



Modeling Effect of Sulfur Dioxide on the Efficiency of Carbonator Reactor at Different Make-Up and Recirculation Flows

M. R. Tizfahm¹, M. Tahmasebpoor^{2*}, H. R. Ramezan Behtash¹

1- M. Sc. Student of Chemical Engineering, University of Tabriz

2- Associate Professor of Chemical Engineering, University of Tabriz

Email: tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir

Abstract

In this study, effect of make-up and recirculating flow on the efficiency of carbonate reactor was investigated using a comprehensive model based on experimental data obtained from a fluidized bed reactor under harsh condition and in the presence and absence of sulfur dioxide. Results obtained from applying comprehensive model to the experimental data showed that in the both reaction conditions, maximum absolute error between experimental data and those predicted by model was 2.5% and 1.8%, respectively. Also under both reaction conditions, effect of make-up flow on the efficiency of carbonator reactor was higher than that of recirculating flow and in the presence of sulfur dioxide, efficiency of carbonator reactor more increased with increasing the make-up flow. Furthermore, the presence of sulfur dioxide and the sulfation reactions occurrence led to a requirement of make-up flow 36.5 times higher in order to achieve the same efficiency as in the absence of sulfur dioxide.

Received: 11 August 2023

Accepted: 4 November 2023

Page Number: 120-135

Keywords:

Fluidized Bed Reactor,
Make-Up Flow,
Recirculating Flow,
Sulfur Dioxide

Please Cite this Article Using:

Tizfahm, M. R., Tahmasebpoor, M. & Ramezan Behtash, H. R. (2024). Modeling Effect of Sulfur Dioxide on the Efficiency of Carbonator Reactor at Different Make-Up and Recirculation Flows. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(135), 120-135, [In Persian].



مدلسازی تأثیر گاز دی‌اکسید سولفور بر روی بازده راکتور کربناتور در جریان‌های جبرانی و گردشی مختلف

محمد رضا تیزفهم^۱، مریم طهماسب‌پور^{۲*}، حمیدرضا رمضان‌بهتاش^۱

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تبریز

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه تبریز

پیام‌نگار: tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir

چکیده

در این تحقیق، با استفاده از یک مدل جامع و براساس داده‌های تجربی حاصل از راکتور بسترسیال در شرایط عملیاتی سخت و در دو حالت حضور و عدم حضور گاز دی‌اکسید سولفور، تأثیر جریان جبرانی و گردشی، بر روی بازده راکتور کربناتور بررسی شد. اعمال مدل جامع بر روی داده‌های تجربی نشان داد که در دو شرایط واکنشی، بیشترین خطای مطلق میان مدل و داده‌های تجربی به ترتیب ۲/۵٪ و ۱/۸٪ است. نتایج نشان داد که در هر دو شرایط واکنشی، تأثیر جریان جبرانی بر روی بازده راکتور کربناتور در مقایسه با جریان گردشی بیشتر بوده و در حضور گاز دی‌اکسید سولفور، بازده راکتور کربناتور با افزایش نسبت جریان جبرانی، افزایش بیشتری می‌یابد. همچنین، حضور گاز دی‌اکسید گوگرد و انجام واکنش‌های سولفاسیون باعث می‌شود تا برای دستیابی به مقدار بازده برابر با شرایط عدم حضور گاز دی‌اکسید سولفور، میزان مصرف در جریان جبرانی ۳۶/۵ برابر افزایش یابد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۱۳

شماره صفحات: ۱۲۰ تا ۱۳۵

کلیدواژه‌ها:

راکتور بسترسیال،

جریان جبرانی،

جریان گردشی،

دی‌اکسید سولفور

* تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

استناد به مقاله:

تیزفهم، محمد رضا، طهماسب‌پور، مریم، و رمضان‌بهتاش، حمیدرضا. (۱۴۰۳). مدل‌سازی تأثیر گاز دی‌اکسید سولفور بر روی بازده راکتور کربناتور در جریان‌های جبرانی و گردشی مختلف، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳ (۱۳۵)، ۱۲۰-۱۳۵.

۱. مقدمه

صنایع مختلف مانند پتروشیمی‌ها، پالایشگاه‌ها و نیروگاه‌ها، با مصرف سوخت‌های فسیلی، ۸۵ درصد از کل انرژی مورد نیاز جهان را تأمین و از طرف مقابل، حجم عظیمی از گازهای گلخانه‌ای را در جو زمین منتشر می‌کنند. در میان گازهای گلخانه‌ای، گاز دی‌اکسید کربن عامل اصلی در گرمایش جهانی تلقی شده و در طول سالیان گذشته به دلیل تحت تأثیر قراردادن جنبه‌های مختلف اقتصادی، اجتماعی و محیطی، به یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های جامعه جهانی تبدیل شده است. در صورت عدم کنترل انتشار این گاز در جو زمین، به احتمال زیاد تا سال ۲۰۳۵ افزایش ۱/۵ درجه سلسیوسی در دما نسبت به زمان قبل از انقلاب صنعتی به وقوع خواهد پیوست [۱-۳]. به منظور کاهش یا رفع این مشکل، در بیشتر کشورهای توسعه یافته تلاش‌های گسترده‌ای برای ترویج استفاده از زیست توده و یا انرژی‌های تجدیدپذیر انجام گرفته است؛ ولی باین حال، توان و انرژی تولید شده با این منابع برای رفع نیازهای جهانی کافی نیست. روند دیگر تلاش‌ها، بهبود راندمان حرارتی نیروگاه‌های زغال سنگ است که این روش نیز به زمان و هزینه بسیار زیادی برای ارتقا یا جای‌گزینی سامانه تولید برق، نیاز دارد. از همین رو، جذب و جداسازی دی‌اکسید کربن از منابع انتشار فعلی که به آن، فرایند جذب و ذخیره‌سازی کربن نیز گفته می‌شود، مؤثرترین گزینه برای کنترل سریع تغییرات آب‌وهوایی است [۴].

فناوری‌های جذب دی‌اکسید کربن به سه دسته کلی شامل جذب پس از احتراق^۱ جذب پیش‌از احتراق^۲ و احتراق با اکسیژن خالص^۳ تقسیم می‌شوند. فرایند جذب پس از احتراق را برخلاف دو روش اخیر، می‌توان بدون تغییر قابل توجهی در ساختار سامانه‌های احتراق فعلی و در نیروگاه‌های با سوخت اولیه زغال سنگ اعمال و استفاده کرد که این امر سبب می‌شود تا در صنعت، به انواع دیگر فناوری‌ها ترجیح داده شود [۴].

چرخه کلسیم^۴ که جزء فرایندهای پس از احتراق به‌شمار می‌رود، به دلیل هزینه کم و جاذب‌های در دسترس که دارد، به‌عنوان یک فناوری امیدوارکننده در جذب دی‌اکسید کربن شناخته شده است. این فناوری را می‌توان در نیروگاه‌ها براساس چرخه‌های

کلسیناسیون - کربناسیون و با استفاده از جاذب‌های مبتنی بر اکسید کلسیم، برای جذب گاز دی‌اکسید کربن خروجی از دودکش نیروگاه‌ها استفاده کرد [۵]. چرخه کلسیم براساس واکنش برگشت‌پذیر میان اکسید کلسیم و دی‌اکسید کربن است و معمولاً در راکتورهای بسترسیال گردشی^۵ با یک بستر برای کربناسیون اکسید کلسیم و دیگری برای کلسیناسیون کربنات کلسیم انجام می‌گیرد. واکنش کربناسیون در داخل راکتور کربناتور و واکنش کلسیناسیون در داخل راکتور کلسینر اتفاق می‌افتد [۶].

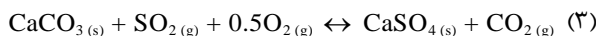
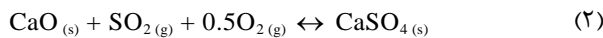
امروزه بسترهای سیال گاز - جامد به دلیل انتقال مطلوب جرم و حرارت، افت فشار بسیار کم در طول بستر، تولید دمای یک‌نواخت شعاعی و محوری و همچنین اختلاط متوازن گاز - جامد، در بسیاری از صنایع از جمله صنایع شیمیایی، دارویی، معدنی و پتروشیمی به‌طور گسترده استفاده می‌شوند که این استفاده به دلایل زیادی از جمله خشک کردن مواد جامد، اختلاط مواد و یا انجام واکنش‌های شیمیایی است [۷، ۸]. سرعت ورودی گاز، کسر حجمی ذرات جامد در فاز متراکم و خصوصیات ذرات جامد، از جمله مشخصه‌های تأثیرگذار بر روی هیدرودینامیک بسترسیال است که در این بین سرعت ورودی گاز به دلیل نقش تعیین‌کننده آن در تعیین نوع الگوی جریان در داخل بستر - که به آن رژیم سیالیت نیز گفته می‌شود - از مهم‌ترین مشخصه‌ها به‌شمار می‌رود [۹]. شکل (۱)، تأثیر سرعت ورودی گاز در شکل‌گیری رژیم‌های مختلف سیالیت را نشان می‌دهد. مطابق این شکل، با افزایش سرعت ورودی گاز، به ترتیب رژیم‌های بستر ثابت، حبابی، لخته‌ای، متلاطم، سیال‌سازی سریع و انتقال بادی، شکل می‌گیرد که هر کدام ویژگی‌های هیدرودینامیکی متفاوتی دارند و نقش مهمی در تعیین کیفیت تماس گاز و جامد ایفا می‌کنند. بسترسیال عملکرد مناسب خود را زمانی خواهد داشت که تبادل جرم و انرژی مطلوبی در آن‌ها انجام گیرد که این امر نیز در یک راکتور بسترسیال گردشی و در رژیم سیالیت سریع رخ می‌دهد [۱۰، ۱۱].

شکل (۲)، طرحواره‌ای از فرایند چرخه کلسیم را که شمیمزو^۶ نخستین بار به کار برد، نشان می‌دهد. این سامانه از دو راکتور بسترسیال در گردش تشکیل شده است که برای جذب دی‌اکسید کربن استفاده می‌شود. مطابق این شکل، جریان گاز دودکش

1. Post-Combustion
2. Pre-Combustion
3. Oxy-Fuel Combustion
4. Calcium Looping

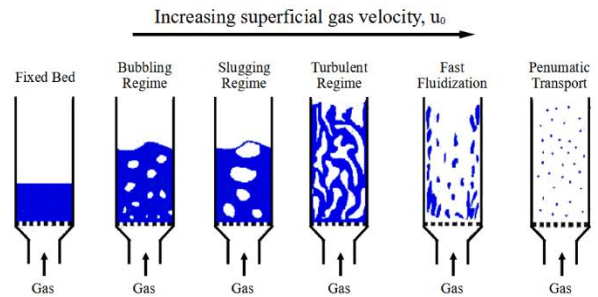
5. Circulating Fluidized Bed
6. Shimizu

فرایند چرخه کلسیم، از نظر شرایط عملیاتی در دو حالت ملایم^۲ و سخت^۳ قابل انجام است. در شرایط ملایم واکنش کربناسیون در دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس و غلظت ۱۵٪ حجمی از گاز دی‌اکسید کربن و واکنش کلسیناسیون در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس و تحت غلظت ۱۰٪ حجمی از گاز نیتروژن انجام می‌پذیرد. شرایط انجام واکنش کربناسیون در شرایط واقعی یا همان سخت، مشابه شرایط ملایم است؛ ولی با این تفاوت که واکنش کلسیناسیون در دمای ۹۴۰ درجه سلسیوس و تحت غلظت ۷۰٪ حجمی از گاز دی‌اکسید کربن انجام می‌پذیرد. لازم به ذکر است که در شرایط ملایم زمان ماند ذرات در داخل هر دو راکتور نسبت به شرایط واقعی بیشتر است و همین امر سبب می‌شود تا میزان جذب گاز دی‌اکسید کربن نسبت به شرایط واقعی بیشتر باشد [۱۵]. یکی از چالش‌های بزرگ در مورد جاذب‌های بر پایه اکسید کلسیم، کاهش شدید ظرفیت جذب پس از چرخه‌های متوالی است که به دلیل گرفتگی^۴ جاذب و ازدست‌دادن سطح فعال جاذب است که در شرایط دمایی کلسینر رخ می‌دهد [۱۶، ۱۷]. به علاوه، سوخت‌های فسیلی حاوی مقادیر چشم‌گیری از گاز دی‌اکسید گوگرد هستند که حتی پس از عملیات گوگردزدایی نیز در گاز دودکش باقی می‌ماند و با جاذب واکنش می‌دهد. واکنش (۲) سولفاسیون غیرمستقیم^۵ و واکنش (۳) سولفاسیون مستقیم^۶ ذرات اکسید کلسیم را نشان می‌دهد [۱۸].



ذکر این نکته بسیار ضروری است که واکنش‌های سولفاسیون هم‌زمان با واکنش (۱) رخ می‌دهد و سولفات کلسیم تولید شده در داخل کربناتور به دلیل پایداری حرارتی بالایی که دارد حتی در شرایط دمایی کلسینر نیز تجزیه نمی‌شود (برخلاف کربنات کلسیم) و در طول چرخه‌های متوالی در داخل کلسینر یا کربناتور تجمع می‌یابد. براساس تحقیقات مختلف مشخص شده است که گاز دی‌اکسید گوگرد به دلیل مسدود کردن حفره‌های اکسید کلسیم،

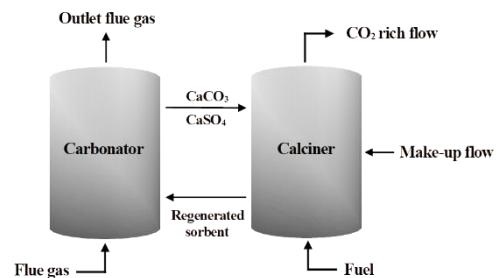
2. Mild Condition
3. Harsh Condition
4. Sintering
5. Indirect Sulfation
6. Direct Sulfation



شکل ۱. رژیم‌های مختلف بستر سیال براساس سرعت ورودی گاز [۱۰].

Figure 1. Different fluidized bed regimes based on inlet velocity of gas [10].

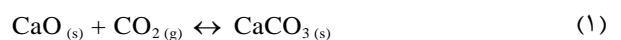
حاصل از احتراق که بسته به سوخت اولیه مورد استفاده، معمولاً حاوی ۱۵٪ حجمی دی‌اکسید کربن است، وارد راکتور کربناتور می‌شود و تحت یک واکنش گرمازا و در دمای ۶۰۰ الی ۷۰۰ درجه سلسیوس با اکسید کلسیم واکنش می‌دهد و کربنات کلسیم تشکیل می‌شود. در ادامه، کربنات کلسیم به راکتور کلسینر انتقال می‌یابد و واکنش احیای جاذب یا همان کلسیناسیون، تحت شرایط دمایی ۹۰۰ الی ۹۵۰ درجه سلسیوس انجام می‌شود. دی‌اکسید کربن خالص به دست آمده نیز از سامانه خارج شده، ذخیره می‌شود. در ادامه، جاذب احیاء شده اکسید کلسیم نیز برای جذب دی‌اکسید کربن در چرخه‌های بعدی به راکتور کربناتور بازگردانده می‌شود که به آن جریان در گردش^۱ گفته می‌شود [۱۲، ۱۳].



شکل ۲. طرحواره فرایند چرخه کلسیم.

Figure 2. Schematic of calcium looping process.

معادله (۱) واکنش‌های جذب و احیای رخ داده در راکتور کربناتور و کلسینر را نشان می‌دهد [۱۴].



1. Recirculation Flow (FR)

ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن جاذب را به‌طور قابل توجهی کاهش می‌دهد و این اثر منفی با افزایش تعداد چرخه‌ها بیشتر نیز می‌شود. این موارد نشان می‌دهد که با خارج کردن مواد غیرفعال شده از سامانه و وارد کردن جریان جبرانی^۱ از جاذب تازه، تا حدود زیادی می‌توان تأثیرات منفی مربوط به واکنش‌های سولفاسیون را در فرایند کاهش داد. همچنین باید توجه داشت که در سامانه‌های بهینه درمقیاس صنعتی، نسبت کلسیم بر دی‌اکسید کربن ورودی برای جذب مناسب دی‌اکسید کربن، بین ۱۰ تا ۲۰ در نظر گرفته می‌شود، حال آن‌که وجود دی‌اکسید گوگرد سبب می‌شود تا جریان جبرانی بیشتری برای حفظ این نسبت در چرخه‌های جذب دی‌اکسید کربن مورد نیاز باشد [۱۹]. با توجه به نبود تجربه قبلی و هزینه بر بودن تحقیقات در مقیاس صنعتی و علم بر این واقعیت که فرایند چرخه کلسیم هنوز در مراحل تحقیق و توسعه قرار دارد، استفاده از ابزارهای مدل‌سازی و شبیه‌سازی برای بهینه‌سازی یا درک سازوکار آن، از اهمیت زیادی برخوردار است [۲۰-۲۲]. به‌طور کلی، مدل‌سازی‌های انجام‌گرفته بر روی چرخه کلسیم، به دو صورت سینتیکی و هیدرودینامیکی است که در حالت اول، مدل‌سازی براساس سلسله‌ای از ویژگی‌های جاذب و در حالت دوم، مدل‌سازی براساس ویژگی‌های هیدرودینامیک بسترسیمال انجام می‌شود [۱۵]. براساس تحقیقات مختلف مشخص شده که واکنش کربناسیون، از دو مرحله متوالی شامل مرحله کنترل‌کننده واکنش شیمیایی^۲ (مرحله سریع) و مرحله کنترل‌کننده نفوذ در لایه محصول^۳ (مرحله کند) تشکیل شده است. در لحظات ابتدایی از واکنش، گاز دی‌اکسید کربن بر روی سطح آزاد اکسید کلسیم قرار گرفته و از راه واکنش با آن، کربنات کلسیم تولید می‌شود. در مرحله کنترل‌کننده سریع، سرعت واکنش در لحظات اولیه زیاد است و در زمان کم، درصد تبدیل بالایی حاصل می‌شود. بعد از این‌که کربنات کلسیم به‌طور کامل بر روی اکسید کلسیم رشد کرد و یک لایه پیوسته از کربنات کلسیم بر روی جاذب با هسته واکنش‌نداده تشکیل داد، دی‌اکسید کربن می‌تواند از میان لایه ایجاد شده عبور کند و به هسته جاذب (قسمتی که هنوز واکنش نداده است) برسد. واکنش میان گاز دی‌اکسید گوگرد و اکسید کلسیم نیز شرایط مشابهی خواهد داشت؛ یعنی در ابتدا مرحله کنترل‌کننده واکنش شیمیایی، سپس تشکیل یک لایه از

سولفات کلسیم بر روی جاذب و سپس نفوذ گاز دی‌اکسید گوگرد از میان این لایه و واکنش با جاذب واکنش‌نداده در هسته جاذب [۲۳، ۲۴]. براساس این‌که واکنش کربناسیون یک واکنش غیر کاتالیستی گاز-جامد است، توصیف‌های مختلفی از آن ارائه شده است که از پرکاربردترین آن‌ها مدل حفره‌های تصادفی^۴ است. این مدل که باتیا^۵ و همکارانش توسعه داده‌اند، ساختار حفره‌ای درون ذره را به‌صورت شبکه‌ای از حفره‌های تصادفی و به‌هم‌پیوسته در نظر می‌گیرد و مشخصه‌های ساختاری ذرات را نیز براساس همین هندسه تعریف می‌کند و نتایج تجربی حاصل از کربناسیون و سولفاسیون ذرات اکسید کلسیم را با دقت زیادی مدل می‌کند [۲۵]. گراسا^۶ و همکارانش برای اولین بار مدل سینتیکی حفره‌های تصادفی را برای استفاده در چرخه‌های متوالی توسعه دادند و فرایند جذب دی‌اکسید کربن به‌وسیله اکسید کلسیم را در داخل راکتور بسترسیمال گردشی مدل‌سازی کردند. نتایج نشان داد که این مدل در چرخه‌های متوالی از توانایی قابل قبولی در پیش‌بینی میزان جذب دی‌اکسید کربن با اکسید کلسیم برخوردار است [۲۵]. براساس این توضیحات، بالسامو^۷ و همکارانش با اصلاح مدل استاندارد حفره‌های تصادفی، مدل پیشرفته‌تری به نام مدل شبه‌فراکتالی حفره‌های تصادفی^۸ را ارائه دادند که در این مدل فرض می‌شود که مشخصه مهم فرایند در مرحله کند واکنش یعنی DP ، برخلاف فرض صورت گرفته در مدل حفره‌های تصادفی، در طول واکنش ثابت نیست و براساس ضریبی به نام h در طول زمان تغییر می‌کند. نتایج این تحقیق نشان داد که مدل اصلاح‌شده تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارد و تفکیک مراحل سریع و کند نیز نسبت به مدل حفره‌های تصادفی، به‌خوبی انجام می‌شود [۲۶].

مدل هیدرودینامیکی یک‌بعدی $K-L$ که کییونی و لون‌اشپیل^۹ برای راکتور بسترسیمال گردشی و در رژیم سیالیت سریع ارائه کردند، از پرکاربردترین مدل‌ها برای مدل‌سازی فرایند چرخه کلسیم است. این مدل، راکتور بسترسیمال گردشی را از نظر میزان تجمع ذرات به دو ناحیه متراکم و رقیق تقسیم می‌کند که ناحیه متراکم در بخش پایینی راکتور و ناحیه رقیق در بخش بالایی راکتور قرار دارد.

4. Random Pore Model (RPM)

5. Bhatia

6. Grasa

7. Balsamo

8. Fractal-Like Random Pore Model (RPM-F)

9. Kunii and Levenspiel

1. Make-Up Flow

2. Chemical Reaction-Controlled Stage

3. Diffusion in Product Layer-Controlled Stage

مساحت اولیه سطح به‌ازای واحد حجم جاذب، $C_{CO_2,eq}$ و C_{CO_2} به‌ترتیب غلظت ورودی و تعادلی گاز دی‌اکسید کربن، ε تخلخل اولیه جاذب، ψ مشخصه مربوط به ساختار داخلی جاذب و β نیز مدول بایوت اصلاح‌شده است که بیان‌کننده نسبت نرخ واکنش کربناسیون در مرحله سریع بر نرخ واکنش کربناسیون در مرحله کند است و از رابطه زیر حساب می‌شود [۲۴]:

$$\beta = \frac{2rK_S \rho_{CaO} (1 - \varepsilon)}{sM_{CaO} D_P S_0} \quad (5)$$

که r و s ضرایب استوکیومتری واکنش کربناسیون است. در مرحله سریع، نرخ واکنش در لحظات ابتدایی زیاد است، ولی در ادامه و با تشکیل یک لایه محصول بر روی اکسید کلسیم، نرخ واکنش کربناسیون رفته‌رفته کاهش می‌یابد و درنهایت برابر با صفر می‌شود ($K_S=0$). تحت چنین شرایطی، مدول بایوت اصلاح‌شده نیز طبق رابطه (۵)، برابر با صفر می‌شود. در ادامه و با پیشرفت واکنش در مرحله کند، ثابت نفوذ در مرحله کند نیز رفته‌رفته کاهش یافته، درنهایت برابر با صفر می‌شود. تحت این شرایط نیز، مدول بایوت اصلاح‌شده طبق رابطه (۵)، بی‌نهایت می‌شود. با اعمال این شرایط محدودکننده، نرخ واکنش کربناسیون در مراحل سریع و کند به‌ترتیب براساس روابط (۶) و (۷) به‌دست خواهد آمد [۲۴]:

$$\frac{1}{\psi} \left[\sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_{CaO})} - 1 \right] = \frac{K_S S_0 (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) t}{2(1 - \varepsilon)} \quad (6)$$

$$\frac{1}{\psi} \left[\sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_{CaO})} - 1 \right] = \frac{S_0}{(1 - \varepsilon)} \sqrt{\frac{D_P M_{CaO} (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) t}{2 \rho_{CaO} Z}} \quad (7)$$

در مدل استاندارد حفره‌های تصادفی فرض می‌شود که میزان نفوذپذیری گاز دی‌اکسید کربن در داخل لایه محصول تولیدی، از ابتدا تا انتهای مرحله کند، ثابت است و تغییری در آن حاصل نمی‌شود. درحالی‌که براساس تحقیقات مختلف به‌خوبی مشخص شده که به‌دلیل افزایش ضخامت لایه محصول تولیدی، مقاومت در برابر نفوذ نیز در طول واکنش افزایش پیدا می‌کند. بر همین اساس، بالسامو و همکارانش با استفاده از مفاهیم بنیادین فراکتالی که

شیمیزو و همکارانش برای اولین بار با استفاده از مدل کبیونی و لون‌اشپیل برای بستری سیال حبابی، راکتور کربناتور را مدل‌سازی کردند و نتایج نشان داد که ارتفاع راکتور تأثیرگذارترین مشخصه بر روی راندمان راکتور کربناتور است [۱۲، ۱۳]. لاشراس^۱ و همکارانش فرایند چرخه کلسیم را براساس گاز خروجی از یک نیروگاه مرجع ۱۰۵۲ مگاواتی و با استفاده از مدل هیدرودینامیکی K-L مدل‌سازی کردند و نتایج نشان داد که عملکرد راکتور کربناتور به موجودی جامد در داخل بستر و نسبت جریان در گردش، حساس است؛ ولی نسبت جریان جبرانی، تأثیر بسیار کمی بر روی راندمان کربناتور دارد [۲۷].

هدف از این تحقیق، مدل‌سازی راکتور کربناتور با استفاده از یک مدل جامع سینتیکی-هیدرودینامیکی و بررسی تأثیر جریان جبرانی از جاذب تازه و جریان در گردش از مواد جامد در شرایط حضور و عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش بر روی بازده راکتور کربناتور است. برای اعتبارسنجی مدل سینتیکی، داده‌های حاصل از سامانه آزمایشگاهی بستری سیال در شرایط سخت و در دو حالت حضور و عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش که کوپولا^۲ [۲۸] انجام داده، استفاده شده است. در واقع، نوآوری اصلی این تحقیق، در نظر گرفتن شرایط واقعی واکنش از نظر شرایط عملیاتی سخت و حضور گاز دی‌اکسید سولفور در محیط واکنش و هم‌چنین بررسی تأثیر جریان جبرانی و جریان گردشی بر روی بازده راکتور کربناتور است.

۲. مدل‌سازی

۲-۱ مدل‌سازی سینتیک واکنش

نرخ لحظه‌ای واکنش کربناسیون باتیبا طبق رابطه (۵) ارائه شده است [۲۵]:

$$\frac{dX_{CaO}}{dt} = \frac{K_S S_0 (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) (1 - X_{CaO}) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_{CaO})}}{(1 - \varepsilon) \left[1 + \frac{\beta Z}{\psi} \left(\sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_{CaO})} \right) \right]} \quad (4)$$

که K_S ثابت سرعت واکنش در مرحله کنترل‌کننده شیمیایی، S_0

1. Lasheras
2. Coppola

راکتور کربناتور از مدل K-L استفاده شد و ابعاد کربناتور و سایر مشخصه‌های مرتبط با آن، بر مبنای گاز دودکش خروجی از نیروگاه مرجع ۱۰۵۲ مگاواتی ارائه شده در تحقیق لاشراس و همکاران است [۲۷]. مدل هیدرودینامیکی K-L شامل سه بخش اصلی است؛ بخش اول توزیع ذرات در داخل بستر سیال گردشی، بخش دوم نرخ جذب گاز دی‌اکسید کربن و بخش سوم بازده کلی جذب دی‌اکسید کربن به وسیله راکتور کربناتور را حساب می‌کند.

۲-۲-۱ توزیع ذرات در بالابرنده راکتور بسترسیال گردشی

در مدل K-L، راکتور کربناتور به دو ناحیه متراکم و رقیق تقسیم می‌شود که ناحیه متراکم با ارتفاع H_d در بخش پایینی راکتور قرار دارد و کسر حجمی ذرات جامد در این بخش (ε_{sd}) ثابت است. ناحیه رقیق نیز با ارتفاع H_L در بخش بالایی راکتور قرار دارد و کسر حجمی ذرات جامد در این ناحیه به صورت نمایی در طول راکتور کاهش می‌یابد. کسر حجمی ذرات در خروجی راکتور (ε_{se}) با استفاده از رابطه زیر حساب می‌شود [۱۵].

$$\varepsilon_{se} = \varepsilon_s^* + (\varepsilon_{sd} - \varepsilon_s^*) \exp(-aH_L) \quad (10)$$

که $a = 0.5 \text{ m}^{-1}$ ثابت تخریب جامدات در ناحیه رقیق است و ε_{sd} نیز در رژیم سیالیت سریع، برابر با ۰/۱۶ فرض می‌شود. ε_s^* ظرفیت حمل اشباع گاز است و از رابطه زیر حساب می‌شود [۲۷]:

$$\varepsilon_s^* = G_s^* \left((u_0 - u_T) \rho_s \right)^{-1} \quad (11)$$

که ρ_s چگالی مواد جامد، $u_0 = 6 \text{ m/s}$ سرعت ورودی گاز، u_T سرعت حدی گاز و G_s^* فلاکس جرمی اشباع جامدات است و از رابطه زیر به دست می‌آید [۲۷]:

$$G_s^* = 23.7 \left[\rho_g u_0 \exp(-5.5(u_T u_0^{-1})) \right] \quad (12)$$

که ρ_g چگالی گاز است. با در نظر گرفتن $H_T = 3.0 \text{ m}$ به عنوان مجموع ارتفاع نواحی متراکم و رقیق، رابطه زیر به دست خواهد آمد [۲۷]:

بیان گر متغیر بودن مشخصه‌های توصیف کننده فرایند در طول زمان است، با معرفی مشخصه D_{PF} به جای D_P مدل استاندارد حفره‌های تصادفی را اصلاح کردند [۲۶]:

$$D_{PF} = D_{Pi} (t+1)^{-h} \quad (8)$$

که D_{PF} نفوذپذیری به دست آمده از روش شبه فراکتالی و D_{Pi} نیز نفوذپذیری اولیه فراکتالی در لایه محصول است. در این رابطه، h برای محیط‌های همگن برابر با صفر و برای محیط‌های ناهمگن که فرایند دارای محدودیت‌های نفوذی است، بین صفر تا یک در نظر گرفته می‌شود. در نهایت با جای گذاری رابطه (۹) در رابطه (۵)، مدول بایوت اصلاح شده شبه فراکتالی نیز به صورت زیر به دست خواهد آمد [۲۶]:

$$\beta_F = \frac{2rK_s P_{CaO} (1 - \varepsilon)}{sM_{CaO} D_{PF} S_0} \quad (9)$$

سایر روابط مورد استفاده در مدل شبه فراکتال حفره‌های تصادفی، مشابه روابط استفاده شده در مدل استاندارد حفره‌های تصادفی است. مشخصه‌های مورد استفاده در این بخش و در مدل سینتیکی، در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱. خصوصیات و مشخصه‌های ساختاری جاذب مورد استفاده در مدل سینتیکی.

Table 1. Characteristics and Structural parameters of adsorbent used in kinetic model.

Parameter	Value	Unit	Reference
CCO_2	1.98e-3	kmol/m ³	[26]
L_0	3.91e14	m/m ³	[26]
S_0	3.41e7	m ² /m ³	[26]
h	0.99	-	[26]
M_{CaO}	56	kg/kmol	[15]
ρ_{CaO}	3350	kg/m ³	[26]
ε	0.42	-	[26]

۲-۲ مدل سازی هیدرودینامیک بستر سیال

در این تحقیق برای مدل سازی هیدرودینامیکی و محاسبه بازده

حساب می‌شوند. با در نظر گرفتن مراحل سریع و کند، نرخ کلی واکنش کربناسیون (K_r) چنین حساب می‌شود [۲۷]:

$$K_r = (d_p K_g^{-1} + K_{fi}^{-1})^{-1} \quad (17)$$

که $d_p = 150 \cdot 0 \text{ m}$ قطر ذره و K_g ضریب انتقال جرم خارجی گاز دی‌اکسید کربن است و نرخ واکنش کربناسیون (K_{fi}) نیز با رابطه زیر حساب می‌شود [۲۷]:

$$K_{fi} = K_S X_{\max, \text{ave}} S_0 \rho_{\text{CaO}} M_{\text{CaO}}^{-1} (1-X)^{2/3} \quad (18)$$

که X کسری از ذرات اکسید کلسیم است که به کربنات کلسیم تبدیل می‌شود و با استفاده از روابط بخش سینتیکی حساب می‌شود. در واقع، این بخش محل اصلی ادغام مدل سینتیکی با مدل هیدرودینامیکی است.

۲-۲-۳ بازده کلی جذب گاز دی‌اکسید کربن

در مدل K-L، بازده کلی کربناتور براساس غلظت‌های ورودی و خروجی گاز دی‌اکسید کربن است و مطابق زیر به دست می‌آید [۱۵]:

$$E_{\text{CO}_2} = 1 - C_{\text{CO}_2, \text{out}} C_{\text{CO}_2, \text{in}}^{-1} \quad (19)$$

که با در نظر گرفتن نواحی متراکم و رقیق، $C_{\text{CO}_2, \text{out}}$ به صورت زیر نوشته می‌شود [۱۵]:

$$(C_{\text{CO}_2, \text{out}} C_{\text{CO}_2, \text{in}}^{-1}) = (C_{\text{CO}_2, \text{d}} C_{\text{CO}_2, \text{in}}^{-1}) (C_{\text{CO}_2, \text{out}} C_{\text{CO}_2, \text{d}}^{-1}) \quad (20)$$

که $C_{\text{CO}_2, \text{d}}$ غلظت گاز دی‌اکسید کربن در بالای ناحیه متراکم است و از رابطه زیر حساب می‌شود [۲۷]:

$$C_{\text{CO}_2, \text{d}} = \left[\exp(K_{ff} \delta H_d u_0^{-1}) \right]^{-1} C_{\text{CO}_2, \text{in}} \quad (21)$$

$$W_t (A_t \rho_s)^{-1} = (\varepsilon_{sd} - \varepsilon_{se}) (a^{-1}) + H_t \varepsilon_{sd} - H_L (\varepsilon_{sd} - \varepsilon_s^*) \quad (13)$$

که $A_t = 194 \text{ m}^2$ سطح مقطع کربناتور و W_t موجودی جامد در داخل بستر و به عنوان مشخصه ورودی مسئله است که حل هم‌زمان روابط (۱۰) و (۱۳)، مقادیر اصلی مربوط به H_L و ε_{se} به دست خواهد آمد.

۲-۲-۲ نرخ جذب گاز دی‌اکسید کربن

در یک سامانه پیوسته متشکل از راکتور بسترسیال گردش، طیف وسیعی از ذرات جامد که تعداد چرخه‌های مختلفی را طی کرده باشند، وجود دارد. از همین رو، آبانادس و همکارانش رابطه زیر را به عنوان کسری از ذرات جامد که N بار سامانه را طی کرده باشند، ارائه کردند [۲۹]:

$$I_N = (F_0 F_R^{N-1}) (F_0 + F_R)^{-N} \quad (14)$$

که F_0 جریان جبرانی و F_R جریان برگشتی از کلسینر به کربناتور است. میانگین حداکثر میزان تبدیل واکنش کربناسیون پس از N چرخه، با استفاده از رابطه زیر حساب می‌شود [۱۵]:

$$X_{\max, \text{ave}} = \sum_{N=1}^{N=\infty} I_N X_N \quad (15)$$

که X_N حداکثر تبدیل مولی اکسید کلسیم به کلسیم کربنات بعد از N چرخه است و براساس رابطه شبه تجربی ارائه شده و الورد و همکارانش در شرایط سخت و واقعی از چرخه کلسیم، مطابق رابطه (۱۶) به دست می‌آید [۳۰]:

$$X_N = X_r + \left(X_1 \times \left(k(N-1) + (1 - X_r X_1^{-1})^{-1} \right) \right) \quad (16)$$

که X_1 درصد تبدیل کربناسیون در چرخه اول و X_r و k نیز به ترتیب تبدیل باقی مانده و ثابت غیرفعال شدن جاذب است که از راه برازش رابطه (۱۸) بر روی داده‌های تجربی حاصل از واکنش کربناسیون

δ کسر حجمی ذرات در ناحیه متراکم مرکزی و K_{ff} ضریب واکنش در رژیم سیالیت سریع است. $CCO_{2,d}$ نیز از رابطه (۲۴) حساب می‌شود [۲۷].

$$\ln \frac{C_{CO_2,d}}{C_{CO_2,out}} = \frac{(1-\epsilon_f)_{bed} K_f}{u_0 a} \left[1 - \exp(-aH_L) - \frac{1-\eta_{bed}}{1+a/a} \left(1 - \frac{1}{\exp((a+a')H_L)} \right) \right] \quad (22)$$

که، $a' = 6/62 \text{ m}^{-1}$ ثابت تخریب گروهی جامدات، ϵ_f تخلخل ناحیه بالایی بخش متراکم و η_{bed} نیز بازده تماس در بخش بالایی ناحیه متراکم است. در نهایت، با محاسبه $CCO_{2,d}$ و $CCO_{2,out}$ و جای‌گذاری آن در رابطه (۲۰)، نسبت غلظت‌های ورودی و خروجی گاز دی‌اکسید کربن به دست می‌آید و بازده راکتور کربناتور از رابطه (۱۹) حساب می‌شود. در نهایت، داده‌های مورد استفاده در مدل سینتیکی و هیدرودینامیکی با در نظر گرفتن شرایط محیط واکنش در جدول (۲)، ارائه شده است.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ اعتبار سنجی مدل سینتیکی

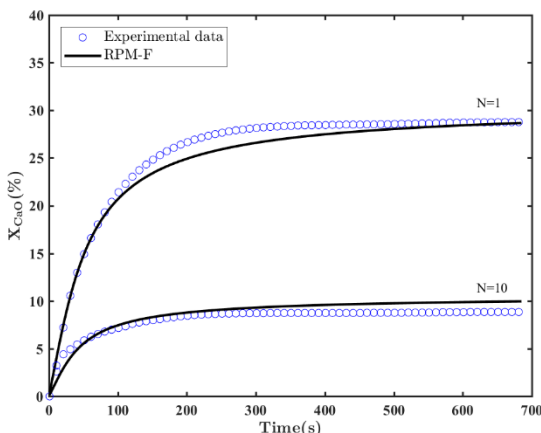
شکل (۳)، نتایج تجربی حاصل از واکنش کربناسیون و هم‌چنین نتایج متناظر حاصل از اعمال مدل سینتیکی شبه‌فراکتال حفره‌های تصادفی را در چرخه‌های انتخابی ۱ و ۱۰ نشان می‌دهد. براساس این شکل، میزان تبدیل نهایی حاصل از واکنش کربناسیون در اولین

چرخه برابر با ۲۸/۷۷٪ است که با کاهش در چرخه‌های بعدی، به ۸/۸۵٪ در چرخه ۱۰ می‌رسد که نشان‌دهنده کاهش ۲۰ درصدی در طول ۱۰ چرخه متوالی است. این کاهش در نتیجه مسدود شدن حفره‌ها، از دست رفتن سطح فعال جاذب و کاهش ظرفیت جذب جاذب پس از طی چرخه‌های متوالی است. مطابق شکل (۳)، نتایج حاصل از اعمال مدل سینتیکی بر روی داده‌های تجربی نشان می‌دهد که این مدل بخش مربوط به مرحله کند را (از ابتدای واکنش تا حدود ثانیه ۱۳۰) به خوبی مدل کرده و کاملاً منطبق بر داده‌های آزمایشگاهی است؛ ولی از نقطه گذار (تبدیل مرحله سریع به کند) تا ثانیه ۵۰۰، خطای مطلق در حدود ۱/۷٪ بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل مشاهده می‌شود که البته از ثانیه ۵۰۰ تا انتهای واکنش این اختلاف به صفر می‌رسد. روند ناهماهنگ به وجود آمده میان مدل و داده‌های تجربی ناشی از شرایط انجام واکنش است و معمولاً در بیشتر سامانه‌های آزمایشی برای چرخه اول رخ می‌دهد که در بیشتر تحقیقات از اختلاف و خطاهای مشاهده شده در چرخه اول صرف نظر می‌شود [۲۴]. با توجه به این شکل، مدل سینتیکی در چرخه ۱۰ نیز به صورت قابل قبولی، منطبق بر داده‌های تجربی است و نواحی سریع و کند از واکنش را به خوبی مدل کرده است؛ به طوری که بیشترین خطای مطلق میان داده‌های آزمایشگاهی و مدل در این چرخه نیز در حدود ۱/۸ درصد است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که این مدل سینتیکی، پیشرفت واکنش کربناسیون را در شرایط عدم حضور گاز دی‌اکسید سولفور در محیط واکنش، با دقت قابل قبولی مدل می‌کند.

جدول ۲. داده‌های مورد استفاده در مدل سینتیکی و هیدرودینامیکی براساس شرایط عملیاتی واکنش.

Table 2. Parameters used in kinetic and hydrodynamic models based on operational reaction condition.

Parameter	Operational reaction condition		Unit	Reference
	presence of SO ₂ gas	Absence of SO ₂ gas		
X _l	22.24%	28.77%	-	-
X _r	0.0048	0.0774	-	-
K	2.049	1.502	-	-
K _S	5.64e-8	5.17e-8	m ⁴ /(kmol.s)	[26]
D _{Pi}	1.97e-13	3.89e-13	m ² /s ^(1-h)	[26]

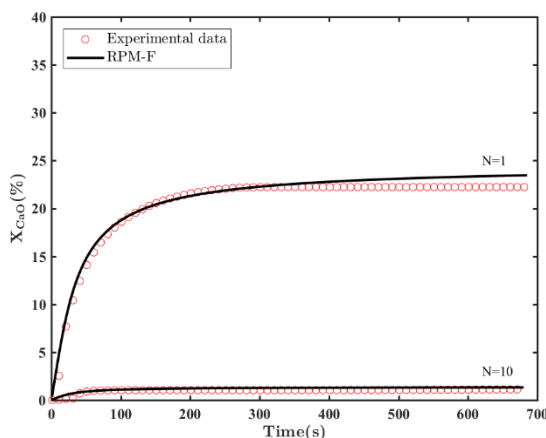


شکل ۳. اعمال مدل شبه‌فراکتال حفره‌های تصادفی بر روی داده‌های تجربی حاصل از کربناسیون در شرایط عدم حضور گاز دی‌اکسید سولفور.

Figure 3. Applying RPM-F model on the experimental carbonation data in the absence of SO_2 gas.

می‌آید که در مقایسه با چرخه مشابه از شکل (۳)، اختلافی در حدود ۷/۷۴٪ مشاهده می‌شود که به دلیل واکنش‌های سولفاسیون است. براساس شکل (۴)، مدل شبه‌فراکتال حفره‌های تصادفی واکنش کربناسیون را در چرخه اول و در مرحله سریع، به خوبی و بدون هیچ خطایی مدل می‌کند، ولی از ثانیه ۲۵۰ (اوایل مرحله کند) تا انتهای واکنش، خطای مطلق میان نتایج حاصل از مدل و داده‌های آزمایشگاهی رفته‌رفته افزایش می‌یابد و در نهایت، این خطا به ۲/۵٪ می‌رسد. در چرخه ۱۰ام نیز بیشترین خطای مطلق میان مدل و داده‌های تجربی در حدود ۰/۴٪ و قابل نظر کردن است.

شکل (۴)، نتایج تجربی حاصل از واکنش کربناسیون و همچنین نتایج متناظر حاصل از اعمال مدل سینتیکی بر روی داده‌های تجربی را در شرایط حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش و در چرخه‌های انتخابی ۱ و ۱۰ نشان می‌دهد. براساس این شکل، میزان تبدیل نهایی به دست آمده از واکنش کربناسیون در چرخه اول برابر با ۲۲/۲۴٪ است که در مقایسه با چرخه مشابه از شکل (۳) (عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد و با مقدار ۲۸/۷۷٪)، اختلافی در حدود ۶/۵٪ مشاهده می‌شود که این کاهش اضافی در میزان تبدیل به دلیل مصرف بیشتر جاذب از راه واکنش سولفاسیون (واکنش‌های (۲) و (۳)) است. در چرخه ۱۰ام نیز، میزان تبدیل نهایی ۱/۱۱٪ به دست



شکل ۴. اعمال مدل شبه‌فراکتال حفره‌های تصادفی بر روی داده‌های تجربی حاصل از کربناسیون در شرایط حضور گاز دی‌اکسید سولفور.

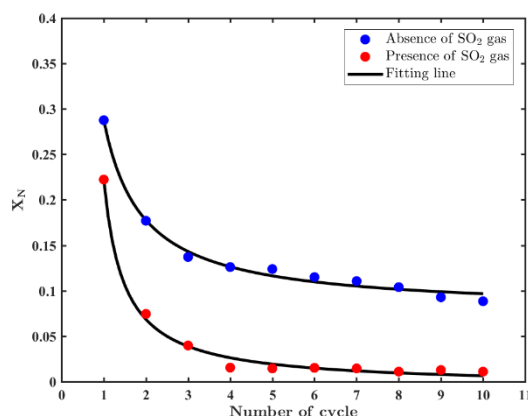
Figure 4. Applying RPM-F model on the experimental carbonation data in the presence of SO_2 gas.

بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که مدل سینتیکی ارائه‌شده، در هر دو شرایط حضور و عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش، به‌دلیل تفکیک مناسب مراحل سریع و کند و همچنین داشتن خطای مطلق بسیار کم با داده‌های آزمایشگاهی، نتایج قابل قبولی از پیشرفت واکنش کربناسیون ارائه می‌دهد و می‌تواند به‌عنوان یک مدل سینتیکی موفق در سامانه چرخه کلسیم به‌کار می‌رود. لازم به ذکر است که برای محاسبه مشخصه‌های X_r و K موجود در رابطه (۱۶)، میزان تبدیل نهایی در هر چرخه به‌عنوان تابعی از شماره چرخه رسم می‌شود و سپس با برازش رابطه (۱۶) بر روی داده‌های حاصل، مشخصه‌های اشاره‌شده حساب می‌شوند. شکل (۵) برازش رابطه (۱۶) بر روی داده‌های حاصل از واکنش کربناسیون را در شرایط حضور و عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش برای محاسبه مشخصه‌های X_r و K نشان می‌دهد. براساس این شکل و جدول (۲)، حضور گاز دی‌اکسید گوگرد سبب شده تا نسبت به شرایط واکنشی دیگر، میزان تبدیل باقی‌مانده کاهش و ثابت غیرفعال شدن افزایش یابد.

۲-۳ بررسی بازده راکتور کربناتور براساس مشخصه‌های مهم فرایندی

موجودی جامد در داخل بستر، جریان در گردش از مواد جامد و جریان جبرانی، ازجمله مهم‌ترین مشخصه‌های فرایندی است و بررسی نحوه اثرگذاری این مشخصه‌ها بر روی بازده راکتور کربناتور، نقش مهمی در درک فرایند چرخه کلسیم دارد. لازم به ذکر است

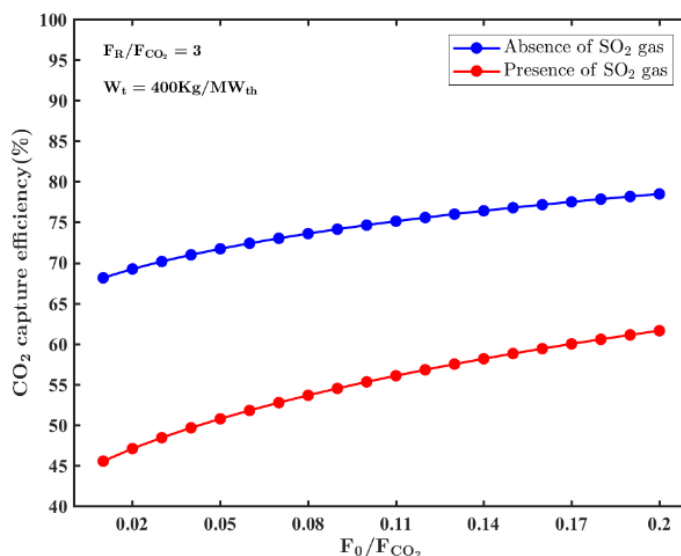
که با توجه به موارد مطرح‌شده بخش‌های قبلی، جریان گاز دودکش خروجی از نیروگاه‌ها، بسته به سوخت اولیه مورد استفاده معمولاً حاوی ۱۵٪ حجمی گاز دی‌اکسید کربن است و بر همین اساس، در این تحقیق، نرخ جریان ورودی این گاز به داخل کربناتور (F_{CO_2}) مقدار ثابت ۰/۱ کیلوگرم بر ثانیه در نظر گرفته شده است. با توجه به مقادیر ارائه‌شده برای مشخصه‌های مختلف در بخش مدلسازی، بازده مربوط به راکتور کربناتور حالت پایه برای مدلسازی و در شرایط حضور و عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد به‌ترتیب در حدود ۶۸٪ و ۴۵٪ حساب شد. شکل (۶) نتایج حاصل از مدلسازی برای بازده راکتور کربناتور را در W_t برابر با ۴۰۰ کیلوگرم بر مگاوات و در نسبت ۳ از F_0/F_{CO_2} ، به‌عنوان تابعی از F_0/F_{CO_2} نشان می‌دهد. طبق رابطه (۱۴)، با افزایش جریان جبرانی مقدار T_N و به‌تبع آن $X_{max,ave}$ افزایش می‌یابد که در نتیجه این تغییرات، به‌دلیل افزایش K_{Fi} ، بازده راکتور کربناتور طبق رابطه (۱۹) افزایش می‌یابد. مطابق این شکل، در شرایط عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش، با افزایش ۲۰ برابری F_0/F_{CO_2} از حالت پایه ۰/۱ به ۰/۲، بازده راکتور کربناتور با ۱۰/۳۴٪ افزایش از ۶۸/۱۳٪ به ۷۸/۴۷٪ می‌رسد. همچنین در این شرایط، بازده راکتور کربناتور در نسبت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴ و ۰/۰۵ از F_0/F_{CO_2} ، به‌ترتیب برابر با ۶۸/۱۳٪، ۶۹/۲۲٪، ۷۰/۱۵٪، ۷۰/۹۷٪ و ۷۱/۷۱٪ است و اختلاف یک‌به‌یک موجود میان این درصدها نیز به‌ترتیب برابر با ۱/۰۹، ۰/۹۳، ۰/۸۲ و ۰/۷۴ است که نشان‌دهنده کاهش در آهنگ تغییرات بازده راکتور کربناتور با افزایش F_0/F_{CO_2} است. با وجود تأثیر



شکل ۵. برازش رابطه ۱۶ بر روی داده‌های حاصل از کربناسیون برای محاسبه X_r و k .
Figure 5. Fitting of Eq. (16) on the experimental carbonation data to calculate k and X_r .

تجزیه و جاذب احیا می‌شود، دوباره به داخل راکتور کربناتور بازگردانده می‌شود که باتوجه به شرایط واکنش، مواد خروجی از سامانه فقط بخشی از جاذب غیرفعال شده خواهد بود. باید توجه داشت که در هر دو شرایط حضور و عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش، جاذب احیاشده کارایی اولیه خود را از دست می‌دهد و باتوجه به این که در شرایط واکنشی اول نسبت به شرایط واکنشی دوم، جاذب احیاشده کم‌تری به داخل راکتور برمی‌گردد (به دلیل تبدیل بخشی از جاذب اولیه به سولفات کلسیم و خارج شدن آن از سامانه)، از همین رو، در این شرایط، در صورت افزایش جریان جبرانی، جذب دی‌اکسید کربن، بیشتر با جاذب تازه انجام می‌شود و باعث می‌شود تا پیشرفت واکنش کربناسیون و در نتیجه، افزایش در بازده راکتور کربناتور، اندکی بیشتر از شرایط واکنشی دوم باشد. در این شرایط واکنشی نیز، بازده راکتور کربناتور در نسبت‌های 0.1 ، 0.2 ، 0.3 ، 0.4 و 0.5 از F_0/F_{CO_2} ، به ترتیب برابر با 45.75% ، 47.08% ، 48.43% ، 49.64% و 50.75% است و اختلاف یک‌به‌یک موجود میان این درصدها نیز نشان‌دهنده کاهش در آهنگ تغییرات بازده راکتور کربناتور با افزایش F_0/F_{CO_2} است.

مثبتی که افزایش جریان جبرانی بر روی بازده راکتور کربناتور می‌گذارد، از طرفی نیز باعث می‌شود تا مقدار مواد موجود در سامانه بیشتر شود و در نتیجه آن، میزان غیرفعال شدن یا تخریب مواد جامد در داخل بستر نیز افزایش یابد که در اثر آن، آهنگ افزایش در بازده راکتور کربناتور کم می‌شود. در شرایط حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش نیز، با افزایش 20 برابری F_0/F_{CO_2} از حالت پایه 0.1 به 0.2 ، بازده راکتور کربناتور با 16.09% افزایش از 45.75% به 61.84% می‌رسد که در مقایسه با شرایط واکنشی قبلی، بازده راکتور کربناتور به دلیل واکنش‌های سولفاسیون مقادیر کمتری دارد، ولی میزان افزایش در بازده راکتور کربناتور در اثر افزایش F_0/F_{CO_2} ، بیشتر از حالت قبلی است. چنان‌که در بخش‌های قبلی اشاره شد، حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در داخل راکتور کربناتور سبب می‌شود تا بخشی از جاذب به سولفات کلسیم و بخشی از آن به کربنات کلسیم تبدیل شود که با انتقال این مواد به داخل کلسینر و تجزیه کربنات کلسیم، جاذب احیاشده دوباره به کربناتور برمی‌گردد و در مقابل، سولفات کلسیم به دلیل پایداری حرارتی و عدم تجزیه در شرایط دمایی کلسینر، به همراه بخشی از جاذب که غیرفعال شده است، از سامانه خارج می‌شود. از طرفی، در شرایط عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش، تمامی مواد ورودی به داخل کلسینر،



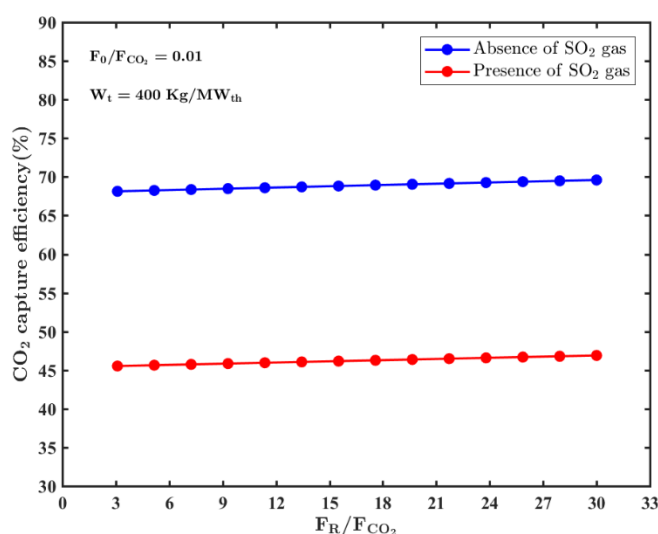
شکل ۶. نتایج حاصل از مدل‌سازی از تأثیر نسبت‌های مختلف از F_0/F_{CO_2} در شرایط حضور و عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد.

Figure 6. Results of modeling of the effect of different F_0/F_{CO_2} ratios in the presence and absence of SO₂ gas.

سولفاسیون جاذب احیاشده‌ای است که از راه افزایش در جریان گردشی، وارد کربناتور شده‌است. نتایج نشان می‌دهد که در هر دو شرایط حضور و عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش، افزایش در نسبت جریان گردشی، تأثیر بسیار ناچیزی بر روی بازه راکتور کربناتور خواهد داشت.

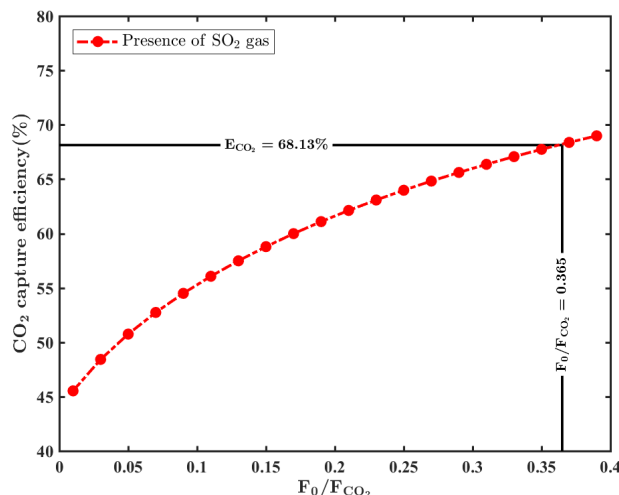
چنان‌که اشاره شد، حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش سبب می‌شود تا جریان جبرانی بیشتری برای حفظ نسبت کلسیم بر دی‌اکسید کربن در چرخه‌های جذب دی‌اکسید کربن مورد نیاز باشد. به معنای دقیق‌تر، در شرایط حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش، برای دستیابی به یک بازده برابر با شرایط عدم حضور این گاز در محیط واکنش، نسبت‌های بزرگتری از F_0/F_{CO_2} مورد نیاز است. براساس موارد مطرح‌شده در بخش‌های قبلی، بازده حساب‌شده برای راکتور کربناتور در پایه‌ای‌ترین حالت و در شرایط عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش، در حدود $68/13\%$ است که شکل (۸)، استفاده از مدل ارائه‌شده برای محاسبه حداقل نسبت مورد نیاز از F_0/F_{CO_2} را برای دستیابی به این بازده در شرایط پایه مدل‌سازی و حضور گاز دی‌اکسید گوگرد نشان می‌دهد. مطابق این شکل، در نسبت $0/365$ از F_0/F_{CO_2} ، بازده راکتور کربناتور به $68/13\%$ درصد می‌رسد که $36/5$ برابر بزرگتر از نسبت $0/01$ مورد نیاز در شرایط عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد است.

نتایج حاصل از مدل‌سازی برای بررسی تأثیر نسبت‌های مختلف از جریان گردشی، در شکل (۷) ارائه شده‌است. این شکل بازده راکتور کربناتور را به‌عنوان تابعی از F_0/F_{CO_2} در W_t برابر با 400 کیلوگرم بر مگاوات و نسبت $0/01$ از F_0/F_{CO_2} نشان می‌دهد. افزایش جریان گردشی دو اثر متقابل به‌همراه دارد. در حالت اول با افزایش این مشخصه، فلاکس جرمی در خروجی راکتور و به‌تبع آن، کسر حجمی ذرات جامد در خروجی راکتور افزایش می‌یابد و به‌دلیل افزایش ارتفاع ناحیه متراکم، بازده راکتور کربناتور نیز بیشتر می‌شود. هم‌چنین، افزایش جریان گردشی باعث می‌شود تا Γ_N کاهش یابد و در اثر آن، K_{fi} و $X_{max,ave}$ کم شود که در نتیجه این تغییرات نیز بازده راکتور کربناتور کاهش خواهد یافت. با توجه به تأثیرگذاری بیشتر ارتفاع ناحیه متراکم بر روی بازده راکتور کربناتور، براینده این تغییرات، افزایش بسیار جزئی در بازده راکتور کربناتور خواهد بود. براساس شکل (۷)، در شرایط عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش، با افزایش 10 برابری نسبت F_R/F_{CO_2} از حالت پایه 3 به 30 ، بازده راکتور کربناتور با $1/47\%$ افزایش از $68/13\%$ به $69/60\%$ می‌رسد. هم‌چنین در شرایط حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش نیز، با افزایش 10 برابری نسبت F_R/F_{CO_2} ، بازده راکتور کربناتور با $1/37\%$ افزایش، از $45/53\%$ به $46/90\%$ می‌رسد که در مقایسه با شرایط واکنشی قبلی، میزان افزایش در بازده راکتور کربناتور در حدود $0/1\%$ کمتر است که به‌دلیل واکنش



شکل ۷. نتایج حاصل از مدل‌سازی از تأثیر نسبت‌های مختلف از F_R/F_{CO_2} در شرایط حضور و عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد.

Figure 7. Results of modeling of the effect of different F_R/F_{CO_2} ratios in the presence and absence of SO_2 gas.



شکل ۸. نتایج حاصل از مدل‌سازی در شرایط حضور گاز دی‌اکسید گوگرد برای محاسبه حداقل نسبت مورد نیاز از F_0/F_{CO_2} برای دستیابی به بازده مشابه با شرایط عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد.

Figure 8. Results of modeling in the presence of SO_2 gas to calculate minimum-required ratio of F_0/F_{CO_2} in order to achieve same efficiency in the absence of SO_2 gas.

واکنشی افزایش در نسبت جریان گردشی حتی تا میزان ۱۰ برابر مقدار اولیه، تأثیر بسیار کمی بر روی بازده راکتور کربناتور دارد و از همین رو، می‌توان از این تأثیر این مشخصه صرف نظر کرد. در نهایت، نتایج نشان داد که در حالت پایه برای مدل‌سازی و در شرایط حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش، برای دستیابی به مقدار بازده برابر با شرایط عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد لازم است تا نسبت جریان جبرانی در حدود $36/5$ برابر افزایش یابد.

مراجع

- [1] Hanifa, M., Agarwal, R., Sharma, U., Thapliyal, P. C., & Singh, L. P. (2023). A review on CO_2 capture and sequestration in the construction industry: Emerging approaches and commercialised technologies. *Journal of CO_2 Utilization*, 67, 102292.
- [2] Tahmasebpoor, M., Iranvandi, M., Heidari, M., Azimi, B., & Pevida, C. (2023). Development of novel waste tea-derived activated carbon promoted with SiO_2 nanoparticles as highly robust and easily fluidizable sorbent for low-temperature CO_2 capture. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 110437.
- [3] Gautam, A., & Mondal, M. K. (2023). Review of recent trends and various techniques for CO_2 capture: Special emphasis on biphasic amine solvents. *Fuel*, 334, 126616.

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق، با در نظر گرفتن ویژگی‌های جاذب و هیدرودینامیک بسترسیال در رژیم سیالیت سریع، یک مدل سینتیکی بهبودیافته و یک مدل هیدرودینامیکی با یکدیگر ادغام شد و در دو حالت حضور و عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش و در شرایط سخت چرخه کلسیم، تأثیر نسبت‌های مختلف از جریان جبرانی از جاذب تازه و جریان در گردش از مواد جامد بر روی بازده راکتور کربناتور بررسی شد. برای اعتبارسنجی مدل سینتیکی، داده‌های تجربی به دست آمده از سامانه آزمایشگاهی راکتور بسترسیال استفاده شد و نتایج حاصل از اعمال مدل سینتیکی شبه‌فراکتالی حفره‌های تصادفی بر روی این داده‌ها نشان داد که در چرخه‌های انتخابی ۱ و ۱۰، بیشترین خطای مطلق میان داده‌های آزمایشگاهی و مدل در شرایط عدم حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش به ترتیب برابر با $1/7\%$ و $1/8\%$ و در شرایط حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش نیز $2/5\%$ و $0/4\%$ درصد است که نشان می‌دهد مدل حفره‌های تصادفی شبه‌فراکتالی نتایج قابل قبولی از پیش‌بینی و پیشرفت واکنش کربناسیون ارائه می‌دهد. نتایج نشان داد که با افزایش نسبت جریان جبرانی، بازده راکتور کربناتور به صورت قابل توجهی افزایش یافته، ولی این افزایش، در شرایط حضور گاز دی‌اکسید گوگرد در محیط واکنش، در مقایسه با شرایط عدم حضور این گاز، اندکی بیشتر است. نتایج نشان داد که در هر دو شرایط

- [4] Chang, M. H., Huang, C. M., Liu, W. H., Chen, W. C., Cheng, J. Y., Chen, W., ... & Hsu, H. W. (2013). Design and experimental investigation of calcium looping process for 3-kW_{th} and 1.9-MW_{th} facilities. *Chemical Engineering & Technology*, 36(9), 1525-1532.
- [5] Chen, S., Qin, C., Yin, J., Zhou, X., Chen, S., & Ran, J. (2021). Understanding sulfation effect on the kinetics of carbonation reaction in calcium looping for CO₂ capture. *Fuel Processing Technology*, 221, 106913.
- [6] Li, Y., Li, Z., Wang, H., & Cai, N. (2020). CaO carbonation kinetics determined using micro-fluidized bed thermogravimetric analysis. *Fuel*, 264, 116823.
- [7] Jang, K., Feng, Y., & Li, H. (2021). Investigation of Bubble Behavior in Gas-Solid Fluidized Beds with Different Gas Distributors. *Chemical Engineering & Technology*, 44(4), 723-731.
- [8] Nikjou, N., Sotudeh, G. R., Mostoufi, N., & Zarghami, R. (2022). Experimental Investigation of Bubble Growth in a Semi-Cylindrical Gas-Solid Fluidized Bed. *Iranian Chemical Engineering Journal – Vol. 21, No. 125 (2023): 69-78*, In Persian.
- [9] S. Torfeh, R. Kouhikamali, Performance Evaluation of a Fluidized Bed Reactor by Studying the Hydrodynamics and Thermal Properties of Different Solid Particles, *Amirkabir J. Mech Eng.*, 53(3) (2021): 1573-1590. In Persian.
- [11] Kunii, D., & Levenspiel, O. (1991). *Fluidization engineering*. Butterworth-Heinemann.
- [12] Siedlecki, M., De Jong, W., & Verkooyen, A. H. (2011). Fluidized bed gasification as a mature and reliable technology for the production of bio-syngas and applied in the production of liquid transportation fuels—a review. *Energies*, 4(3), 389-434.
- [13] Shimizu, T., Hiramata, T., Hosoda, H., Kitano, K., Inagaki, M., & Tejima, K. (1999). A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes. *Chemical Engineering Research and Design*, 77(1), 62-68.
- [14] Hanak, D. P., Anthony, E. J., & Manovic, V. (2015). A review of developments in pilot-plant testing and modelling of calcium looping process for CO₂ capture from power generation systems. *Energy & Environmental Science*, 8(8), 2199-2249.
- [15] Maparanyanga, T., & Lokhat, D. (2021). Modelling of a calcium-looping fluidized bed reactor system for carbon dioxide removal from flue gas. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 16(3), 691-703.
- [16] Sattari, F., Tahmasebpour, M., Valverde, J. M., Ortiz, C., & Mohammadpourfard, M. (2021). Modelling of a fluidized bed carbonator reactor for post-combustion CO₂ capture considering bed hydrodynamics and sorbent characteristics. *Chemical Engineering Journal*, 406, 126762.
- [17] Salaudeen, S. A., Acharya, B., & Dutta, A. (2018). CaO-based CO₂ sorbents: A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling. *Journal of CO₂ Utilization*, 23, 179-199.
- [18] Zhou, Z., Xu, P., Xie, M., Cheng, Z., & Yuan, W. (2013). Modeling of the carbonation kinetics of a synthetic CaO-based sorbent. *Chemical Engineering Science*, 95, 283-290.
- [19] Luo, C., Zheng, Y., Yin, J., Qin, C., Ding, N., Zheng, C., & Feng, B. (2013). Effect of sulfation during oxy-fuel calcination stage in calcium looping on CO₂ capture performance of CaO-based sorbents. *Energy & Fuels*, 27(2), 1008-1014.
- [20] Alonso, M., Cordero, J. M., Arias, B., & Abanades, J. C. (2014). Sulfation rates of particles in calcium looping reactors. *Chemical Engineering & Technology*, 37(1), 15-19.
- [21] Haaf, M., Hilz, J., Helbig, M., Weingärtner, C., Stallmann, O., Ströhle, J., & Eppe, B. (2018). Assessment of the operability of a 20 MWth calcium looping demonstration plant by advanced process modelling. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 75, 224-234.
- [22] Ströhle, J., Junk, M., Kremer, J., Galloy, A., & Eppe, B. (2014). Carbonate looping experiments in a 1 MWth pilot plant and model validation. *Fuel*, 127, 13-22.
- [23] Jafari, H., Sheikhi, A., & Sotudeh-Gharebagh, R. (2017). Sequential-based process modelling of a circulating fluidized bed reactor. In *Computer Aided Chemical Engineering*, 40, 109-114. Elsevier.
- [24] Arias, B., Abanades, J. C., & Grasa, G. S. (2011). An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves. *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 255-261.
- [25] Cordero, J. M., & Alonso, M. (2015). Modelling of the kinetics of sulphation of CaO particles under CaL reactor conditions. *Fuel*, 150, 501-511.
- [26] Grasa, G., Murillo, R., Alonso, M., & Abanades, J. C. (2009). Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction. *AIChE Journal*, 55(5), 1246-1255.
- [27] Balsamo, M., & Montagnaro, F. (2022). Fractal-like random pore model applied to CO₂ capture by CaO sorbent. *Chemical Engineering Science*, 254, 117649.
- [28] Lasheras, A., Ströhle, J., Galloy, A., & Eppe, B. (2011). Carbonate looping process simulation using a 1D fluidized bed model for the carbonator. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 686-693.

- [29] Coppola, A., Esposito, A., Montagnaro, F., De Tommaso, G., Scala, F., & Salatino, P. (2019). Effect of exposure to SO₂ and H₂O during the carbonation stage of fluidised bed calcium looping on the performance of sorbents of different nature. *Chemical Engineering Journal*, 377, 120626.
- [30] Rodríguez, N., Alonso, M., & Abanades, J. C. (2010). Average activity of CaO particles in a calcium looping system. *Chemical Engineering Journal*, 156(2), 388-394.
- [31] Valverde, J. M., Sanchez-Jimenez, P. E., & Perez-Maqueda, L. A. (2014). Role of precalcination and regeneration conditions on postcombustion CO₂ capture in the Ca-looping technology. *Applied energy*, 136, 347-356.