

ЕНЕРГИЕН ФОРУМ 2024

СЕЛЕКТИВНА СЕПАРАЦИЯ НА CO₂ ЧРЕЗ АДСОРБЦИЯ СЪС ЗЕОЛИТ В ТЕЦ НА МАРИШКИЯ БАСЕЙН

инж. Ичко Рачев, Нелбо инженеринг ООД

Отстраняване на CO₂ чрез адсорбционни технологии

1. Адсорбция с вариращо налягане /люлеещо налягане/.
2. Адсорбционна технология бърз цикъл на адсорбция в променлив вакуум.
3. Криогенна сепарация на CO₂ чрез охлаждане и кондензация с каскадни Зеолит охладители. Производство на течен CO₂ и транспорт на същия.
4. Адсорбционна технология „Electrical swing adsorption“ за активиране процеса на десорбция чрез прилагане на ниско напрежение на ток по повърхността на адсорбента.
5. Твърди адсорбенти със Зеолит и активен въглен за сепарация на CO₂ от газове смеси.

РЕЗЮМЕ

Със засилване на тревогата поради парниковите газове и преминаването към "подородна икономика", при выглишата трябва да бoде преодоляно препятствието. че те отделят най-много выглеродни окиси при производството на енергия. В настоящия доклад се прави обзор на новите концепции, разработвани по света за добиване на водород от выглиша, както и на разработваните в момента процеси за комбинирано производство на H₂/ чисти горива и електроенергия от каменовъглен синтез-газ. Изтъкват се постиженията в технологиите за сепарация на газове (H₂ и CO₂), за да стане използването на H₂ от вылища технически и икономически осъществимо. В разработката са дадени подробности за най-новите постижения в отделяето на CO₂, от камсновыгления синтез-газ.

Зеолитите от Маришкия басейн са ценна суровина за прилагане на адсорбционни технологии за сепариране и

очистване на вредните замърсявания с CO₂ в ТЕЦ на Маришкия басейн-важно условие за Енергетиката на България. За развитие и приложение в практиката е необходимо адсорбционните технологии да бъдат включени за финансиране в ПВУ към Европейската Комисия.

В публикация на Технически Университет София Катедра Топлоенергетика „Изследване на системи за термично съхранение на слънчева енергия и отпадна топлина с приложение в сградни отоплителни инсталации“ с автори проф. Силвия Боичева и доц. Деница Згурева са представени изследвания на основните термични характеристики на Зеолити, получени чрез оползотворяване на летяща пепел от изгаряне набългарски лигнитни въглища в съпоставка с характеристиките на търговски Зеолит 13 X. Извършените изпитания със Зеолит CFAZ - получен от 10 год. отлежала летяща пепел от Маришкия басейн на „американската“ централа ТЕЦ Гълъбово показва надежни резултати.

КРИОГЕННА СЕПАРАЦИЯ

CO₂ може да се разделя от други газове чрез охлаждане и кондензация.

Криогенната сепарация се използва широко в търговски мащаб и това е технологията, която в момента се използва от Ийстмън Кемикълз за сепарация на каменовъглен синтез-газ за получаване на отделни потоци CO и водород преди синтеза на метанол по процеса LPMEОНТМ или "Процес с метанол в течна фаза", МТФ (US DOE, 1999).

Основен недостатък на тази технология за улавяне на CO₂ е количеството енергия, необходимо за осигуряване на необходимото за процеса изстудяване и особено за потоци с разреден газ.

Проектно предложение на „Нелбо инженеринг“ ООД за осигуряване на икономически изгодно охлаждане е: *Четириколонна система АДСОРБЦИОНИ ОХЛАДИТЕЛИ* *захранвани с отпадна топлина на изходящите горещите димни газове на ТЕЦ.*

Колонните метални силози са запълнени с ЗЕОЛИТ марка CFAZ от съществуващите отвали на натрупаните

могили с летливи пепели преобразувани с времето с физикохимични характеристики близки до ЗЕОЛИТ 13X.

Предварителните разчети на технологичната схема показват висока надежност и ремонтна пригодност. Няма въртящи части, не се използва електрическа енергия !

Рентабилно използване на генерацията от производството на студ.

Проучването на опита с подобни работещи инсталации с криогенна сепарация е, че използваната вода може да доведе до образуването на катрани, клатрати на CO₂ и лед, което може причини сериозни задръствания в системата.

Независимо от това криогенната сепарация има предимството, че позволява пряко производство на течен CO₂, който може лесно да се транспортира.

За неговото депониране и изхвърляне следва да се проектират и предвидят специални депа за опасни отпадъци!

Адсорбционните процеси включват Адсорбция с вариращо налягане (PSA) и с варираща температура, които се използват в търговски мащаб за пречистване в газови потоци. Тези процеси привличат интерес поради ниския разход на енергия и малки капитални инвестиции. Но физическите адсорбенти страдат от слаба избирателност, ниска производителност и работа при ниска температура. В момента се проучва разработката на адсорбенти с по-подходящи свойства, които могат да преминат през многоциклични изпитания при по-висока температура и в присъствие на пара. Обещаващ е и един разработван в момента процес на адсорбция с променливо електричество.

Работа по прилагането на комбинация от PSA (АЛН) и TSA (АЛТ) (PTSA) за сепарация на CO₂ е извършена в Япония. Изпитание в пилотен мащаб в продължение на 2000 часа беше проведено в ТЕЦ Йосука с 1000 м³/час димен газ. Обогащаването на CO₂ беше 99% с коефициент на извличане 90% (Ishibashi и съавтори, 2999). Другаде се проучват и други техники като PSA с бърз цикъл и адсорбция в променлив вакуум (Siriwardane, 2003).

ОБОБЩЕНИЕ

Съществуващите промишлени технологии за улавяне на CO_2 се прилагат при ниска температура, изисквайки производеният в газификатора синтез-газ да бъде охладен за улавянето на CO_2 и след това отново подгрят преди изгарянето му в турбина.

Значителни намаления на разходите за улавяне и сепарация на CO_2 се очакват благодарение на интегрираните конструкции, включващи използването на мембрани и други революционни технологии за извличане. Някои от тези нови технологии са разгледани в отделни Глави отделно от настоящата публикация.

В този раздел бяха разгледани технологии, които в момента се използват в търговски мащаб за сепарация на водород и CO_2 от каменовъглен синтез-газ. Абсорбционните процеси, които включват химични, физични и хибридни процеси, са скруберни системи с непрекъснато действие, които в момента се използват за улавяне на CO_2 и други газове от каменовъглен синтез-газ. Технологията за аминно промиване е най-утвърдената технология за химическа очистка. Този вид технология страда от загуби на разтворител в газовия поток, както и от образуване на устойчиви на нагриване соли в присъствието на примеси и корозия, която може да се случи, когато в средата около разтворителя има кислород, пара и високи концентрации на CO_2 . Друг недостатък е етапът за регенерация на разтворителя, за който се твърди, че изразходва много енергия. В момента се разработват нови видове аминови разтворители с по-добра избирателност към CO_2 , по-голяма устойчивост на деградация и по-малки нужди от енергия за регенерация. Процесите на физическа абсорбция, при които CO_2 може да бъде абсорбиран физически от разтворител без химическа реакция, също широко се използват в промишлеността. Процесите на физическа абсорбция са особено подходящи за трансформиран каменовъглен синтез-газ и се използват най-добре, когато парциалното налягане на CO_2 е високо (над 1.5 MPa). Типичните процеси на физическа абсорбция, които се използват за очистване на CO_2 от каменовъглен синтез-газ, включват Ректисол (студено промиване с метанол), Селексол (на базата на диметилетер полиетилен гликол) и Пурисол (N-метил-2-пиролонин). Хибридните абсорбционни процеси използват разтворители, които предлагат комбинация от химическа и физическа абсорбция. Процесите на хибридна абсорбция, които в

момента се използват за почистване на CO₂ от каменовъглен синтез-газ включват процесите Шел Сулфинол и Амисол. Предполага се, че са нужни нови, подобрени разтворители с по-висока абсорбционна способност за CO₂ и по-високи скорости на абсорбция, за да се намалят експлоатационните разходи за технологиите за скрубивно промиване.

Адсорбционните процеси включват Адсорбция с вариращо налягане (PSA) и с варираща температура, които се използват в търговски мащаб за пречистване в газови потоци. Тези процеси привличат интерес поради ниския разход на енергия и малки капитални инвестиции. Но физическите адсорбенти страдат от слаба избирателност, ниска производителност и работа при ниска температура. В момента се проучва разработката на адсорбенти с по-подходящи свойства, които могат да преминават през многоциклични изпитания при по-висока температура и в присъствие на пара. Обещаващ е и един разработван в момента процес на адсорбция с променливо електричество.

Има две категории мембрани за сепарация за сепарация на газ и за абсорбция на газ. В момента полимерните мембрани са единствените мембрани за сепарация на газ, които се използват в промишлен мащаб. Главното им предимство пред други техники за сепарация като аминово промиване е, че могат да действат при по-високо налягане и по-лесно се поддържат. Но полимерите, използвани за изработване на органични мембрани, страдат от ограничения, които изключват използването им при висока температура и в агресивна химическа среда, свързани с каменовъгления синтез-газ. Макар че е демонстрирана ефикасността само на органичните мембрани, потенциалът на мембраните за сепарация на газ обикновено се разглежда като многообещаваща.

Adsorption cooling works like this:

The NELBO adsorption cooling units work according to the principle of solid matter sorption, known as adsorption (from the Latin to suck (in)). Adsorption describes the enrichment of materials (gases or liquids) on the surface of a solid, the adsorber. In the adsorption process, water vapour from sorption material (silica gel or zeolite) is “sucked in” and adsorbed causing the water to vaporise and cooling energy to be generated. If the material is saturated, it is regenerated by applying heat. For the refrigerant, NELBO uses pure water without synthetic refrigerants. The units allow a GWP (global warming potential) of zero

to be achieved. The EU regulations on the fluorinated greenhouse gases (F-Gas regulation) are met without any problem.

Адсорбционното охлаждане NELBO работи по следния начин:

Адсорбционните охлаждащи агрегати на NELBO работят на принципа на сорбция на твърди вещества, известна като адсорбция (от латински да всмуквам). Адсорбцията описва обогатяването на материалите (газове или течности) върху повърхността на твърдо тяло, адсорберът. В процеса на адсорбция, водна пара от сорбционен материал (зеолит) се „всмуква“ и адсорбира, което води до да се генерира енергия за изпаряване и охлаждане. Ако материалът е наситен, той се регенерира от прилагане на топлина. За хладилния агент NELBO използва чиста вода без синтетични хладилни агенти. Регламентите на ЕС относно флуорираните парникови газове (регламент F-Gas) се спазват без никакви проблеми.

Могат да работят в паралел.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Зеолитите от Маришкия басейн могат безпроблемно да бъдат използвани в Адсорбционните климатици и чилъри за охладителни и климатични системи включително за съхранение на топлина по принципа на термохимичното съхранение в работна среда вода.

2. Зеолитите от Маришкия басейн са ценна суровина за прилагане на адсорбционни технологии за сепариране и почистване на вредните замърсявания с CO₂ в ТЕЦ на Маришкия басейн - важно условие за Енергетиката на България. За развитие и приложение в практиката е необходимо адсорбционните технологии да бъдат включени за финансиране в ПВУ към Европейската Комисия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перспективи на адсорбционните технологии за намаляване на CO₂ и замърсяванията в ТЕЦ при изгаряне на лигнитни въглища, Ан-Гейли Колот, CCC/78, Декември 2023 г., IEA Clean Coal Centre. ISBN 92-9029-393-4.

2. R.A. Hauer, S. Fischer, E. Lavemenn, Thermal Applications of Zeolite/Water
3. S. Boycheva, I. Marinov, S. Miteva, D. Zgureva, Sustainable Chemistry and Pharmacy, 15, (2020) art. no. 100217. DOI: 10.1016/j.scp.2020.100217.
4. SV Boycheva, DM Zgureva, Bulgarian Chemical Communications, 48 Special Issue: A, 2016, pp. 101-107.

АВТОР

инж. Ичко Рачев, Нелбо инженеринг ООД, email:
rachev@nelbo.com, +359 (0)887 311 351