J., Wolff, J., Vierrath, H., 400 MWe IGCC Power Plant with HTW Gasification in the Czech Republic, (1999)
9. <http://www.istarbski.hr/node/7843> (pristup: kolovoz 2016.)
10. <http://www.hep.hr/projekti/te-plomin-c-u-razvoju/48> (pristup: kolovoz 2016.)
11. <http://ipress rtl hr/istra/i-plomin-3-ce-poboljsati-kvalitetu-zraka--godisnje-26-milijunta-tona-co2-18321.html> (pristup: kolovoz 2016.)
12. Leśniak, A., Bieniecki, M., Energy production in selected integrated gas-steam IGCC systems powered by gas from coal gasification processes, Chemik, **68** (2014), 1074 – 1085
13. <http://www.briankaas.com/infographics/single-gallery/9052752> (pristup: srpanj 2016.)
14. The U.S. Department of Energy and Tampa Electric Company, Tampa Electric Integrated Gasification Combined-Cycle Project An Update, Clean Coal Technology, (2000)
15. <https://www.qld.gov.au/environment/pollution/monitoring/air-pollution/controlling/> (pristup: srpanj 2016.)
16. <http://www.newpointgas.com/services/amine-treating-plants/> (pristup: kolovoz 2016.)
17. The U.S. Department of Energy and Wabash River Coal Gasification Project Joint Venture, The Wabash River Coal Gasification Repowering Project, Clean Coal Technology, (2000)

## **Životopis**

Kristijan Mrkalj rođen je 25. ožujka 1992. godine u Slavonskom Brodu. Pohađao je osnovnu školu u Zagrebu, a 2011. godine završio prirodoslovno - matematički smjer X. gimnazije Ivan Supek u Zagrebu. Iste godine upisao je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer Ekoinženjerstvo. U rujnu 2015. godine odradio je stručnu praksu u pogonu Zagrebačke pivovare.