

מחולל חמצן עבור גזיפיקציה של פחם ועבור בעירה נקייה של פחם

פרופ. אילן ריס

פקולטה לפיסיקה, טכניון, riess@tx.technion.ac.il

תוכן:

- חשיבות הפחם.
- תהליך גזיפיקציה של פחם, מהו? ותפקיד החמצן בתהליך.
- בעירה נקייה של פחם, כיצד? ותפקיד החמצן בתהליך.
- שיטות להפרדת חמצן מהאוויר.
- ההתקן שאנו מפתחים.

1. חשיבות הפחם

- פחם הוא תערובת של פחמן ותרכובות פחמימניות בהרכב ממוצע אופייני של $\text{CH}_{0.8}$.
- עתודות הפחם הן (מבחינה אנרגטית) כפולות מאלה של נפט וגז במשולב.
- בעוד שחצי מעתודות הנפט והגז הן במזרח התיכון הרי פחם כמעט ואין בו.
- מעניין לציין את המשמעות אסטרטגית/כלכלית שיש לגודל של מדינה וסיכוי מוגדל למצוא אוצרות טבע חיוניים.

Table 1
Location of the world's main fossil fuel reserves in 2006

Region	Fossil fuel reserve (giga tonnes of oil equivalent)				Fossil fuel reserve (%)			
	Oil	Coal	Gas	Sum	Oil	Coal	Gas	Sum
North America	8	170	7	185	0.86	18.20	0.75	19.81
South America	15	13	6	34	1.61	1.39	0.64	3.64
Europe	2	40	5	47	0.21	4.28	0.54	5.03
Africa	16	34	13	63	1.71	3.64	1.39	6.75
Russia	18	152	52	222	1.93	16.27	5.57	23.77
Middle East	101	0	66	167	10.81	0.00	7.07	17.88
India	1	62	1	64	0.11	6.64	0.11	6.85
China	2	76	2	80	0.21	8.14	0.21	8.57
Australia and East Asia	2	60	10	72	0.21	6.42	1.07	7.71
Total	165	607	162	934	17.67	64.99	17.34	100.00

Source: WCI (2007) and BP (2006).

2. תהליך גזיפיקציה של פחם, מהו? ותפקיד החמצן בתהליך.

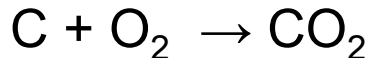
• גזיפיקציה של פחם (coal gasification) הוא תהליך שמטרתו להפוך את הדלק המוצק פחם לדלק גזי שיותר נוח לשימוש הן בשלב השינוע והן בשלב הבעירה.

• תהליך גזיפיקציה הידוע ביותר מחייב שימוש בחמצן נקי על מנת לא לדלל את התולדות שהם CO , H_2 . שני הגזים יכולים לשמש כדלק. CO משמש גם כחומר גלם חשוב בתעשייה בכימית.

• התהליך המרכזי הוא:



• מכיוון שזהו תהליך אנדותרמי מוסיפים למים חמצן, מחמצנים חלק מהפחם בתהליך אקזותרמי:



• בנוסף לתהליכים העיקריים יתכנו נוספים:



• פרמטרים ששולטים בתהליכים: טמפרטורה ($1300-1550^\circ\text{C}$), לחץ ($1-30\text{bar}$),

יחס פחם\חמצן

תהליך משולב לגזיפיקציה ויצירת אנרגיה חשמלית:

Integrated gasification combined-cycle (IGCC) systems

מערכת המשלבת:

מתקן לגזיפיקציה של פחם.

טורבינה ליצור חשמל הפועלת על הדלק הגזי שנוצר בשלב הקודם.

טורבינה הפועלת על קיטור שנוצר בעזרת החום הנפלט מטורבינת הגז.

כך מגיעים ל- 60% נצילות!

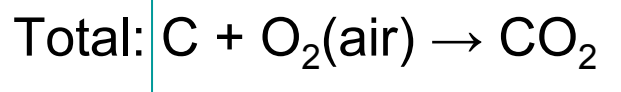
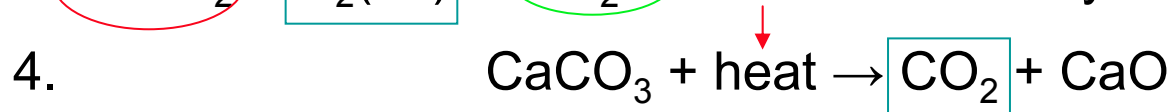
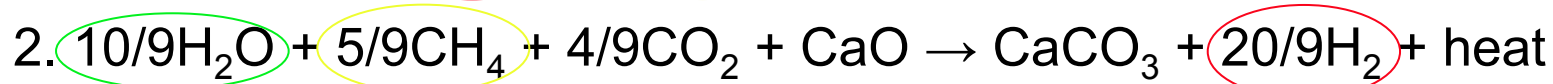
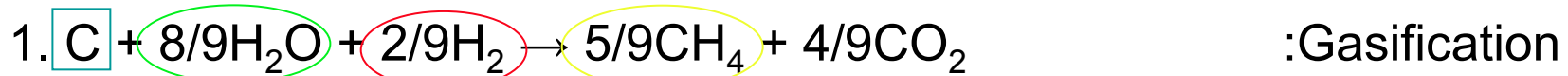


תהליך גזיפיקציה של פחם שהוא פחות מקובל ואיננו דורש חמצן נקי*

• התהליך מחייב שימוש בתא דלק בטמפרטורות מאד גבוהות.

• מטרתו לייצר חשמל ולא דלק חילופי.

• מייצר CO_2 נקי וכך מאפשר טיפול יעיל בגז זה.



• בעיות:

• צורך התא דלק העובד ב- $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$, ורגישות נמוכה למזהמים (S), מחליפי חום טובים, ותהליך מיחזור CaO יציב במספר גדול של מחזורים.

* Suggested by Hans Joachim Ziock and other members of ZECA,
G. Słowinski, Int. J. Hydrogen Energy, 31 (2006) 1091.

3. בעירה נקייה של פחם, כיצד? ותפקיד החמצן בתהליך.

מטרת השיטה:

למנוע הוצרות NO_x

להפיק CO_2 בריכוז גבוה כך שניתן יהיה לסלקו בעלות נמוכה.

השיטה:

שריפת פחם עם חמצן נקי מעורב עם גזי הפליטה.

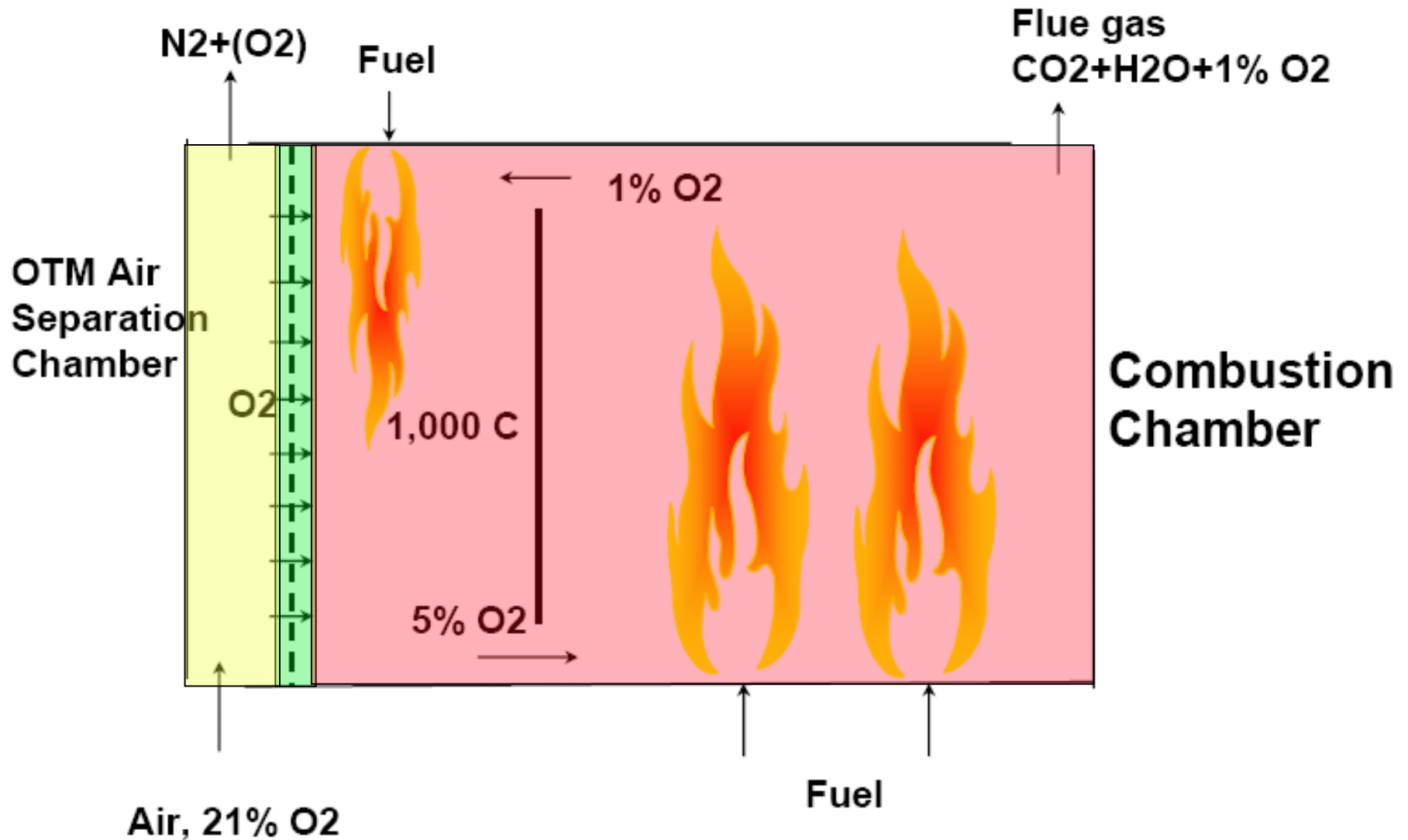
גזי הפליטה כוללים CO_2 וכן H_2O (בגלל נוכחות מימן בפחם).

דילול החמצן הנקי בגזי פליטה בא ליצור תנאי עבודה אופטימליים תוך מניעת טמפרטורות גבוהות מדי.

ההתקן עובד על פחם או דלק אחר.

שילוב הפרדת החמצן בתוך מתקן הבעירה ע"י קיר המסנן חמצן מהאוויר בטמפרטורות גבוהות:

בעיה: הקיר המסנן חייב להיות יציב כנגד CO_2 , H_2O . המסננים הטובים מכילים Ba ו\או Sr.



4. שיטות להפרדת חמצן מהאוויר:

א. קריאוגנית (זיקוק מפריד).

ב. פילטרציה, דרך molecular sieve וע"י Vacuum Swing Adsorption VSA

ג. פילטרציה ע"י דיפוזיה של יוני חמצן בשכבה מוצקה אטומה, תחת שדה חשמלי (שאיבה אלקטרוכימית).

ד. פילטרציה ע"י דיפוזיה של יוני חמצן בשכבת מוצקה אטומה, תחת גרדיינט לחצים (שאיבה מכנית).

השיטה הקריאוגנית:

מבוססת על מתקנים גדולים .

לא מאפשר ניווד המחולל.

מחיר הפקת החמצן בשיטות אחרות יהיה בעתיד נמוך יותר.



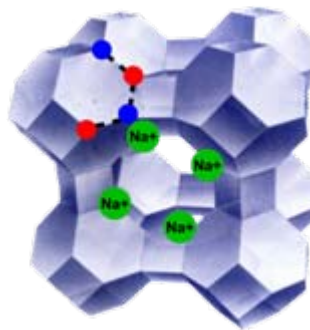
פילטרציה, דרך molecular sieve.

השיטה מבוססת על ספיחה סלקטיבית והעל דיפוזיה סלקטיבית בתוך החרירים של molecular sieve.

ההפרדה המקסימלית ל- O_2 היא של 95% שאר Ar.

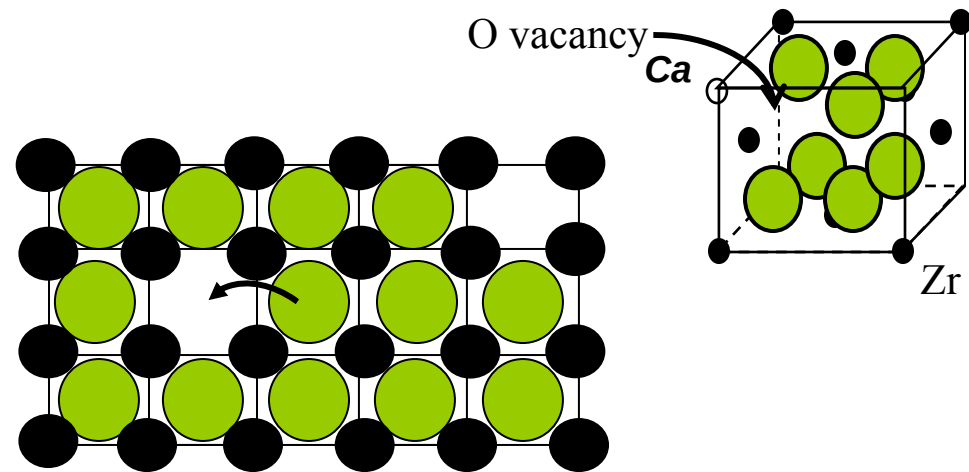
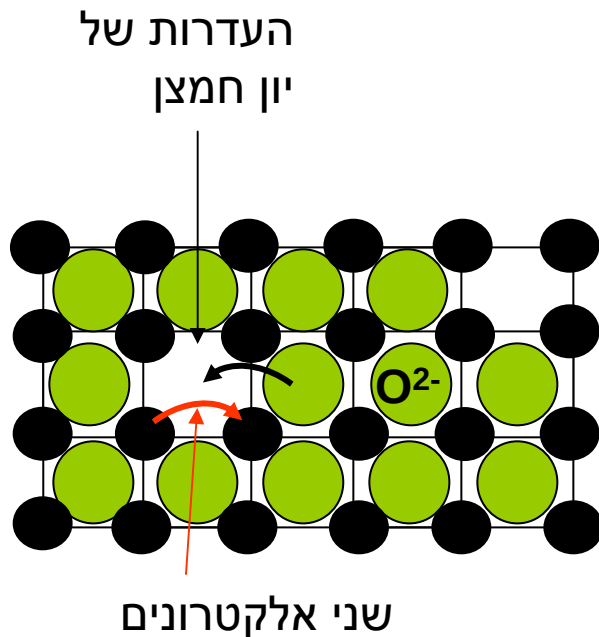
כושר ההפרדה יורד עם עליית קצב הזרימה. (אין מספיק זמן להשלמת התהליך).

התוצאה סלקטיביות של 75% ואפשר פחות, תלוי בקצב הזרימה, והצורך בפילטרציה חוזרת לצורך העלאת הריכוז.



עקרון הפעולה של פילטרציה ע"י דיפוזיה של יוני חמצן:

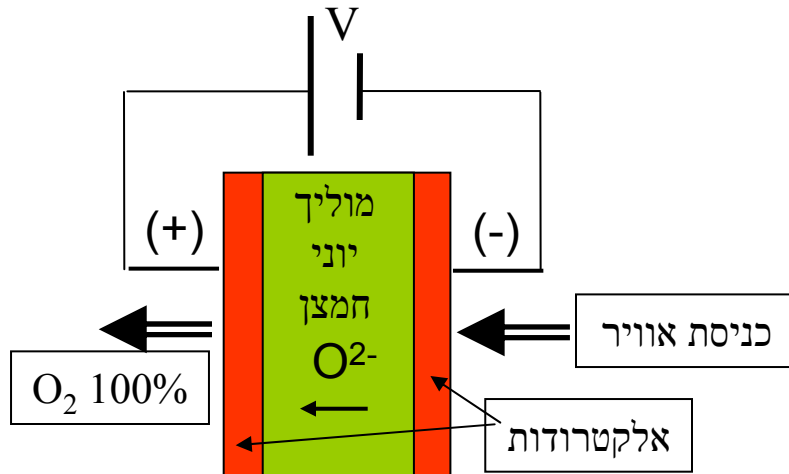
- התקדמות החמצן היא בתוך המוצק דרך העדרויות של יוני חמצן בתוך המבנה.
- למשל בחומר CaO doped ZrO_2 שהוא מוליך יוני טהור.
- או ב- $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ (BSCFO) שהוא מוליך מעורב יוני אלקטרוני.
- $T \sim 600-900^\circ\text{C}$



פילטרציה דרך ממברנה קרמית (תחמוצת):

פילטרציה מלאה (O_2 100 %). מבנה הקרמיקה מאפשר רק מעבר יוני חמצן

ואולי אלקטרונים. ($\leftarrow$ גם מסנן חל"כ).

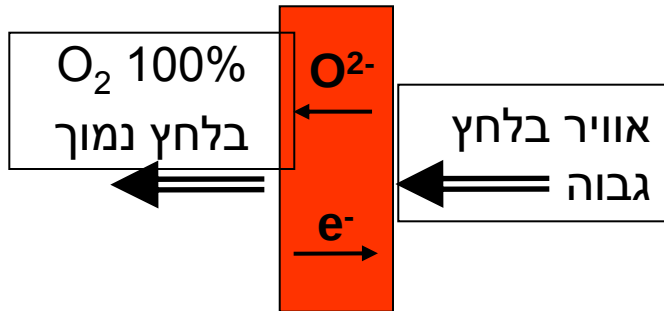


בשיטה האלקטרוכימית תחת זרם חשמלי:

1. המוצק מוליך רק יוני חמצן.
2. מוסיפים אלקטרודות מיוחדות.
3. מאלצים תנועת יונים בעזרת שדה חשמלי.
4. יתרונות: סלקטיבית, הקצב נשלט ע"י המתח (והזרם). אפשר לדחוס חמצן אלקטרוכימית ללא משאבה.
5. חסרונות: הפילטר כולל מוליך יוני ושתי אלקטרודות קרמיות. ההתנגדות גבוהה, דבר המגדיל את צריכת האנרגיה והפיתוח יקר.

פילטרציה ע"י דיפוזיה של יוני חמצן תחת הפרש לחצים- השיטה הנבחרת:

- התקדמות החמצן היא בתוך המוצק קרמי כמו קודם, אלא שעכשיו המוצק מוליך לא רק יוני חמצן אלא גם אלקטרונים. הפילטרציה מלאה ($100\% \text{ O}_2$).
- החומר: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ (BSCFO).
- טמפרטורת העבודה: $T \sim 900^\circ\text{C}$.



יתרונות:

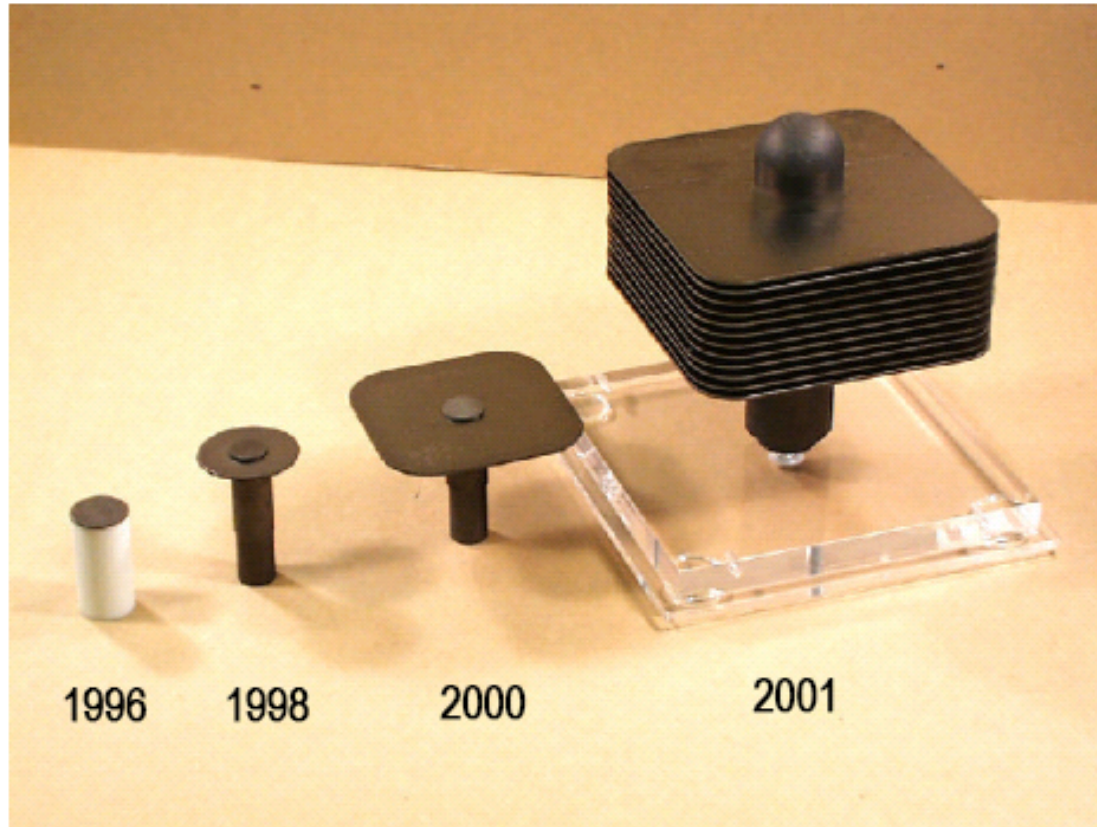
1. סלקטיביות גבוהה 100%.
2. הפילטר כולל רק שכבה קרמית אחת (אין אלקטרודות).
3. הולכה יונית גבוהה בהרבה מאשר במוליכים יונים טהורים.
4. לכן השקעת אנרגיה נמוכה יותר ו/או מתקן קרמי קטן יותר.
5. לו"ז לפיתוח קצר. מחיר צפוי נוח.

חסרונות:

6. מחייב משאבה מכנית או שתים, מה שמגדיל את המשקל.

ITM Oxygen Module Size Progression, '96-'01

Producing Commercial Size Wafers Since 2000

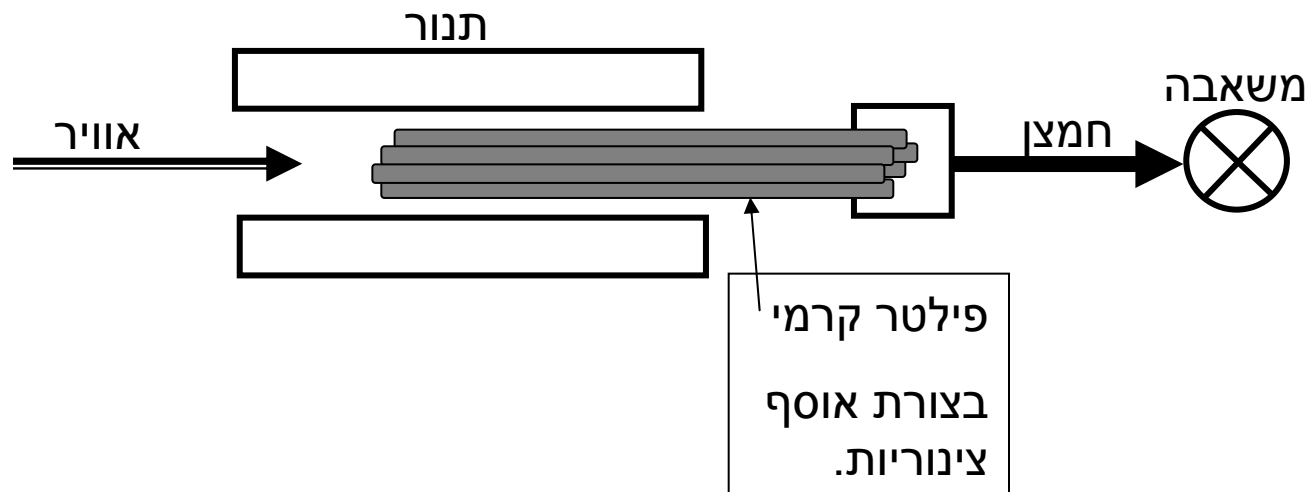


5. ההתקן שאנו מפתחים.

- הדרך שנבחרה היא שאיבה מכנית דרך שכבת קרמיקה המוליכה יונים ואלקטרונים.

- המבנה שנבחר: אוסף צינורות קרמיים צרים וארוכים עם שטח פנים גדול וקצה אחד סגור.

- יתרון חשוב של מבנה צינורות: מבטיח אטימות.



תוצאות עד כה:

1. מכינים את החומר קרמי המתקדם ביותר הידוע כיום בספרות:
$$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x} \text{ (BSCFO)}$$
2. מכינים צינוריות באורך של כ- 15 ס"מ ובקוטר של 3 מ"מ בשיטת Extrusion. השיטה מאפשרת להכין גם צינורות ארוכים יותר.
3. בנינו מערכת לבדיקת צינוריות המשמשות כפילטר.
4. קבלנו צפיפות זרם חמצן של 5 סמ"ק חמצן ASTP לסמ"ר חומר קרמי חם. זו הצפיפות הגבוהה ביותר שדווחה.
5. בנינו אב טיפוס מוקטן של מחולל חמצן המייצר 300 סמ"ק חמצן ב-ASTP. הדבר מאפשר בחינת מירב הפתרונות לבעיות הקשורות בפיתוח המחולל.

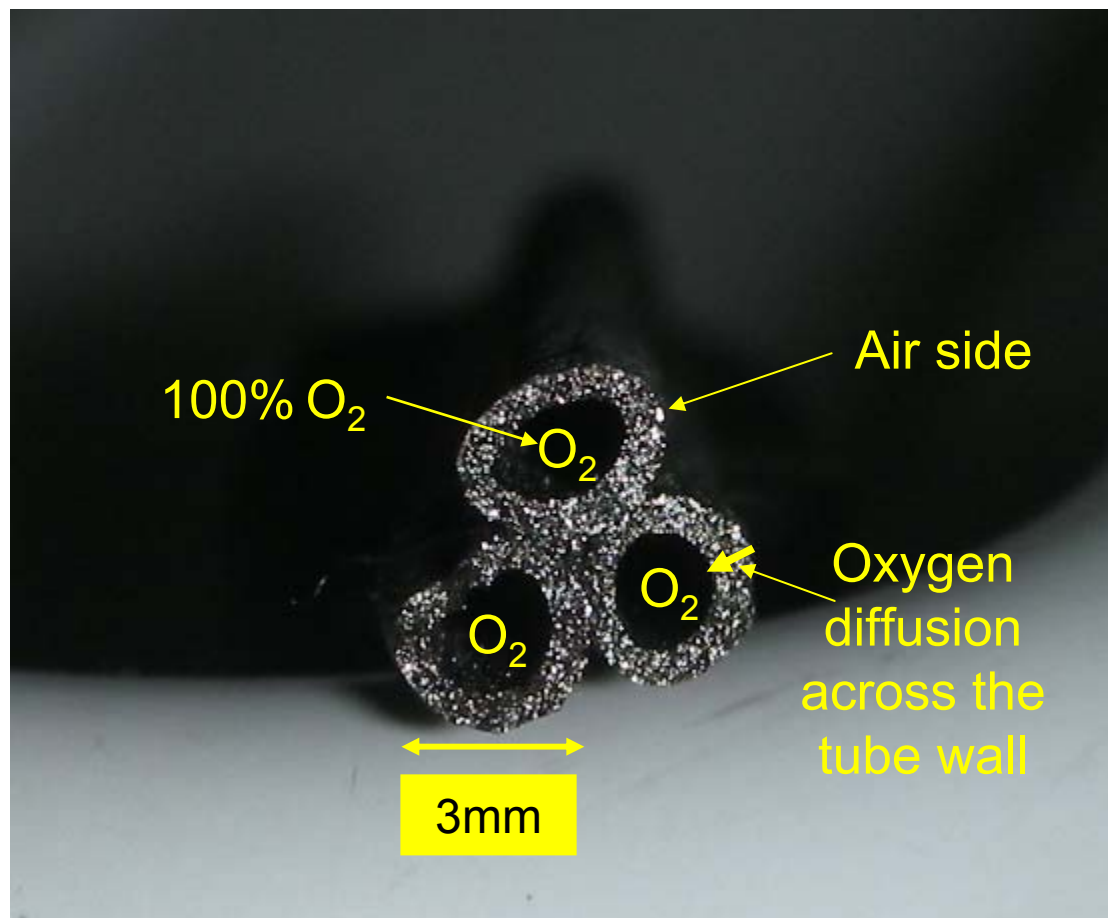


צינורות קרמיים של BSCFO לאחר extrusion בשלב הייבוש לפני סינטור

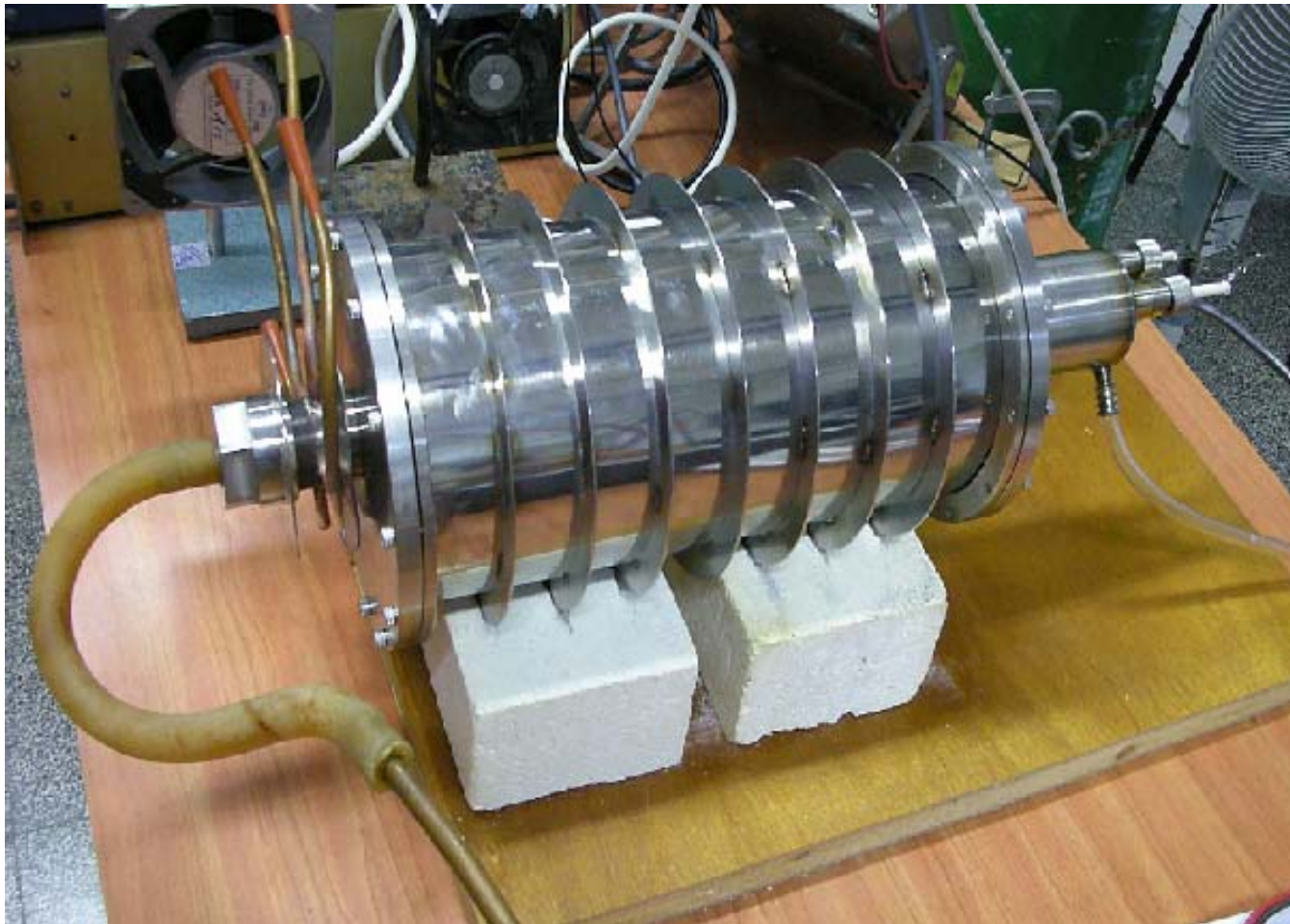
Three $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ (BSCFO) ceramic tubes.



Three BSCFO ceramic tubes.



מחולל חמצן אב טיפוס שני. מפיק כבר 300 סמ"ק לדקה חמצן. יבחן בקרוב תחת לחץ מוגבר דבר שאמור להעלות את ההספק ל- 400 סמ"ק לדקה. מהתקן בנפח כזה ניתן, לאחר הוספת צינוריות קרמיות, להפיק 4 ליטר חמצן לדקה. לצרכים רפואיים יש לספק 10 ליטר לדקה חמצן טהור.



המחולל ללא
המשאבות

סיכום:

לחמצן טהור יש תפקיד מרכזי בטכנולוגיות עתידיות של המרת אנרגיה של דלק על בסיס פחממני וזאת על מנת למנוע זיהום אוויר.

הצורך הוא בחמצן בריכוז גבוה של 100%. לפי הידוע היום, רק סינון דרך ממברנה קרמית מבטיח זאת.

השיטה המועדפת: ממברנה המוליכה יוני חמצן ואלקטרונים, מאפשרת מעבר חמצן תחת הפרש לחצים.

יש הבדל בין הפרדה בנוכחות ריכוז נמוך לבין ריכוז גבוה של CO_2 , H_2O בגלל רגישות מרכיבים מסויימים (Ba, Sr) בממברנות.

אנו פתחנו מתקן קטן המיועד לצרכים רפואיים. במהלך הפיתוח התגברנו גם על בעיית הרגישות ל- CO_2 , H_2O .

תודה