

**XXXII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia
Veszprém, 2015. április 9–11.**

Karbonátor dinamikus viselkedésének tanulmányozása a Ca-looping eljárásban

Szerző:

Simon Ábel

Babeş–Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,
vegyészmérnöki szak, alapképzés, IV. év

Témavezető:

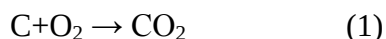
dr. Cormoş Ana-Maria egyetemi adjunktus,

Babeş–Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,
Vegyészmérnöki tanszék

1. Bevezető

Az energiaszükséglet biztosítása, legyen az elektromos áram vagy akár hőmennyiség, az eliparosodott társadalmak egyik alappillére, amely szükséges egy megfelelő életszínvonal fenntartásához. A népesség növekedtével ez az energiaszükséglet egyre nő, amelyet fosszilis üzemanyagok (földgáz, lignit, stb.) elégetésével elégítünk ki. Sajnos mai napig energiaforrásunk 80%-át a fosszilis üzemanyagok teszik ki, amelyek elégetése során nagy mennyiségű CO₂ gázt juttatunk az atmoszférába. A CO₂ kibocsátás kb. 20-22 milliárd tonna évente, mintegy 50-szer annyi tömegében, mint a többi gáznemű levegőszennyező együttesen.

A szén-dioxid légköri nyomáson légnemű, gáz halmazállapotú vegyület. A tiszta levegőben nyomokban fordul elő (0,039 V/V%). Az üvegházhatású gáz kibocsátása az évek során radikálisan nőtt és a mai napig se állt le ez a növekedő tendencia. A szén-dioxid számos forrásból eredeztethető. Elsősorban minden szerves széntartalmú anyag teljes égésének elengedhetetlen terméke, ugyanakkor az állati és emberi szervezetek légzése során is felszabadul.



A lenti kördiagram (1. ábra) jól szemlélteti, hogy mely szektorok járulnak hozzá leginkább a CO₂ kibocsátáshoz. Jól látható, hogy az energia és a ipari szektor termeli a legnagyobb mennyiségben az üvegházhatású gázt. A szénelnyelő és tároló technológiák ezen szektorok CO₂ emissziójának csökkentését célozzák meg, ezért megértésük, tanulmányozásuk és alkalmazásuk igen fontos jelentőséggel bír a fenntarthatóság szempontjából.



1. ábra: CO₂ kibocsátás forrásai [1]

A légkör szén-dioxid koncentrációjának növekedése az elmúlt évtizedekben egyre gyorsabb változást mutat: az elmúlt húsz évben ugyanannyit emelkedett, mint az ezt megelőző 100 évben összesen (2. ábra) (jelenleg 0,45% a növekedés üteme évente). A CO₂-emisszió csökkentésére napjainkban egyre több lehetőség áll rendelkezésre (pl. föld alatti tárolás, hidrogén tartalmú tüzelőanyagok, megújuló energiahordozók stb.), viszont globálisan nem érhetünk el csökkenést mivel a fejlődő országok piacára nem jutnak el ezek a technológiák. [2]



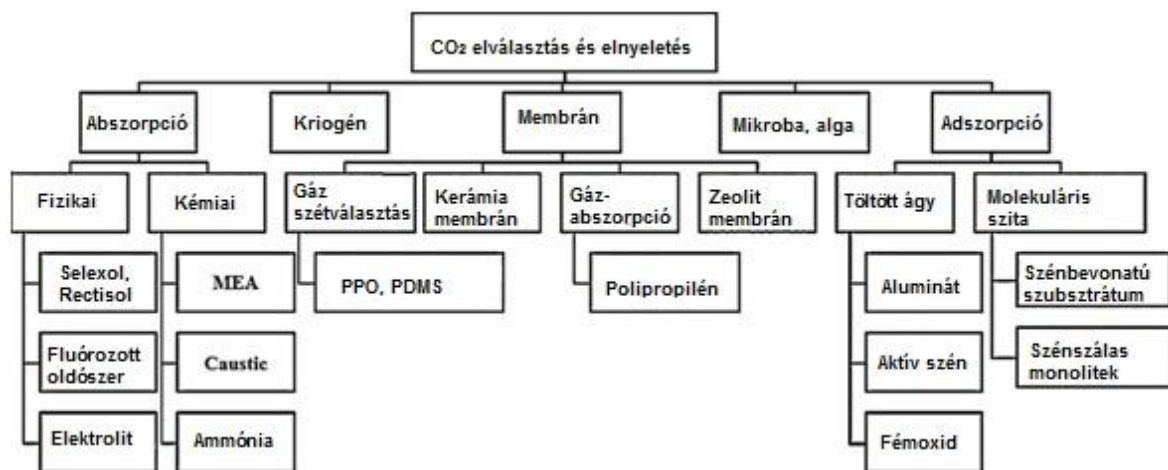
2. ábra: Kibocsátott CO₂ mennyisége a 20. században [3]

Ebben a dolgozatban egy olyan technológiát fogok ismertetni, amelynek célja a fosszilis tüzelőanyagok erőművekben való elégetése során felszabaduló füstgáz CO₂ tartalmának csökkentése és minél kevesebb üvegházhatású gáz atmoszférába juttatása. Az utóbbi években tudományos kutatások és ismeretek kimutatták a klíma változásának gyorsulását megerősítve, hogy a globális felmelegedés egyik forrását képezi a fosszilis tüzelőanyagok elégetésből származó CO₂. A CO₂ inert gáz lévén nem okoz balesetveszélyt vagy közvetlenül nem kívánt elváltozásokat a föld felszínén vagy az atmoszférában. A problémát az jelenti, hogy üvegházhatású gáz lévén elnyeli a Föld felszíne által sugárzott hőt, amely normális esetben elhagyná az atmoszférát.

2. Szénelnyelő és tároló technológiák

A szénelnyelő és tároló (CCS – carbon capture and storage) technológiák új CO₂ csökkentő eljárások, amelyek az intenzív energiafelhasználással/ termeléssel bíró részleget célozzák meg (pl. hőerőművek, stb). Szénelnyeletést leghatásosabban a forrásnál végezhetünk, ugyanis a CO₂ koncentráció gyorsan lecsökken, ahogy elmozdul a forrástól. Ezen okok miatt a technológiát rögtön a forrásnál kell használnunk, ahol

megfelelő a szén-dioxid koncentráció a közvetlen megkötéshez. Ami a megkötött CO₂ tárolását illeti, a legmegvalósíthatóbbnak a geológiai tárolás minősül. Felmérések születtek ezzel kapcsolatban és érdekességként említhető, hogy Amerika 900 évre elegendő geológiai tároló hellyel rendelkezik a saját CO₂ emissziójához mérten. Ugyanakkor ötletek születtek az ásványokban történő (pl. CaCO₃) vagy a mélyóceáni tárolásról is. Az utóbbit elvetették, mivel az óceánok elsavanyításához vezetne, amely szintén kedvezőtlenül hat a CO₂ oldhatóságára a vízben.



4. ábra: Lehetséges technológiák CO₂ elválasztásra füstgázból [3]

A 4. ábra sematikus bemutatja a CO₂ elválasztására használatos módszereket és technológiákat. Abszorpcióval történő elválasztása a CO₂-nak egy adott gázkeverékből egy rég ismert technológia, amely ma is igen használatos a kőolaj- és vegyiparban. Az abszorpció két féle lehet: fizikai illetve kémiai. A fizikai abszorpció erősen függ a körülményektől, tehát alacsony hőmérsékleten és magas nyomáson tudok megfelelő hatékonysággal CO₂-t elnyeletnem egy adott abszorberben, amellyel nem lép kémiai reakcióba. A kémiai abszorpció egy reakciót feltételez és a hatékonysága jelentősen függ az abszorber kémhatásától. Ilyen esetben leginkább lúgos kémhatású abszorbereket használunk, amelyek hatása a környezetre minél kisebb legyen (pl. monoetanolamin, Selexol, Rectisol, fluorozott oldószer). Legújabb kutatások szerint bizonyos ionos folyadékok (pl. imidazolium, piridinium, hexafluorofoszfát, tetrafluoroborát-ion alapú ionos folyadékok) jó potenciállal rendelkeznek mint abszorberek, mivel környezetvédelmi szempontból igen kedvezőek.

A kriogén desztilláció alapelvét képezi a hűtésen és kondenzáción alapuló elválasztásnak, de a CO₂ esetében ez a technológia csupán elméletben létezik, ugyanis jelentős energiaszükséglettel járna. Membrán-alapú elválasztás a fizikai illetve kémiai

kölcsönhatásokon alapszik a membrán anyaga és a gáz között, viszont drágaságuk miatt nem költséghatékony a technológia.

Adszorpción alapuló elválasztás a megfelelő adszorber kiválasztásával és azok skálájának szélesítésével optimalizálható és javítható. A hagyományos adszorberek közé tartozik az aktív szén, szilikagél, ioncserélő gyanták, zeolitok, szilikátok, fém-oxidok és aktív alumínium. [3]

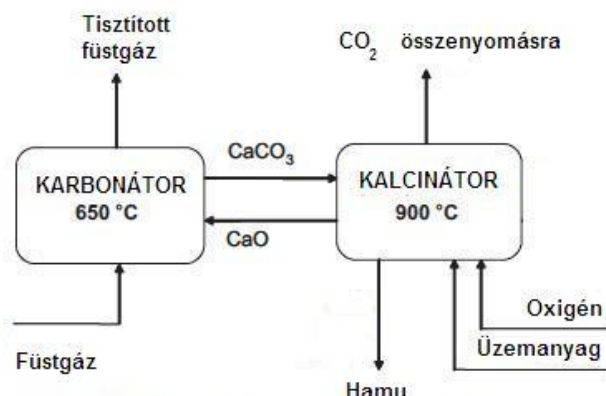
Egy alternatív módszer, amely még fejlesztés alatt van és igen ígéretes az a kémiai ciklusos égetés (chemical looping combustion - CLC). Ez a módszer szilárd fém-oxidot feltételez (pl. CaO), mint oxigén hordozó. A fém-oxid kémiai reakció által köti meg a gázkomponenst egy fluidizált ágyban. Majd a szilárd fém szemcséket egy másik fluidizációs ágyba vezetve levegő jelenlétében termikus úton bontjuk ezzel regenerálva a szorbensünket. A ciklusos-Ca eljárás is ebbe a kategóriába tartozik.

2.1. Ca-looping: Előnyei és hátrányai

A CCS (carbon capture and storage) technológia a jelen gazdasági helyzetben költségesnek számít, tehát alkalmazásuk az elektromos áram drágulásához vezet. A tiszta CO_2 piaci ára, a technológiai fejlődés és a politikai korlátozások fogják megszabni, hogy mely CCS technológia fog teret hódítani a jövőben.

Akalcium alapú vegyületek CO_2 akceptorként való felhasználását először 1933-ban szabadalmaztatták, majd ezek alkalmazását útóégetőkben Shimizu javasolta 1999-ben[4]. Ebben a javasolt technológiában a fosszilis üzemanyag elégetéséből felszabadult CO_2 -ta füstgázból égetett mészh segítségével kötünk meg. A nagy füstgáz áramnak köszönhetően két folytonos keringetésű fluidizált ágy reaktorból áll: karbonátor és egy kalcinátor/ regenerátor. A folyamat során a felszabaduló füstgázt a karbonátorba vezetjük, ahol $600\text{--}700^\circ\text{C}$ hőmérsékleten és atmoszferikus nyomáson a szén-dioxidot oltott mésszel megkötjük kalcium-karbonátot eredményezve. A szilárd fázist (CaO és CaCO_3) porleválasztó ciklonnal elválasztjuk a CO_2 -tól megtisztított füstgáztól, majd hűtés után az atmoszférába eresztjük. A karbonátorból a szilárd fázist átvezetjük a kalcinátorba, ahol termikus úton (900°C) bontjuk a karbonátot regenerálva a szorbensünket majd visszavezetve azt egy újabb szorpciós ciklusra. A kalcinátorban felszabaduló CO_2 -ban gazdag gázt hűtjük, összenyomjuk és a végső tisztítás után tároljuk. Az erőművek által termelt nagy füstgázáram hatásos elszéntelenítése végett megfelelő tartózkodási időt és nagy gáz-szilárd érintkezési felületet kell biztosítanunk. Noha, a fő kihívást a berendezés megtervezése és annak minimális költségekkel járó

működtetése jelenti számítógépes modellekkel elméleti képet kaphatunk a folyamatról ez által a rendszer válaszait előreláthatóvá tehetjük költséges kísérletek nélkül.



5. ábra:Ca-looping eljárás sémája [5]

A Ca-looping eljárás minden kétséget kizáróan alkalmazható az aminos technológiával szemben, ha megfelelő mészkő lelőhelyek illetve cement gyárak találhatóak az erőmű közelében. A Ca-looping eljárás számos előnnyel rendelkezik a többi szénelnyelő módszerrel szemben. Az egyik előnye, hogy jól ismert technológiára alapul (folytonos keringetésű fluidizált ágy reaktor), tehát mint prototípus technológia ipari alkalmazására átvitelét felgyorsítja.

Egy másik előnye a Ca-looping eljárásnak, hogy nyersanyagként egy olcsó és világszerte nagy mennyiségben jelenlévő mészkövet használja, ugyanakkor párhuzamosan jó hatásfokkal (95% felett) SO_2 megkötésre is alkalmazható. Az elhasznált szorbenst számos ipari területen lehet tovább hasznosítani, tehát tovább felhasználható melléktermékem van.

Hátrányai is vannak ennek az eljárásnak. Igaz, hogy egy meglévő erőműhöz hozzácsatolható ez a technológia, de viszont költséges a megépítése és egy másodlagos gőz-ciklust is feltételez, mivel nagy hőmennyiségek vonódnak el illetve használódnak el a technológia során. Tehát továbbra is számos kérdés van azzal kapcsolatban, hogy miként oldható meg a szilárd fázis cirkulációjának irányítása illetve a megfelelő termikus tervezés is szükséges. [6]

Az alábbi táblázatban láthatjuk egy szénelnyelő technológia nélküli hőerőmű esetében az energiafogyasztást illetve, hogy mennyi nettó energiát termel a fogyasztóknak. A táblázat tartalmazza az elektromos áram árát is és az elkerült CO_2 kibocsátás által megspórolt összeget is. Ezen erőmű összehasonlításra kerül egy

monoetanolaminos kémiai abszorpciós eljárással illetve egy fém-oxiddal (mint például a Ca-looping) történő CO₂ megkötésén alapuló technológiával ellátott erőművel. A CLC esetében 85%-os hatásfokkal számoltak, illetve a MEA esetében olyan regenerált abszorberrel dolgozunk, amely 0 mol CO₂/mol MEA koncentrációjú. [7]

A táblázatból látszik, hogy a szénelnyelő technológiák jelentős energiafelhasználással bírnak, ezért az erőmű a megtermelt elektromos energia egy részét, a CLC esetében 5,5% -át, ezek üzemeltetésére fordítja, tehát az energiaveszteség is jelentősebb. Mivel ugyanannyi nyersanyag (koks, földgáz, lignit, stb.) felhasználásával kevesebb elektromos áramot termelnek, ezért ennek ára növekedni fog (jelen esetekben kb. 20 %-al). Fontos megjegyeznünk viszont, hogy környezeti hatás szempontjából igen kedvezőek a fém-oxiddal történő szén-dioxid megkötése. Ugyanakkor jelentős költségektől szabadulhatunk meg a CO₂ megkötése révén (itt a monoetanolaminos eljárás a kedvezőbb, mert jobb a hatásfok). Például egy 1000 MW teljesítményű erőmű CO₂ kibocsátása gázzal tüzelés esetén 2.5 Mt/év míg koksszal tüzelés esetén 5.4 Mt/év.

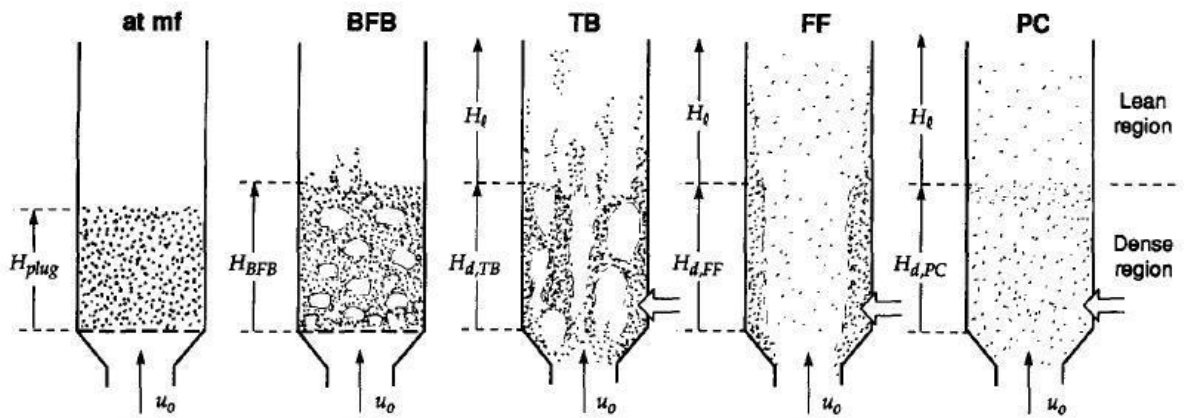
	Mértékegység	CCS nélkül	CLC 85%	MEA
Energiahatékonyság	%	56.3	53.2	48.2
Termeltenergia	MW	411.4	388.7	352.1
Energiafelhasználás	MW	305.2	319	350.6
Energiaveszteség	MW	14	22.9	27.4
Elektromosáramára	€/MWh	73.9	91.3	95.5
Környezetiimpakt	mPts/kWh	31.9	25.8	31.2
Elkerült CO₂ára	€/t	0	61.6	78.3

3. Folytonos keringetésű fluidizált ágy (Circulating fluidized bed – CFB)

A karbonátor és a regenerátor között a szilárd fázis cirkulációját biztosítanunk kell. Ehhez először is nem álló réteget használunk, hanem egy állandó mozgásban lévő, kihordási sebesség fölött üzemeltetett fluidizált ágyat. A Ca-looping eljárásban folytonos keringetésű fluidizált ágy reaktorokat alkalmazunk, amelyek nagy gázsebességen (kihordási sebesség felett) üzemelnek és kis szemcsék (<500 µm) alkotta fluidizált réteget tartalmaznak. A távozó gázt természetesen porleválasztó ciklonok segítségével tisztítjuk, majd ki/továbbvezetjük.

A fluidizáció mint vegyipari alaplévelet számos területen jelentős felhasználással bír (keverés, szárítás, hőcsere stb.). A fluidizációs oszlopban figyelve a

szemcseeloszlást a sebesség növelésével, több fluidizációs tartományt különíthetünk el. A fluidizációs minimumon üzemeltetett oszlopban a szemcsék fellazulását, vibrálását figyelhetjük meg, majd nagyobb gázsebességnél a buborékoló tartományba lépünk, ahol a fluidizált ágyunk úgymond forrásba lép. A turbulens és gyors illetve a pneumatikus tartományban kihordási gázsebesség felett üzemel az oszlopunk, tehát a szemcséink kihordásra kerülnek. A turbulens és gyors tartományban megfigyelhető, hogy egy szemmel látható sűrűbb alsó zóna és egy felső ritkább zóna különíthető el. alsó, sűrűbb zónában a szilárd fázis térfogataránya állandónak tekinthető gyors, turbulens és pneumatikus fluidizációs tartományban.[8] A gyors tartományban emellett a szemcsék a fal mellett egy folytonos réteget képeznek az alsó sűrűbb zónában. A pneumatikus tartományban a szemcsék homogén eloszlásban vannak az oszlopban, elméletileg nem különíthetünk el sűrűbb, ritkább vagy fal melletti zónákat.



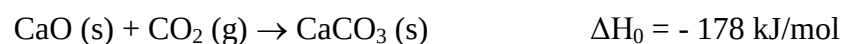
6. ábra: Szemcseeloszlás különböző tartományban fluidizált ágyak esetében [8]

A felső ritkább zónában (TB,FF) a szilárd fázis térfogataránya exponenciálisan csökken a magassággal a következő képlet értelmében: [8]

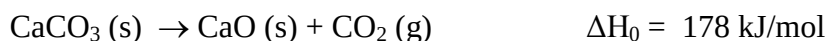
$$\varepsilon_{sl} = \varepsilon_s^* + (\varepsilon_{sd}^* - \varepsilon_s^*) e^{-az}$$

4. A folyamat kinetikája

A Ca-looping a kalcium-karbonát képződésén (karbonátor) és annak termikus bontásán alapul (kalcinátor). A karbonátorban míg egy exoterm reakció megy végbe, addig a kalcinátorban a mész termikus bontása hőt igényel, tehát endoterm.



A reakció a kalcinátorban az ellentétes irányba megy végbe:



Az irodalomban gyakran elméleti egyensúlyi (theoretically equilibrium) reakciónak is nevezik mivel a hőmérséklet növekedése inkább kedvez a termikus bontásnak, míg kisebb hőmérsékleten inkább a CO₂ megkötésének. Ezzel magyarázható a két fluidizált ágy közti jelentős hőmérséklet különbség. Arrhenius egyenletének értelmében a hőmérséklet növekedés kedvez a reakciósebességnek a sebességi állandón keresztül. Ebben az esetben viszont 650°C-ig a CaO karbonálása megy végbe, viszont ennél nagyobb hőmérséklet esetében mindkét reakció végbemegy párhuzamosan. A kalcinátor hőmérsékletén (>900 °C) kizárólag a termikus bontása megy végbe a kalcium-karbonátnak. Tehát a karbonátor és a kalcinátor üzemelési hőmérsékletét a reakció egyensúly és a reakció kinetika ismeretében kell megválasztanunk.

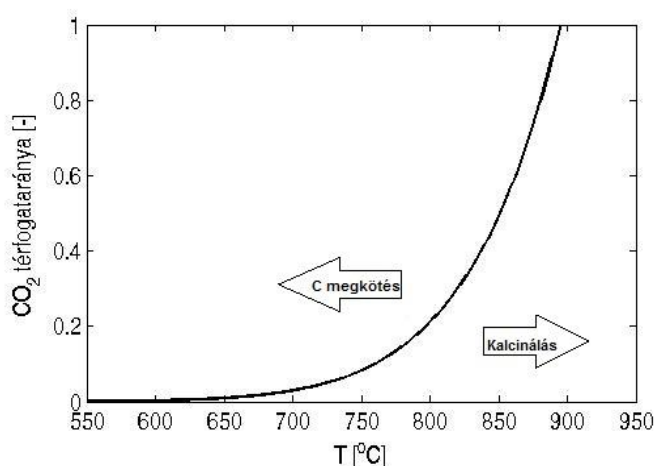
Ezt az egyensúlyt a legjobban az alábbi összefüggés írja le a CO₂ koncentrációjára vonatkozólag a hőmérséklet függvényében, amelyet Silcox fogalmazott meg 1989-ben [9].

CO₂ egyensúlyi parciális nyomásában kifejezve:

$$\frac{p_{\text{CO}_2\text{eq}}}{p_\infty} = 4.137 \times 10^7 e^{\frac{-20747}{T}} [\text{Pa/Pa}]$$

CO₂ egyensúlyi koncentrációjában kifejezve:

$$C_{\text{CO}_2\text{eq}} = 4.192 \frac{10^{12}}{RT} e^{\frac{-20474}{T}} [\text{mol/m}^3]$$



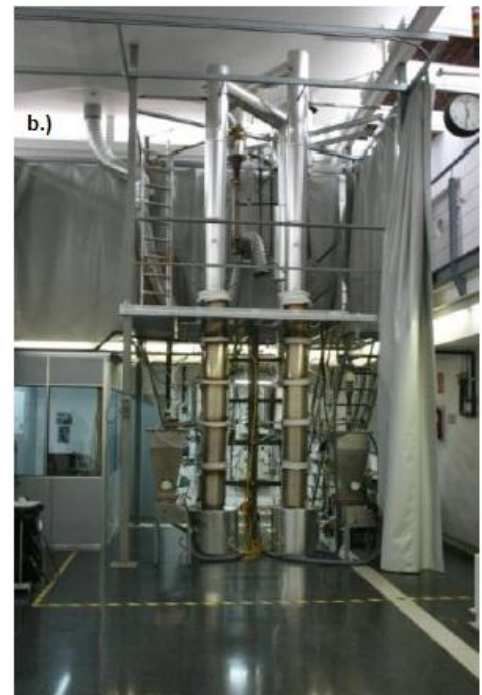
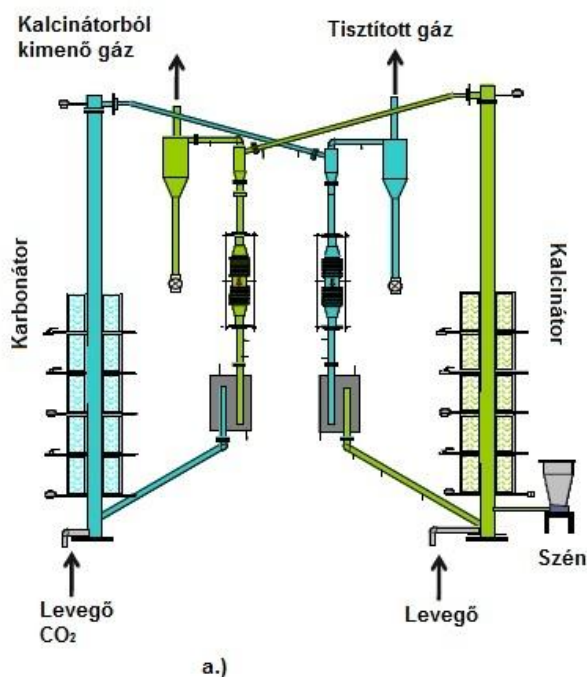
7. ábra: CO₂ egyensúlyi térfogataránya a hőmérséklet függvényében

5. Célkitűzések

A kutatásom célja, hogy egy olyan matematikai modellel írjam le az egész folyamatot (karbonátor, regenerátor és összekötő elemek), amely segítséget nyújthat ezen technológia ipari megvalósításához, megtervezéséhez és optimális üzemelési paramétereinek meghatározásához. Terveink között szerepel főként dinamikus modelljeim validálása egy saját berendezésen történt mérésekkel.

6. INCAR-CSIC pilot méretű berendezés

A matematikai modell felírása egy Spanyolországban (Oviedo, Instituti Nacional del Carbón), megépített pilot méretű (INCAR-CSIC) berendezésre történt. A modell validálása szintén ezen a készüléken elvégzett publikált mérésekkel történt szigorúan betartva a mérési körülményeket a reprodukálhatóság végett. A berendezés két folyamatos keringetésű fluidizált ágy reaktorból áll, amelyek egymással sorban kapcsolva találhatóak. A töltet fluidizációja mindkét reaktor esetében alulról történik. A kalcinátor esetében szént is adnak a szemcsékhez, mivel itt nagyobb hőmérsékletre van szükség a karbonát termikus bontása végett. A CO_2 tartalmat a oszlopok be illetve kimeneténél mérik, míg a hőmérséklet a magasságmentén követhető több mérési pontban is ellenálláshőmérőkkel. A füstgáz szintetikususan előállított, tehát levegő és CO_2 keveréke meghatározott koncentrációban (11.4%).



8. ábra: INCAR-CSIC berendezés vázlata (a), valóságban (b)

A berendezés üzemelési paramétereit az alábbi táblázatban összegeztem:

<i>Paraméter</i>	<i>Jelölés</i>	<i>Mértékegység</i>	<i>Karbonátor</i>	<i>Kalcinátor</i>
Reaktor típus	-	-	CFB	CFB
Átmérő	D	m	0.1	0.1
Magasság	H	m	6.5	6
Szemcseátmérő	d_p	μm	130/180	130/180
Fluidizációs sebesség	u_0	m/s	1.1-3	1.1-3
Szemcsesűrűség	ρ_s	kg/m^3	1800	1800
Hőmérséklet	T	$^{\circ}\text{C}$	650	900
Bemenő CO₂ konc.	-	V/V%	3-25	0
Fluidizációs tartomány	-	-	Turbulens	Turbulens

8.Karbonátor anyagmérlege

A karbonátorban történik a CO₂ megkötése CaO segítségével, tehát ez képezi a technológia alapját. Az anyagmérleg felírása a csőreaktorokhoz hasonlóan történt, felosztva a reaktort több apróbb szegmensre, amelyekben dűgőszerű áramlást feltételeztünk. Ennek értelmében hosszirányban nincs keveredés, azaz minden fluidumelem tartózkodási ideje azonos a készülékben. Mivel a koncentráció a cső hossza mentén folytonos függvény szerint változik, ezért a komponensmérleget egy elemi dV térfogatra írjuk fel.

Mivel a reaktorban a CaO található fölöslegben, ezért a limitáló komponensem a CO₂ lesz, amely adott kiinduló koncentrációval rendelkezik (fűtőgáz CO₂ tartalma). A komponensmérleget felírva a CO₂ koncentráció esetére a következőképpen alakul:

$$\frac{d(C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2,eq})}{dt} = -v_G \frac{d(C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2,eq})}{dz} - \frac{\xi V_s}{V_G} k_{carb} (C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2,eq})$$

A felírt matematikai modell figyelembe veszi az CO₂ egyensúlyi koncentrációját, amely jellemzi ezt az "egyensúlyi" reakciót. A hidrodinamikát a V_s/V_g arány által veszem figyelembe, amely kifejezi a szilárd illetve gáz fázis hányad részét teszi ki az adott szegmensnek. Az alsó, szemcsékben sűrűbb zóna magassága mentén ez az arány állandó, majd exponenciálisan csökkeni kezd (V_s csökken, V_G nő). A ξ egy faktor, amelyen keresztül figyelembe vesszük a szorben szénelnyelő kapacitását a ciklusok (N) számával. Meghatározás szerint egy ciklus alatt azt értjük, mikor egy szemcse átesik egy karbonáción és egy kalcináción majd visszakerül a karbonátorba egy

újabb szorpciós ciklusra. Ezen szemcsék szénelnyelő kapacitása jelentősen leromlik, ezért a ciklusszám növekedtével ξ faktor értéke csökken.

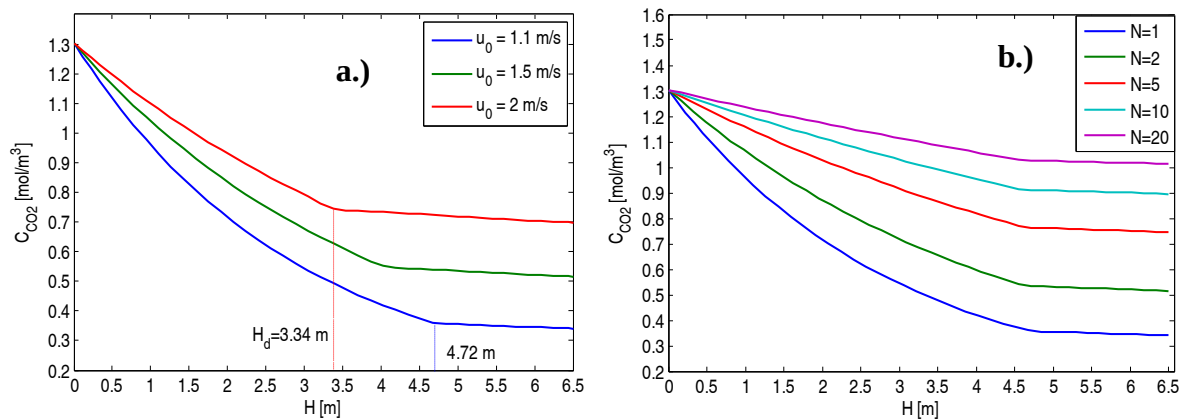
A többi komponensre is hasonlóan felírva a differenciálegyenleteket, általános formában:

$$\frac{d(Q_j x_i)}{dt} = -v_j \frac{d(Q_j x_i)}{dz} \pm S_{carb} M_i \quad S_{carb} = \frac{\xi V_S k_{carb} Q_G (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})}{1000 V_G \rho_G}$$

Teljes anyagmérleg a szilárd és gáz fázis tömegáramára vonatkozólag:

$$\frac{dQ_S}{dt} = -v_S \frac{dQ_S}{dz} + S_{carb} M_{CO_2} \quad \frac{dQ_G}{dt} = -v_G \frac{dQ_G}{dz} - S_{carb} M_{CO_2}$$

Megoldva a fenti egyenletet stacionárius formában (időbeli deriváltat zérónak tekintjük) tanulmányoztam a gázsebesség illetve ciklusszám hatását a szénelnyelés hatásfokára. A stacionárius megoldás során természetesen folyamatosan iterációval a MATLAB számolta újra a változó paramétereket: gázsűrűség (csökken mivel a legnehezebb komponens a CO_2 koncentrációja csökken), gáz tömegáram (csökken szintén a CO_2 tömege miatt). A gáz illetve szilárd fázis sebességét állandónak tekintettük az oszlop mentén, noha lokálisan alakulhatnak ki a rendezetlen szemcseeloszlás miatt nagyobb sebességű pontok, de ezektől eltekintettünk, mivel ez komplexebb hidrodinamikai modellt igényelne.



9. ábra: CO_2 koncentráció profil változó a.) gázsebesség és b.) szorpciós ciklusszám mellett

Megfigyelhető, hogy a gázsebesség növekedtével csökken a szénelnyelő kapacitás, ez magyarázható a gáz tartózkodási idejének rövidülésével, amely jelentősen

befolyásolja a reakció végbemenetelének mértékét. A szorpciós ciklusszám változását a legkisebb gázsebesség mellett vizsgáltam és azt tapasztaltam, hogy már a másodsorra visszaforgatott szemcsék szénelnyelő kapacitása jelentősen romlik. Ezen degradáció miatt feltétlenül szükséges új, friss szorbens bevezetése minden ciklus után bizonyos százalékban az állandó szénelnyelő kapacitás fenntartása végett.

Az anyagmérleg megoldása a MATLAB csomagban beépített ode45 numerikus megoldóparanccsal történt, amely a differenciálegyenletek numerikus analízisének széles körben alkalmazott és ismert közelítő eljárásán alapuló Runge-Kutta módszert alkalmazza. Az alkalmazhatósághoz szükséges a bemenő (kezdeti) értékek és a deriválási tartomány (mi esetűben a teljes magasság) megadása.

9. Karbonátor hőmérlege

A hőmérleg felírása egy folyamatos keringetésű fluidizált ágy reaktorra történt. A modell felírása során figyelembe vettem a szilárd illetve gáz fázis közti konvektív hőátadást, illetve a fluidizált ágy és fal közti hőfluxusoka. Modell stacionárius (időbeli derivált zérus) futtatása mellett azt tapasztaltam, hogy maximálisan 35 °C hőmérséklet változás történik, ezért ezen tartományban elhanyagolhatónak tekintettem a szilárd fázis fajhőjének, szilárd komponensek entalpiájának és termikus vezetésének változását.

A hőmérleg egyenlete a két fázis esetében:

$$\begin{aligned}\frac{dT_G}{dt} &= -v_G \frac{dT_G}{dz} + \frac{v_G(-H_{SG} - H_{PG})}{Q_G c_{pG}} \\ \frac{dT_S}{dt} &= -v_S \frac{dT_S}{dz} + \frac{v_S(H_{SG} - H_{PS} - H_{R_{carb}})}{Q_S c_{pS}}\end{aligned}$$

A reakció által termelt hő kifejezése a hőmérlegben:

$$H_{R_{carb}} = \frac{S_{carb} \Delta H_{carb}}{v_G} \quad [\text{kcal/hm}]$$

A gáz és szilárd fázis közti hőátadás kifejezése:

$$H_{SG} = k_{SG} A_{SG} (T_S - T_G) \quad [\text{kcal/hm}]$$

A hőátadási együtthatót a következő empirikus összefüggéssel határoztam meg [10]:

$$k_{SG} = k'_T / \bar{a} = 8.12 \text{ W/m}^2\text{K} = 6.97 \text{ kcal/hm}^2\text{K} \quad a = 6/d_p = 38709 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$k_T' = 75,4 \cdot \frac{v_g^{0,7} \cdot T_G^{0,3}}{d_p^{0,9}} \cdot 10^{1,68\varepsilon - 3,56\varepsilon^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{B_i}{9}} = 314295.3 \text{ W/m}^3\text{K}$$

$$B_{CaO} = \frac{R^2 \alpha}{\lambda_{CaO}} = \frac{d_p^2 \cdot 75,4 \cdot \frac{v_G^{0,7} \cdot T^{0,37}}{d_p^{0,9}} \cdot 10^{1,68\varepsilon - 3,56\varepsilon^2}}{4 \lambda_{CaO}} = 0.0041$$

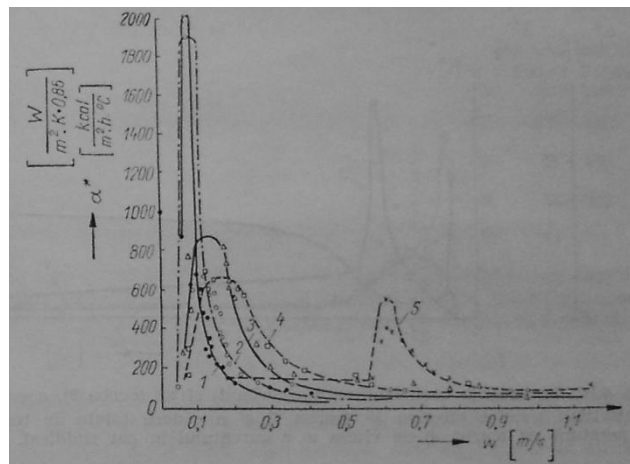
A fal és fluidizált ágy közti hőátadás kifejezése:

$$H_{pj} = k_{pj} \Pi D \varepsilon_j (T_j - T_p) = k_{pj} L_j (T_j - T_p)$$

A szilárd illetve gáz fázis és fal közti hőátadási együtthatókat illesztéssel határoztam meg. Az illesztést úgy végeztem, hogy a mérési adatok és a számított értékek között az eltérés négyzete minimális legyen.

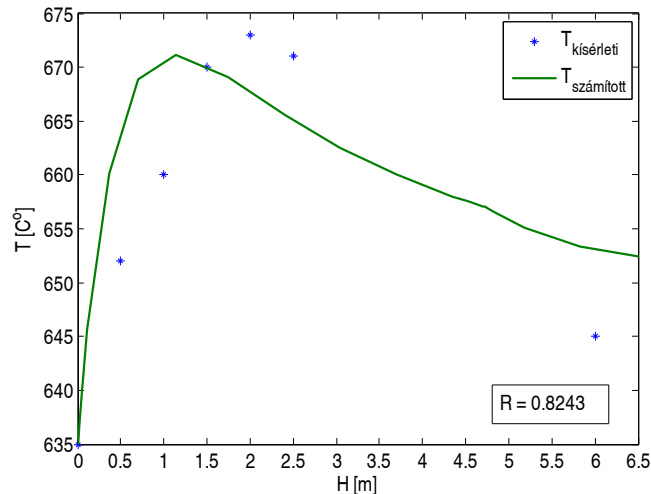
$$k_{pG} = 79.5 \text{ kcal/hm}^2\text{K} \quad k_{pS} = 49 \text{ kcal/hm}^2\text{K}$$

Az irodalom értelmében igen széles tartományban mozoghatnak [11]



10. ábra: A hőátadási együttható függése: $\alpha = f(w)$ homok típusú (B kategória) fluidizált ágyak esetében változó szemcseátmérő mellett:
1 - 100 μm ; 2 - 153 μm ; 3 - 253 μm ; 4 - 315 μm ; 5 - 477 μm [11]

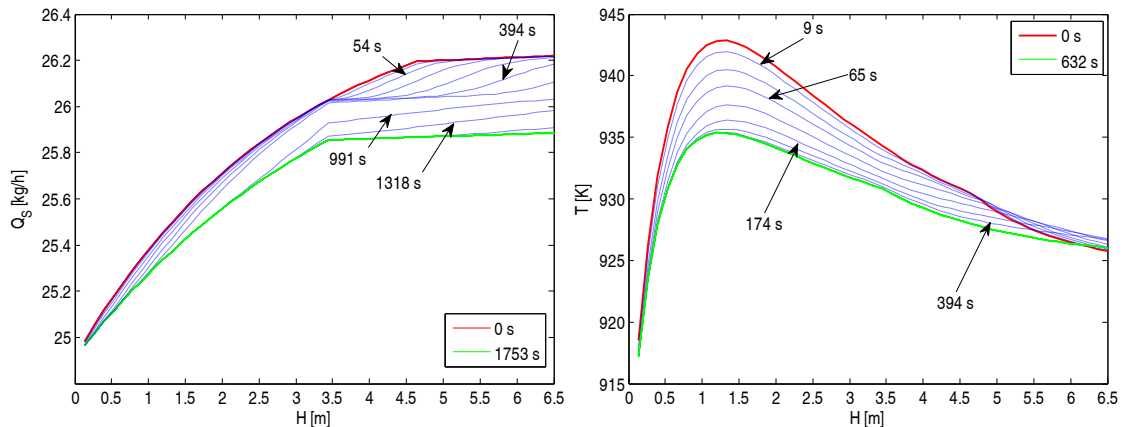
A hőmérleget megoldva a következő profilt kapjuk. Az R-szám értéke 0.8243. A mérési pontok kis számával magyarázható. Több mérési pont ismeretében jobb közelítést érhetnénk el.



11. ábra: Karbonátor hőmérlegének megoldása és validálása kísérleti mérésekkel [6]

10. Dinamikus viselkedés tanulmányozása

Az időbeli differenciálegyenlet megoldása a térbeli deriváltak diszkretizációjával történt Simulink szoftver segítségével. A legkisebb fluidizációs sebesség mellett dolgozva (1.1 m/s) lépcsőszerű perturbációt (hirtelen adott időpillanatban a fluidizációs sebesség megnő 2 m/s-ra) szimulálva követtem a szilárd fázis össztömegáramának, illetve a gáz hőmérsékletének változását időben.



Azt tapasztaltam, hogy a szilárd fázis nagyobb inerciát mutat a vizsgált perturbációval szemben, vagyis később figyelhető meg a válasz és az újabb stacionárius állapot beállása mint a gáz fázis esetén. Ez könnyen megfigyelhető az újabb stacionárius állapot beállításához szükséges idő (szilárd fázis - 1753 s, gáz fázis - 632 s). Az anyagmérleg dinamikus profilján érdemes megfigyelni a hidrodinamika változását is időben, amely szilárd fázis tehetetlensége miatt szintén időt igényel a szimulációim

alapján. A dinamikus viselkedésre vonatkozólag jelenleg nem állnak mérési eredmények rendelkezésemre. Csupán a kezdeti illetve végső stacionárius állapot profiljai kerültek érvényesítésre irodalomban közölt mérési eredményekkel. Későbbi terveim között szerepel saját berendezésen végzett mérések elvégzése és modellem tesztelése.

11. Következtetések

A modell által számolt paraméterek tudatában arra következtetésre juthatunk, hogy a Ca-looping eljárás esetében a karbonátor hatékonysága javítható ha alacsonyabb gázsebességeken dolgozunk (pl. 2 m/s esetén 46%, míg 1.1 m/s 72 %-os hatékonyság) esetén. Az alacsonyabb gázsebesség nem csak a gáz tartózkodási idejét növeli meg a karbonátorban, hanem az alsó sűrűbb zóna magasságát is, ahol a legintenzívebb a szén-dioxid elnyelése.

A szorbens szénelnyelő kapacitásának romlása jelentős befolyással van az eljárás hatásfokára, ezért későbbiekben friss szorbens hozzáadását is figyelembe veszem majd. A dinamikus szimulációim során megfigyelhető a szilárd fázis tehetetlensége a vizsgált perturbációval szemben.

12. Jelölések

p_i	parciális nyomás (Pa)
i	komponens (N_2 , O_2 , $CaCO_3$, CaO , CO_2)
T	hőmérséklet (K)
R	egyetemes gázállandó (J/molK)
j	fázis (szilárd vagy gáz)
a	üledési együttható a ritkább zónában (m^{-1})
C_{CO_2}	szén-dioxid koncentráció (mol/m^3)
k_{carb}	sebességi állandó (h^{-1})
d_p	szemcse átmérő (m)
H_d	sűrűbb zóna magassága (m)
H_t	reaktor összmagassága (m)
u_0	gázsebesség (m/s)
k	hőátadási együttható ($kcal/hm^2K$)
H	egységnyi hosszúság mentén átadott hőmennyiség ($kcal/hm$)
ΔH	entalpia ($kcal/mol$)
M_i	molekulatömeg ($kg/kmol$)
Q_i	tömegáram (kg/h)
c_p	fajhő ($kcal/kmolK$)

Görög betűk

ε_{sd}	szilárd fázis térfogataránya a sűrű zónában (-)
ε_{sl}	szilárd fázis térfogataránya a ritkább zónában (-)
ε_s^*	szilárd fázis térfogataránya a kimenetnél pneumatikus tartományban (-)
ρ	sűrűség (kg/m^3)

13.Bibliográfia

1. Smithson, *Fundamentals of the Physical Environment*. 2008: Routledge.
2. Szűcs István: *Levegőtisztítás*, 2001, Miskolci Egyetemi Kiadó, Miskolc
3. Jian-Rong Li, Y.M., M. Colin McCarthy, Julian Sculley, Jiamei Yub, Hae-Kwon Jeongb, Perla B. Balbuena, Hong-Cai Zhou, *Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks*. 2011, Coordination Chemistry Reviews, 255: p. 1791-1823.
4. Shimizu, T., Hirama,T., Hosoda, H., Kitano, K., Inagaki, M., Tejima, K., *A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes*, 1999, Chem. Eng. Res. Des.77, 62–68
- 5.Ana Lasheras, JochenStrohle, Alexander Galloy, Bernd Epple, *Carbonate looping process simulation using a 1D fluidized bed model for the carbonator*. 2011, International Journal of Greenhouse Gas Control 5, 686-693.
- 6.Yläitalo, J., *Model Based Analysis Of The Postcombustion Calcium Looping Process For Carbon Dioxide Capture*. 2013, Lappeenranta University Of Technology: Lappeenranta, Finland.
- 7.Petrakopoulou, F., et al., *Exergoeconomic and exergoenvironmental analyses of a combined cycle power plant with chemical looping technology*. 2011, International Journal of Greenhouse Gas Control, 5(3): p. 475-482.
- 8.Kunii, D., Levenspiel, O., *Circulating fluidized-bed reactors*. 1997, Chem. Eng. Sci. 52, 2471–2482.
- 9.Silcox, G., Kramlich, J., Pershing, W, *A mathematical model for the flash calcination of dispersed CaCO₃ and Ca(OH)₂ particles*. 1989, Industrial & Engineering Chemistry Research, 28: p. 155-160.
10. Szép, A., *Varul: Tehnologie si utilizări*. 2006, Iași, CERMI.
11. Mihăilă, C., *Procese termodinamice în sisteme gaz-solid și aplicațiile lor în industrie*. 1982, Bukarest: EdituraTehnică.