

3.3
4.4

Porózus szilárd reagensek hőenergia tárolására

Tárgyszavak: hőszivattyú; karbonizálás; dekarbonizálás; hőtárolás.

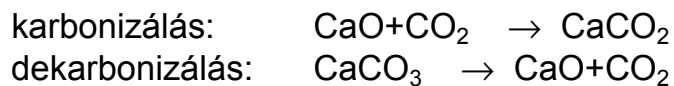
Az iparban és a háztartásokban – mint ismeretes – nagy mennyiségű hőt és villamos energiát használnak fel, amelynek jelentős részét fosszilis tüzelőanyagok elégetése útján nyerik. Köztudott az is, hogy az energiafogyasztás évszakonként jelentősen eltér egymástól, de még a napszakok közötti ingadozásokra is oda kell figyelniük, mivel a felhasználók igényének változásai akadályozzák a csúcsra tervezett erőművek hatékony működését.

Az energiatakarékosságot szem előtt tartva számos technológiát dolgoztak már ki eddig is az egyébként kárba vesző energia hasznosítására. A kémiai hőszivattyúk (KHSz) alkalmazása az egyik leginkább célravezető megoldások egyike, amely lehetővé teszi az energia tárolását és minőségének javítását. A KHSz-k üzemi hőmérsékletét a felhasznált anyagok és a végbemenő reakciók milyensége határozza meg. A hőmérséklet-szinteket a hulladék hőmérséklete szerint az alábbi kategóriákba sorolhatjuk be:

- hideg (a lakóházakban előforduló, 100 °C alatti hőáramok);
- közepes (200–400 °C közötti hőmérsékletű hulladék gázok a vegyiparban);
- nagy (az erőművekben).

Bár a KHSz-kal kapcsolatos kutatások elsősorban a kis és közepes hőmérsékletű közegek energiájának hasznosítására irányulnak, vannak próbálkozások a KHSz-k alkalmazására az erőművekben és az acéliparban is.

A kémiai hőszivattyús rendszerekhez a kutatók egy része a magas hőmérséklet szinten is működő karbonizálás és dekarbonizálás folyamatát javasolja. Valójában az alábbi reakciókról van szó:

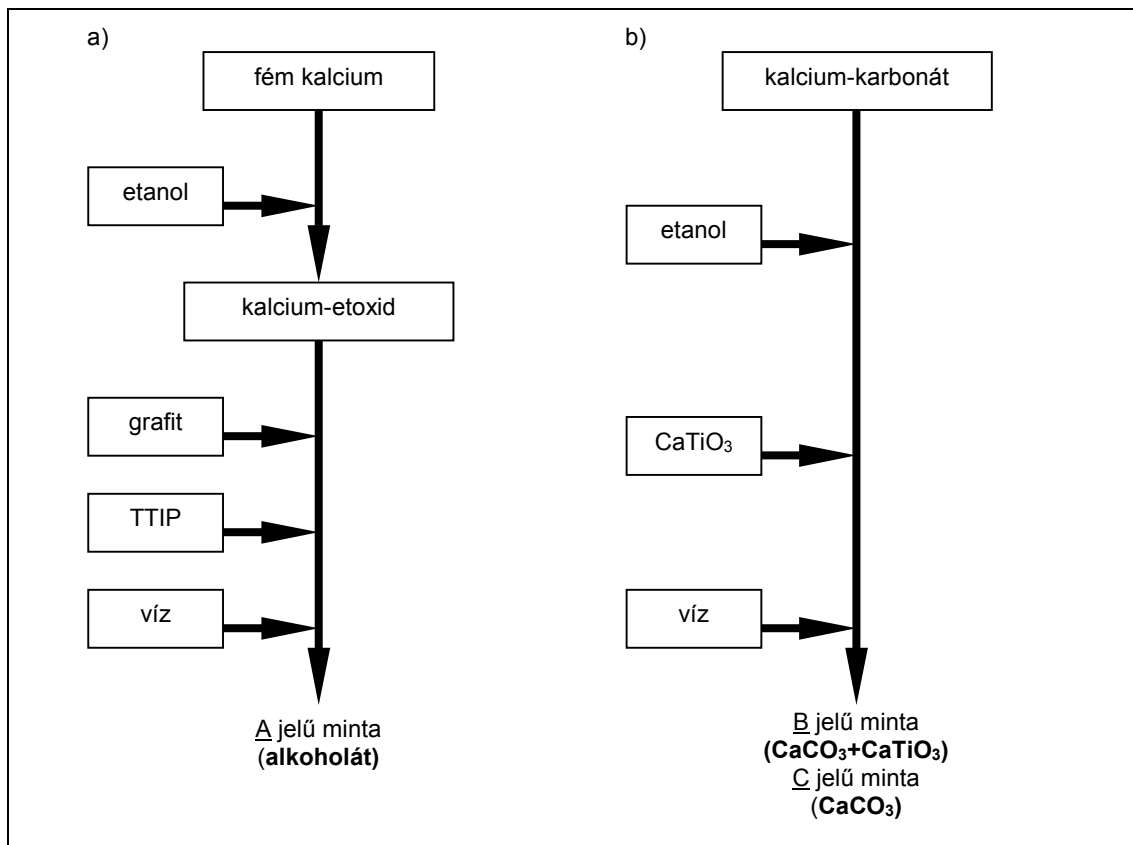


A kémiai hőszivattyúnak nagy előnye, hogy az energiatárolás sűrűsége igen nagy (kb. 3,26 GJ/m³), a reakció termékek nem okoznak korróziót és nem mérgezőek, ráadásul a CaCO₃ bőségesen rendelkezésre áll.

Bár a mészkövet alapanyagul használó gáz-szilárd reakciót már hosszú ideje részleteiben vizsgálták, kevés utalás van arra nézve, hogyan lehetne fokozni a reakciók reverzibilitását. Kimutatták többek között, hogy a szilárd anyagnak a kémiai reakcióhoz rendelkezésre álló felülete csökken, ha a kalcium-karbonát részecskék növekednek. Továbbá csökken a reverzibilitás, ha a reakció magas nyomás alatt megy végbe. A szilárd anyag reakciójának reverzibilitását a fém-alkoholát módszer alkalmazásával sikerült növelni.

A kalcium-alkoholát előállítása

Az „**A**” jelű mintát a kalcium-alkoholát hidrolízisével állították elő. A folyamat, amelynek a sémája az 1. ábrán látható, a következőképpen megy végbe. Fém kalciumot és vízmentes etanolt 1:10 molekulaarányban összekevernek és száraz nitrogén atmoszférában, 30 percen át 345 K-en visszafolyós hűtő alkalmazása mellett forralják. Az így kapott kalcium-etoxid és etanol elegyet azután azonos mennyiségű vízmentes etanollal felhígítják, majd megfelelő mennyiségű grafitot adnak hozzá, hogy porózussá tegyék, és végül a kalcium-etoxid mennyiségének (molekulaarányban számolva) a felét kitevő titán-tetraizopropoxidot adnak az elegyhez.



1. ábra A szilárd reagensek elkészítése

Harminc perces forralás után a kalcium-etoxid és a titán-tetra-izopropoxid az oldatban hidrolizál azáltal, hogy 20%-os víz-etanol oldatot adnak hozzá, amely 4-szeres víz-kalcium molekulaarányának felel meg. Egy óra elteltével a hidrolízis eredményeként megjelenő szilárd fázist, amely 10 mm átmérőjű gömböcskékből áll, 24 órán át 383 K-en szárítják.

A szilárd reagens előállítása kalcium-karbonát hőbontásával

A „B” jelű mintát a por alakú reagens hőbontásával állították elő az 1. ábra szerinti folyamatban. Kalcium-karbonátot és kalcium-titanátot 1:1 molekulaarányban egy órán át keverték etanolos közegben. Ezután a szilárd anyagot leszűrték, és a 10 mm-es részecskékből álló terméket 383 K-en szárították 24 órán keresztül.

A „C” jelű mintát ugyanezzel az eljárással állították elő azzal a különbséggel, hogy csak kalcium-karbonátot használtak fel.

A szilárd reagens hőkezelése

A hőkezelést egy programozható elektromos kemencében hajtották végre. A reagenst először 473 K-en 4 órán keresztül szárították, majd a kemence hőmérsékletét 10 K/min sebességgel megemelték 1273 K-re, és ott tartották 3 órán át. Ezután 10 K/min sebességgel a hőmérsékletet lecsökkentették 773 K-re. A szilárd reagenst ezt követően ezen a hőmérsékleten tárolták azért, hogy a levegő nedvességével ne léphessen reakcióba.

A kísérleti berendezés

A kísérleti berendezés sémája a 2. ábrán látható. A reaktort (kvarcüvegből készült, magassága 500 mm, belső átmérője 25 mm) egy elektromos kemence belsejében rögzítették, ahol a hőmérsékletet egy szabályozó mű tartotta állandó értéken. A szilárd reagens egy platina kosárban volt elhelyezve, amelyet egy platina huzal segítségével a felső részen elhelyezett mérleghez függesztettek fel. A karbonizáláshoz szén-dioxid és száraz nitrogén keverékét, a dekarbonizáláshoz tiszta nitrogént juttattak a reaktorba.

A szilárd reagens szerkezetének vizsgálata

A szilárd reagens szerkezetét röntgensugár diffraktométer, elektronmikroszkóp és higanyos poroziméter segítségével vizsgálták. A fajlagos felület meghatározását a BET-módszerrel végezték.

A reakciósebesség

A reakciósebesség a Jander-egyenlet – amelyet a karbonizálás szilárd-gáz reakcióinak leírására gyakran használnak – általános formájával meghatározható volt. A Jander-egyenlet általános formája a következő:

$$Kt = (1 - (1 - X)^{1/3})^n$$

ahol t idő (s),

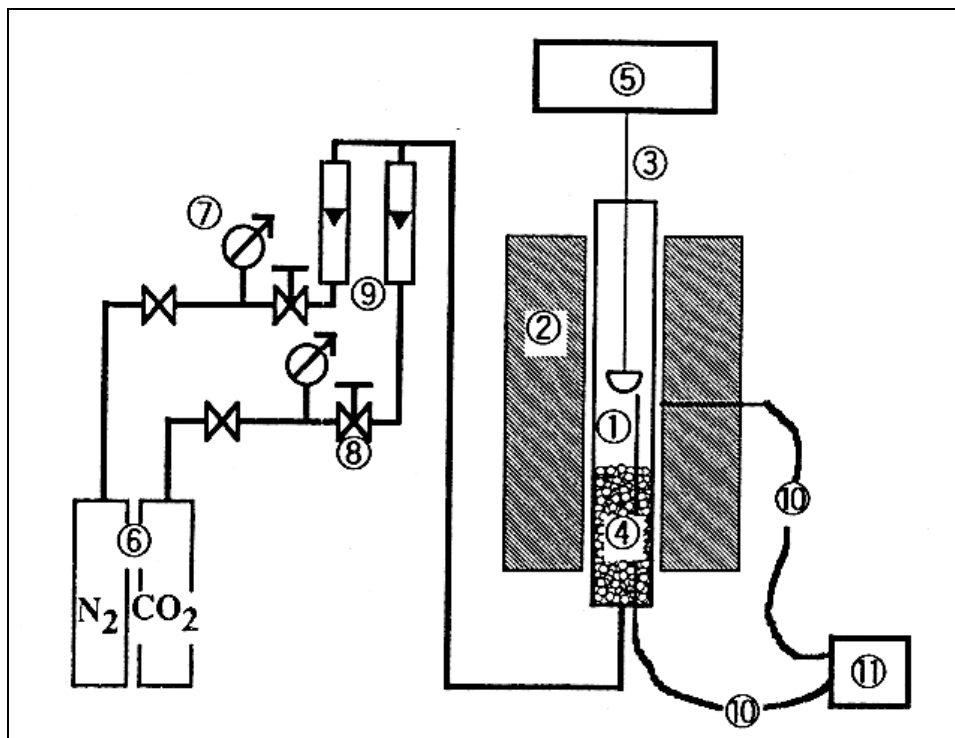
X a reakció arány (-),

k reakciósebességi állandó (s^{-1}) és

n a reakciórend (-),

$n = 1$: a reakciósebességet a felületi rétegben végbemenő folyamatok határozzák meg;

$n = 2$: a reakciósebességet a reakció gázdiffúziója határozza meg.

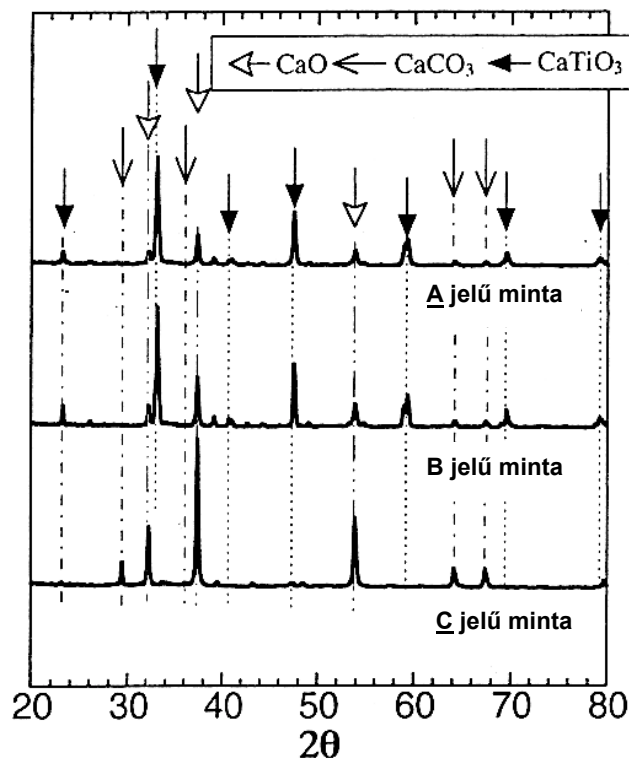


2. ábra Kísérleti berendezés

- | | | |
|-----------------|---------------------------|-------------------|
| 1. reaktor | 5. elektromos melegítő | 9. platina huzal |
| 2. Raschiggyűrű | 6. elektromos mérleg | 10. gázpalack |
| 3. nyomásmérő | 7. szabályozó szelep | 11. mennyiségmérő |
| 4. hőelem | 8. hőmérséklet szabályozó | |

Eredmények

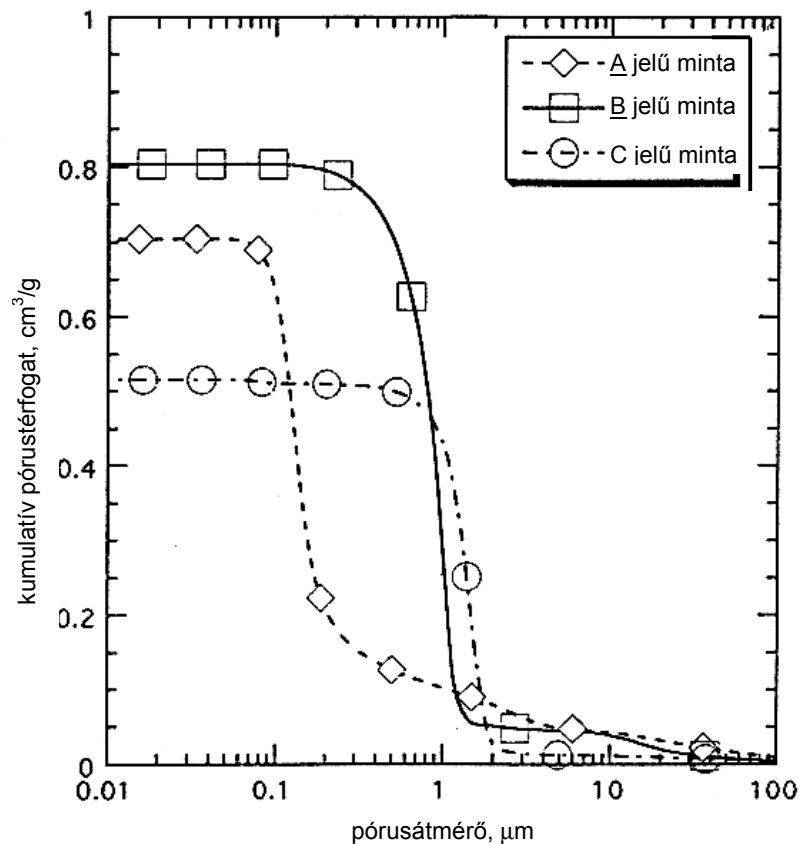
Az „A”, „B” és „C” jelű minták röntgensugár diffrakciós diagramjai a 3. ábrán láthatóak. Minden egyes minta jellegzetesen mutatja a kalcium-oxid csúcsot. A „B” és „C” jelű minták esetében a kalcium-oxid a kalcium-karbonát hőbomlása következtében keletkezik. Az „A” és „B” jelű minták esetében a diagramok mutatják a kalcium-titanát jelenlétét. Ez nem meglepő, hiszen az „A” minta esetében a kalcium-titanát a hidrolízis, illetve a kalcium-etoxid és a titán-tetra-izopropoxid hőkezelése után keletkezik. Az „A” és „B” jelű minták hasonló diffrakciós görbéket mutatnak, mivel a nyersanyagukban azonos volt a Ca/Ti arány.



3. ábra A szilárd reagensek röntgendiffrakciós ábrái

Az egyes minták higanyos poroziméterrel mért pórusméret-eloszlása a 4. ábrán látható. Az alkoholátos módszerrel készült „A” jelű minta pórustérfogatának 70%-a 0,1–0,2 mikrométeres pórusokból áll. A fennmaradó 30% 0,2 mikrométernél nagyobb pórusokból épül fel, amelyek a grafit elgázosodása közben képződnek. A „B” és „C” jelű minták pórustérfogatának 95%-a rendre 0,5–1,5 mikrométer és 0,8–2,0 mikrométer átmérőjű pórusokból áll. A „B” és „C” jelű minták pórusai a kalcium-karbonát kalcium-oxidra és szén-dioxidra való bom-

lásakor keletkeznek. A „B” jelű minta esetében tapasztalható pórusméret-csökkenés az adagolt kalcium-titanátnak tudható be.



4. ábra Porózus méreteloszlás a szilárd reagensekben

A ciklikus karbonizálás és dekarbonizálás folyamatát minden minta esetében tíz alkalommal ismételték meg. Minden egyes reakció egy órát vett igénybe, és 1023 K-en ment végbe. A karbonizálás és dekarbonizálás során képződő gázok összetétele a következőképpen alakult: 20% szén-dioxid, ill. tiszta száraz nitrogén.

A reakcióarány görbéi az 5. ábrán láthatók. A reakcióaránynál az X meghatározása a következő:

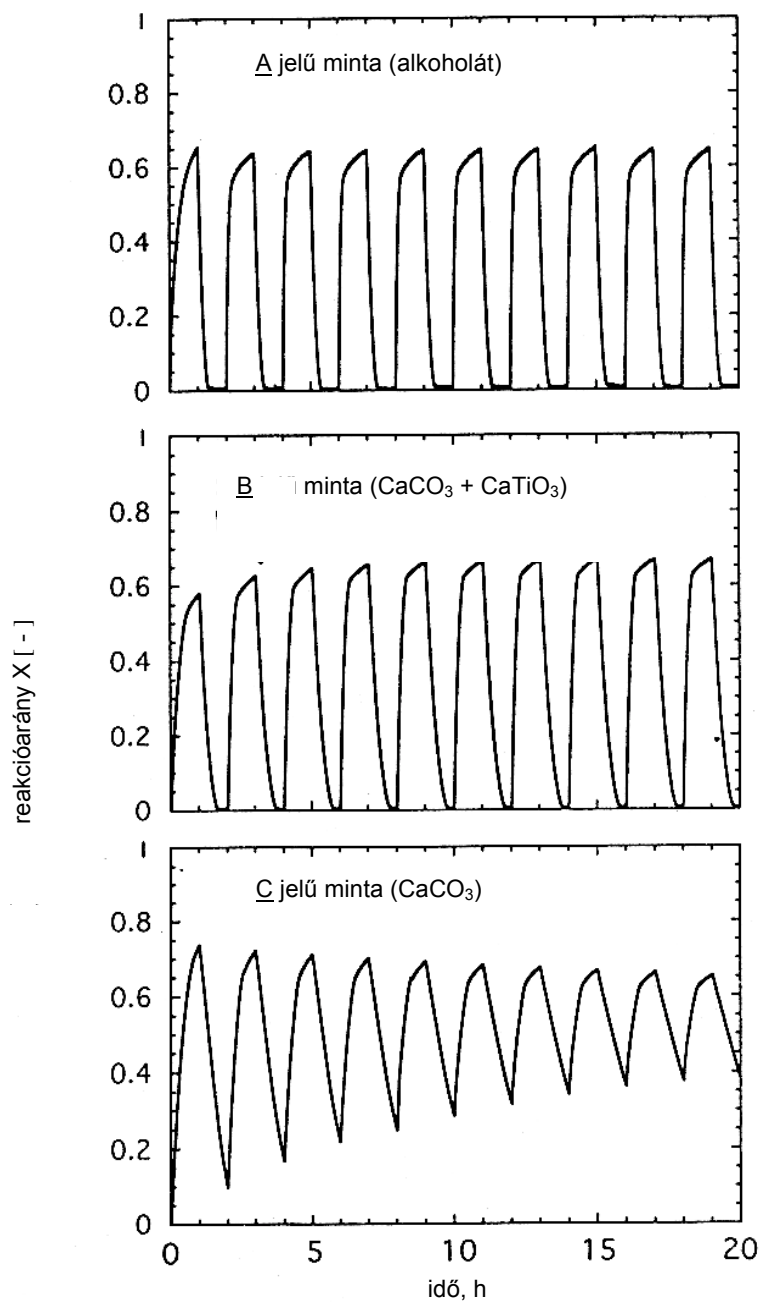
$$X = \frac{C_{\text{CaCO}_3} [\text{mol} / \text{m}^3]}{C_{\text{CaO}}^0 [\text{mol} / \text{m}^3]}$$

ahol a C_{CaO}^0 a kalcium-oxid kezdeti koncentrációja (mol / m^3),

a C_{CaCO_3} pedig a kalcium-karbonát koncentrációja az adott reakcióidőben.

Az 5. ábrán látható, hogy az „A” és „B” jelű minták esetében a reakcióarány stabilan 0,6-es értéket mutatott mind a tíz ciklusban, a „C” jelű minta

esetében azonban a ciklusok előrehaladtával csökkent. Minden egyes karbonizálás – kivéve az első ciklust – az összes minta esetében kétféle reakcióarány-profilot mutatott különböző reakciómechanizmussal.

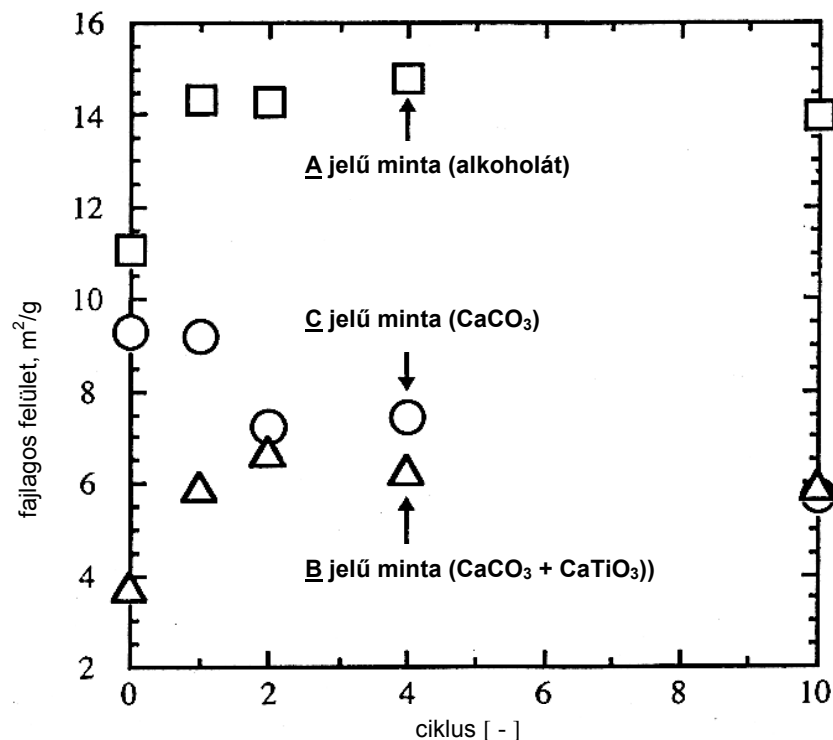


5. ábra Reakcióarány-profilok

Az „A” jelű minta reakcióarány-profilját szemlélve az látszik a második működési ciklusban, hogy a karbonizálást két lépésre oszthatjuk fel. Az első lépésben ($X < 0,5$) egy nagyobb reakciósebességgel, a másodikban ($X > 0,5$) pedig egy kisebbel.

A látszólagos reakciósebességi állandó és a ciklusok száma közötti összefüggésből a k_1 , k_2 és a k_d a reakciósebességi állandókat lehet meghatározni az első és a második karbonizálásra, valamint a dekarbonizálásra. Az „A” és „B” jelű minták esetében a k_1 a negyedik ciklusig csökken, az ötödik ciklus után pedig gyakorlatilag konstans értéket vesz fel. Ugyanakkor a k_1 a „C” jelű minta esetében a második ciklus után csökkenő tendenciát mutat.

A 6. ábra a fajlagos felület nagyságának változását mutatja a ciklusok számának függvényében. Az „A” és „B” jelű minták esetében a fajlagos felület az első ciklus után növekedett, majd gyakorlatilag konstans értéken maradt a tíz ciklus során. Ugyanakkor a „C” jelű minta esetében a ciklusok előrehaladásával egyidejűleg folyamatos csökkenés volt tapasztalható.



6. ábra A ciklusok számának hatása a szilárd reagensek fajlagos felületére

A szilárd reagensek felületének elektronmikroszkópos felvételét meg lehet tekinteni az első ciklus előtt és a tizedik ciklus után. A zsugorodási hőmérséklet, amit Tammann-hőmérsékletnek is neveznek, a becslések szerint az olvadásponti hőmérséklet felével egyenlő. A kalcium-titanát és a kalcium-oxid olvadáspontja rendre 2200 és 2840 K, a kalcium-karbonáté, mint terméké kb. 1600 K.

Azt tapasztalták, hogy magas olvadáspontú inert anyag hozzáadása után javult a ciklikus reakciók reverzibilitása.

Következtetések

Három szilárd halmazállapotú reagenst használtak fel a CaO-CO₂ kémiai hőszivattyú-kísérletekhez, amelynek az volt a célja, hogy magasabb hőmérséklet szintre emeljék és tárolják az energiát. A kísérletek során vizsgálták a ciklikus reakciók reverzibilitását is. A szilárd reagens – amelynek részecskéi a hagyományos módszerrel előállított reagensek alkotórészeinél tízszer kisebbek – elkészítése az ún. alkoholátos módszerrel volt lehetséges. Az alkoholátos módszerrel előállított szilárd reagens első karbonizálási és dekarbonizálási reakció sebessége kb. 1,8–2,4-szeresére növekedett ahhoz képest, mint amikor por alakú anyagot használtak fel. A kalcium-titanát hozzáadása a szilárd reagenshez megakadályozta a reagáló részecskék zsugorodását és stabilizálta a reakció ciklusok reverzibilitását.

(Árokszállási Kálmán)

Aihara, M. stb.: Development of porous solid reactant for thermal-energy storage and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction. = Applied Energy, 69. k. 3. sz. 2001. júl. p. 225–238.

Shibata, T. stb.: Study of CO₂ absorptivity of absorbents under high temperature and pressure for an inorganic oxid-CO₂ chemical heat pump. = Journal of Chemical Engineering Japan, 29. k. 5. sz. 1996. p. 830–835.