

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΣΚΟΠΙΜΟΤΗΤΑΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ H₂S ΑΠΟ ΤΗ ΜΑΥΡΗ ΘΑΛΑΣΣΑ ΠΡΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ H₂SO₄

Δ. Ιψάκης¹, Τζ. Κράια^{1,2}, Π. Φυλάκη³, Μ. Ουζουνίδου¹, Σ. Παπαδοπούλου^{1,4}, Σ. Βουτετάκης¹ και Γ.Ε. Μαρνέλλος^{1,2,3}

¹Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (Ε.Κ.Ε.Τ.Α.), Ινστιτούτο Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (Ι.Δ.Ε.Π.), Τ.Θ. 60361, 57001 Θέρμη, Θεσσαλονίκη

²Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, ΤΘ, 50100, Κοζάνη

³Σχολή Επιστημών & Τεχνολογίας, Διεθνές Πανεπιστήμιο της Ελλάδος, ΤΘ 57001, Θεσσαλονίκη

⁴Τμήμα Μηχανικών Αυτοματισμού, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης (Α.Τ.Ε.Ι.Θ.), Τ.Θ. 141, 57400, Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα από τα πλέον σημαντικά προβλήματα που έχουν προκύψει στη Μαύρη Θάλασσα, αποτελεί η συνεχής αύξηση της συγκέντρωσης του H₂S, με δυσάρεστες επιπτώσεις τόσο στο σύνολο του θαλάσσιου και περιβάλλοντος οικοσυστήματος, όσο και στην υγεία των κατοίκων και εν τέλει στην οικονομία, των παράκτιων περιοχών. Με στόχο τη μείωση του περιεχόμενου του H₂S στα ύδατα της Μαύρης Θάλασσας και την αποφυγή περαιτέρω περιβαλλοντικών επιπτώσεων, η παρούσα εργασία εξετάζει διεξοδικά την αξιοποίηση της τεχνολογίας των αντιδραστήρων μεμβρανών στερεού ηλεκτρολύτη αγωγών πρωτονίων ως ηλεκτρολυτικά κελιά για την ηλεκτρολυτική μετατροπή μίγματος H₂S/H₂O προερχόμενου από τη Μαύρη Θάλασσα προς υδρογόνο, ηλεκτρική ενέργεια και H₂SO₄ σε διεργασίες μεγάλης κλίμακας

Με βάση την τρέχουσα τεχνογνωσία και με στόχο την παραγωγή H₂ ισοδύναμης δυναμικότητας ίσης προς 600kW ηλεκτρικής ισχύος, αναπτύσσονται δύο διαγράμματα ροής τα οποία διαφοροποιούνται ως προς τη μεθοδολογία παραγωγής H₂SO₄ και περιλαμβάνουν τέσσερα διαφορετικά στάδια: α) άντληση υδάτων από κατάλληλο βάθος της Μαύρης Θάλασσας όπου η συγκέντρωση του H₂S είναι περίπου ίση με 14ppm, β) προετοιμασία και εμπλουτισμός του μίγματος τροφοδοσίας προς τουλάχιστον 1% κατ' όγκο H₂S/H₂O, γ) τροφοδοσία του αερίου πλέον μίγματος H₂S/H₂O σε αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων προς παραγωγή H₂ και θειούχων ενώσεων ως παραπροϊόντα και δ) διαχωρισμός των προϊόντων και αξιοποίηση των θειούχων ενώσεων για την παραγωγή H₂SO₄ υψηλής καθαρότητας.

Ειδικότερα απαιτείται αρχικά άντληση θαλασσινών υδάτων 13,000 t/hr από βάθος 1000 m, για τον εμπλουτισμό του μίγματος H₂S/H₂O σε συγκεντρώσεις 1% κατ' όγκο μέσω συνεχούς θέρμανσης και επίτευξης συνθηκών ισορροπίας υγρού-αερίου. Αφού οδηγηθεί η πλεονάζουσα ποσότητα θαλασσινού νερού στη Μαύρη Θάλασσα εκ νέου (προστασία βιολογικού συστήματος), το μίγμα τροφοδοσίας H₂S/H₂O θερμαίνεται στους 700 °C και εισάγεται στο ηλεκτρολυτικό κελί αγωγών πρωτονίων μαζί με αδρανές αέριο προσομοιώνοντας πραγματική σύσταση H₂O/N₂/H₂S: 90/9/1. Εκεί, λαμβάνει χώρα η ηλεκτρολυτική διάσπαση του H₂S και μέρους του νερού προς H₂ και SO_x. Το παραγόμενο υδρογόνο είτε οδηγείται προς

αποθήκευση (~32kg/hr) είτε προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αξιοποιώντας πλήρως την ευελιξία της διάταξης να λειτουργεί τόσο ως ηλεκτρολυτικό όσο και ως γαλβανικό κελί (αναγεννούμενες κυψέλες καυσίμου). Η αξιοποίηση των παραπροϊόντων SO_x πραγματοποιείται με δύο διαφορετικούς τρόπους που αποτελούν και αντικείμενο σύγκρισης της μελέτης. Στην πρώτη περίπτωση οξειδώνεται το SO₂ προς SO₃ και εν συνεχεία εισέρχεται σε στήλη απορρόφησης με πυκνό διάλυμα H₂SO₄, ενώ στην δεύτερη περίπτωση αξιοποιείται υδατικό διάλυμα I₂ προς HI και H₂SO₄ σε αντιδραστήρα και εν συνεχεία σε στήλη βαρυτικού διαχωρισμού (προσομοίωση κύκλου S-I₂).

Η διάρθρωση της παρούσης μελέτης στην επίτευξη των στόχων της περιλαμβάνει συγκεντρωτικά: α) την προσομοίωση των δύο διαγραμμάτων ροής σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, β) τη συγκριτική ανάλυση των ισοζυγίων μάζας & ενέργειας που καταδεικνύουν μέρος των πλεονεκτημάτων των δύο σχεδιαστικών επιλογών και με βάση την κατά το δυνατόν μικρότερη πολυπλοκότητα τους, γ) το σχεδιασμό των επιμέρους υποσυστημάτων και δ) την οικονομική ανάλυση που θα καθορίσει τη βέλτιστη σχεδιαστική επιλογή με βάση συγκεκριμένους οικονομικούς δείκτες. Παράλληλα, η παρούσα μελέτη προχωρά στο σχεδιασμό ενός αυτόνομου συστήματος συνδυασμένης αξιοποίησης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την πλήρη κάλυψη των ιδιαίτερα υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων της προτεινόμενης διεργασίας που συνοψίζονται στην άντληση των τεραστίων ποσοτήτων θαλασσινού νερού. Στο σχεδιασμό λαμβάνονται υπόψη τα μετεωρολογικά χαρακτηριστικά της Μαύρης Θάλασσας και των παράκτιων περιοχών, τα οικονομικά δεδομένα της αγοράς σχετικά με τις εφαρμοσμένες τεχνολογίες (φωτοβολταϊκά, ανεμογεννήτριες, συσσωρευτές κτλ) και προτείνεται η βέλτιστη λύση που αντιστοιχεί σε χαμηλή επένδυση κεφαλαίου, χαμηλά λειτουργικά κόστη, 100% αυτόνομη λειτουργία και μειωμένο ανθρακικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος “Black-Sea ERA.NET (FP-7)” της Ευρωπαϊκής Ένωσης και χρηματοδοτείται από την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας-ΓΓΕΤ (11BS_10_28).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ipsakis D, Kraia Tz., Marnellos G.E., Ouzounidou M., Voutetakis S., Dittmeyer R., Dubbe A., Haas-Santo K, Konsolakis M., Figen H.E., Guldal N.O., Baykara S.Z., An electrocatalytic membrane-assisted process for hydrogen production from H₂S in Black Sea: Preliminary results, *International Journal of Hydrogen Energy* (article in press, 2015)
2. Κράια Τζ., Κονσολάκης Μ., Ουζουνίδου Μ., Σταθόπουλος Β., Χατζογιαννάκη Μ. και Μαρνέλλος Γ.Ε., Καταλυτική διάσπαση H₂S προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης. Πρακτικά 13^{ου} Πανελληνίου Συμποσίου Κατάλυσης, Παλαιός Άγιος Αθανάσιος, Πέλλα, 16-18 Οκτωβρίου, (2014).
3. Baykara SZ, Figen EH, Kale A, Veziroglu TN., Hydrogen from hydrogen sulphide in the Black Sea. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32:1246e50.