

KABARCIKLI KOLONDA KALSİYUM ASETAT ÇÖZELTİSİNE KARBON DİOKSİTİN ABSORPSİYONU

Duygu UYSAL^(*), Özkan Murat DOĞAN, Bekir Zühtü UYSAL

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
Temiz Enerji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TEMENAR), Maltepe 06570 ANKARA

ÖZET

Günümüzün en güncel problemlerinden birisi olan küresel ısınma, atmosferdeki karbon dioksit, metan, su buharı gibi sera gazları konsantrasyonunun artmasından dolayı olmaktadır. En önemli sera gazı olarak kabul edilen karbon dioksitin (CO₂) bertarafı konusu da her geçen gün önem kazanmaktadır. Günümüzde emisyon kaynaklarından yerinde CO₂'in tutulması için amin çözeltileri veya amonyak kullanımı konusunda çalışmalar ve uygulamalar oldukça fazladır. Fakat bu sistemlerin çalışma şartları yüksek sıcaklık ve basınç gerektirdiğinden çok fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Dolayısıyla, absorpsiyon sistemlerinde kullanılmak üzere alternatif çözeltilerin bulunması konusunda çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada çevre dostu bir kimyasal olan kalsiyum asetat çözeltisi ile kabarcıklı kolonda CO₂'in absorpsiyonu incelenmiştir. Deneyler, 80 mm iç çapa sahip 750 mm uzunluğunda pyrex camdan yapılan bir kabarcıklı kolonda yürütülmüştür. Sistem sıvıya ve gaza göre sürekli olarak çalıştırılmıştır. Sıvı ve gaz akış hızları sırasıyla 0,5-1,8 L/dk ve 2,6-11,6 L/dk olarak değiştirilmiştir. Deneylerde hacimce % 15'lik CO₂-azot karışım gazı kullanılmıştır ve kimyasal kütle transfer katsayısı belirlenmiştir. İncelenen deneysel şartlarda gaz hızının kütle transfer katsayısı üzerinde daha etkin olduğu belirlenmiş ve bu sistem için bir korelasyon geliştirilmiştir.

ABSTRACT

Global warming, one of the current challenges of today's world, is caused by the increasing concentration of greenhouses gases like carbon dioxide, methane, water vapor in the atmosphere. Capture and sequestration of carbon dioxide, which is considered as the most important greenhouse gas, is getting an increasing attention. At the present time, capture of carbon dioxide at the emission source with amine solutions or ammonia are widely investigated and being applied. But these systems require high energy due to high temperature and pressure for operating conditions. Thus, alternative solutions are being searched to be used in absorption systems.

In this work, calcium acetate, an eco-friendly chemical, is used to capture carbon dioxide in a bubble column. Experiments were carried out in a pyrex glass bubble column having an inner diameter of 80 mm and height of 750 mm. System was run continuously with respect to both liquid and gas. Flow rates of liquid and gas were varied between 0.5-1.8 L/min and 2.6-11.6 L/min, respectively. A mixture of 15% CO₂-nitrogen gas was used and chemical mass transfer

* duysal@gazi.edu.tr

coefficients were calculated. At the stated experimental conditions, it was observed that gas flow rate had a profound effect on mass transfer coefficient and also a correlation was developed for this system.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Karbondioksit, Absorpsiyon, Kalsiyum Asetat, Kabarcıklı Kolon, Kütle Transferi

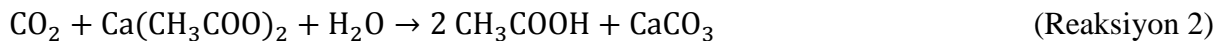
1. GİRİŞ

Dünyada endüstrileşmenin ortaya çıkardığı en büyük sorunlardan birisi de atmosferde karbon dioksit emisyonunun artmasıdır. Karbon dioksit özellikle fosil yakıtların yakılmasından ve araçlardan atmosfer salınmaktadır. Herhangi bir önlem alınmadığı takdirde atmosferde biriken karbon dioksit, yeryüzünden yansıyan güneş ışınlarını hapsedtiğinden dolayı sera etkisinin oluşması söz konusu olmuştur. Bunun sonucunda da, yeryüzü sıcaklığında 100 yıllık süre içinde önemli derecede artışların olmasına neden olmuştur. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) tarafından yayınlanan raporlara göre, yeryüzündeki gözlenen ısınmanın büyük oranda insan ihtiyaçlarının karşılanmasından kaynaklandığı ve bunun sonucunda 21. yüzyıl boyunca atmosferdeki karbon dioksit bileşiminin artacağı belirtilmiştir (Climate Change, 2013).

Sanayi devriminden önce havadaki CO₂ miktarı yaklaşık olarak 280 ppmv iken şu anda bu miktar 380 ppmv'a çıkmıştır ve 2000 yılından beri yılda 1,9 ppm artmaktadır (İnternet, 2015). 21. yüzyılın sonunda CO₂ miktarının 490 ile 1260 ppm arasında olması beklenmektedir (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2000). Bu da sanayi devrimi öncesi olan miktarların %75-350'sine karşılık gelmektedir. Dolayısıyla günümüzün en önemli sorunlarından birisi atmosferdeki CO₂ emisyonunun azaltılması ve uygun tutma teknolojilerinin geliştirilmesidir.

Karbon dioksiti tutmanın farklı teknikleri vardır ve bu gazı baca gazlarından ayırmanın bir yolu da bir çözeltilde absorplamaktır. Günümüzde bu işlemlerde genelde monoetanol amin (MEA), dimetil etanol amin (DMEA) gibi amin çözeltileri, amonyak, piperazin, potasyum tuzları çözeltileri kullanılmaktadır ve literatürde bunlar hakkında çok fazla bilgiye erişmek mümkündür (Rubia vd., 2010; Shen vd., 2015; Bentes vd., 2015; Monteiro vd., 2015).

Bu çalışma kapsamında yapılan deneylerde farklı bir çözelti kullanılmıştır ve karbon dioksitin çevre dostu bir madde olan kalsiyum asetat çözeltisine absorpsiyonu incelenmiştir. Karbon dioksitin kalsiyum asetat ile absorpsiyonu kimyasal bir absorpsiyondur ve bu işlem aşağıda verilen reaksiyonlara göre olmaktadır.

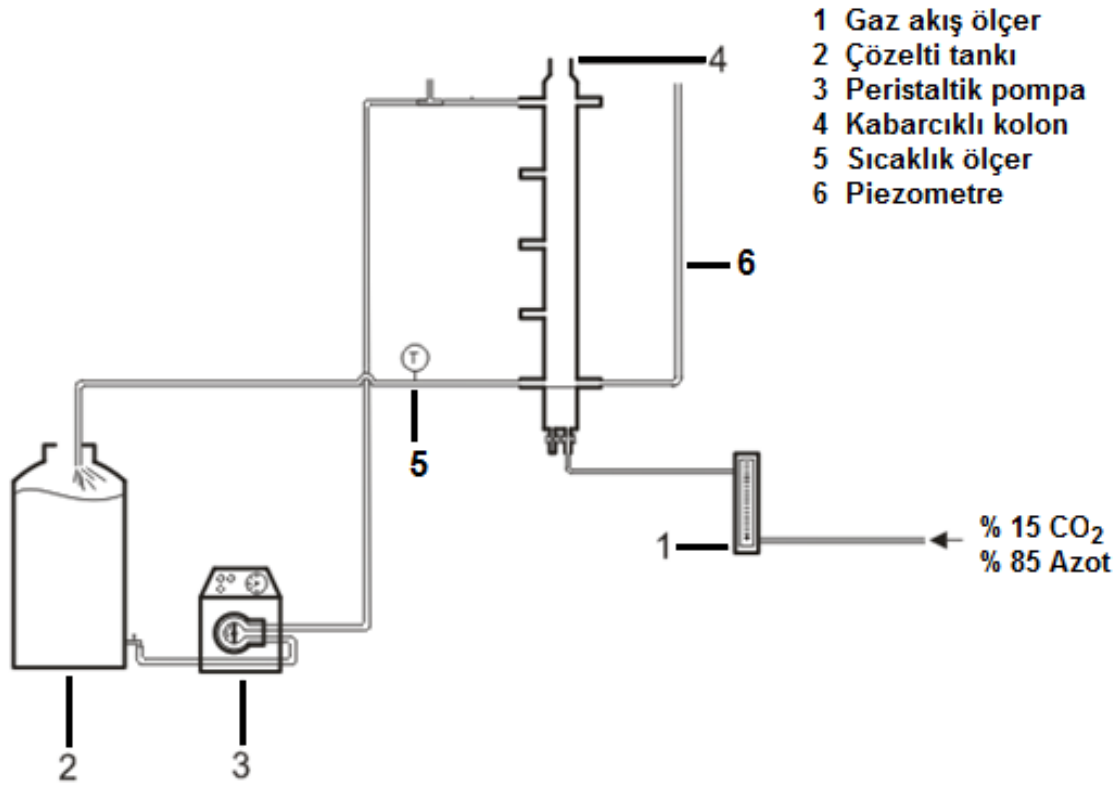


Bu reaksiyonlara göre, kalsiyum bikarbonat oluşumunda iki mol karbon dioksitin, kalsiyum karbonat oluşumunda ise bir mol karbon dioksitin tutulduğu görülmektedir. Bu reaksiyonlar ortamın pH değerine bağlı olarak gerçekleşmektedir (Uysal, 2011).

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Deney düzeneği ve yöntemi

Karbon dioksitin % 5'lik kalsiyum asetat çözeltisine absorpsiyonu ile ilgili deneysel çalışmalar kabarcıklı bir kolonda yürütülmüştür. Kabarcıklı kolonun çapı 80 mm ve yüksekliği 750 mm'dir. Sistem sıvıya ve gaza göre sürekli olarak çalıştırılmıştır. Deney düzeneği Şekil 1'de verilmiştir. Sıvı ve gaz akış hızları sırasıyla 0,5-1,8 L/dk ve 2,6-11,6 L/dk olarak değiştirilmiştir. Deneylerde hacimce % 15'lik CO₂-azot karışım gazı kullanılmıştır. Çözünen CO₂ miktarı, kolona giren ve çıkan sıvı akımlardan alınan örneklerin titrimetrik analizi ile belirlenmiştir (Pierce, 1958). Deneysel veriler kullanılarak toplu kütle transfer katsayısı hesaplanmıştır.



Şekil 1. Deney sistemi

2.2. Toplu kütle transfer katsayısının belirlenmesi

Kabarcıklı kolonda kalsiyum asetat çözeltisine karbon dioksitin absorplanması çalışmaları sonucunda gaz fazı toplu kütle transfer katsayısı belirlenmiştir. Deneysel çalışma sonunda elde edilen veriler yardımıyla aşağıda çıkarılan denklemden yararlanılmıştır.

Ters yönlü akışlı sürekli absorpsiyon işlemi için toplu kütle transfer katsayısı

$$K_y a = \frac{W}{H S_c (y - y^*)_{LM}} \quad (1)$$

denklemden hesaplanabilir (Perry vd., 1997; Uysal, 2003). Burada, toplam absorplanma hızı [kmol/s]

$$W = V' \left(\frac{y_2}{(1-y_2)} - \frac{y_1}{(1-y_1)} \right) \quad (2)$$

ve

$$(y - y^*)_{LM} = \frac{(y-y^*)_2 - (y-y^*)_1}{\ln \frac{(y-y^*)_2}{(y-y^*)_1}} \quad (3)$$

şeklinde ifade edilir. Kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon işleminde, kütle transferine uğrayan bileşen sıvıda çok hızlı reaksiyona girerse sıvıdaki konsantrasyonu sıfır olacaktır; dolayısıyla, $y_1^* = 0$ ve $y_2^* = 0$ olacaktır. Bu durumda,

$$(y - y^*)_{LM} = y_{LM} = \frac{y_2 - y_1}{\ln \frac{y_2}{y_1}} \quad (4)$$

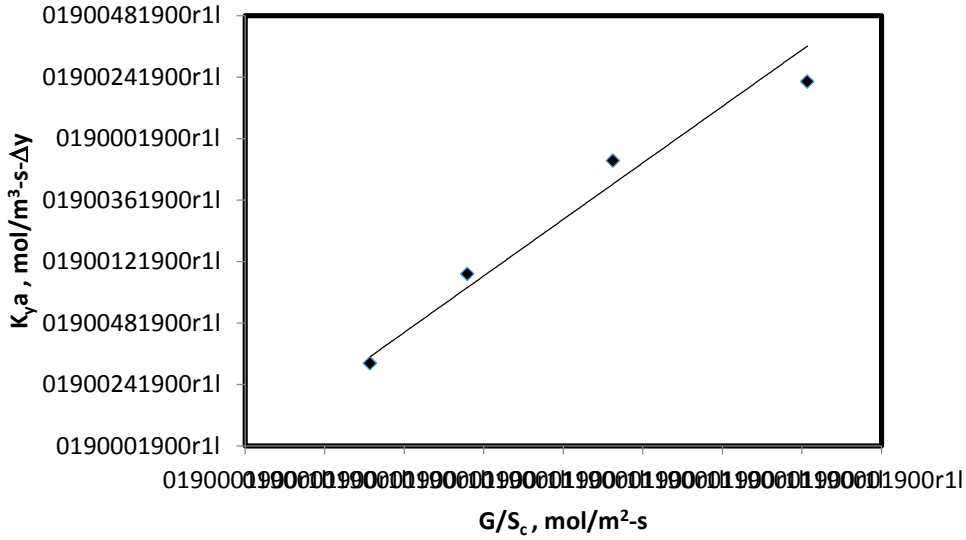
olur. Bu ifadeler, Denklem 1'de yerine konulursa aşağıda verilen ifade elde edilir ve toplu kütle transfer katsayısı her bir gaz ve sıvı akış hızı için hesaplanabilir.

$$K_y a = \frac{W}{H S_c (y_2 - y_1)} \ln \frac{y_2}{y_1} \quad (5)$$

3. BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Karbon dioksitin kabarcıklı kolonda % 5'lik kalsiyum asetat çözeltisinde absorpsiyonu farklı sıvı ve gaz akış hızlarında çalışılmıştır. Reaksiyon 1 ve 2'de verilen reaksiyonlar ile kalsiyum karbonat ve bikarbonat oluşumu incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda 1. reaksiyonun yani kalsiyum bikarbonat oluşum reaksiyonunun meydana geldiği anlaşılmış ve kalsiyum karbonat oluşumu gözlenmemiştir. İncelenen parametrelere bağlı olarak çalışılan pH değerlerine göre bu husus beklentilerle uyumludur (Duygu, 2011).

Çalışılan sıvı ve gaz hızları aralığında elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Deneysel çalışmadan elde edilen veriler incelendiğinde, sıvı akış hızının toplu kütle transfer katsayısı üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bundan dolayı, Şekil 2'de verilen her bir toplu kütle transfer katsayısı verisi, sabit gaz akış hızında beş farklı sıvı akış hızının ortalaması alınarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, toplu kütle transfer katsayısı gaz hızının artmasıyla artış göstermektedir.



Şekil 2. Toplu kütle transfer katsayısının gaz hızı ile değişimi

İncelenen deneysel şartlarda, gaz hızının etkisini gösterebilmek için, tüm veriler kullanılarak aşağıda verilen korelasyon geliştirilmiştir. Bu korelasyona göre, toplu kütle transfer katsayısının gaz akışı ile yaklaşık doğru orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir.

$$K_y a = 0,046 \left(\frac{G}{S_c} \right)^{0,9975} \cong 0,046 \left(\frac{G}{S_c} \right) \quad r = 0,988$$

Bu çalışmada kimyasal toplu kütle transfer katsayısının belirlendiği göz önünde tutularak, literatürde bu amaçla yapılan çalışmalar incelendiğinde, verilen korelasyonlar ile benzerlik göstermektedir; sıvı ve gaz fazlarının etkileri literatür ile uyumludur (Dhaouadi vd., 2008). Fiziksel absorpsiyon şartlarında elde edilen korelasyonlar (Deckwer vd., 1983; Dhaouadi vd., 2008) dikkate alındığında ve bu çalışmadan elde edilen korelasyon ile karşılaştırıldığında, kütle transfer katsayısında yaklaşık iki kat artış olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, bu çalışmada kullanılan kalsiyum asetat çözeltisi ile karbon dioksitin kimyasal absorpsiyonunun fiziksel absorpsiyona göre sağladığı artış oranının (enhancement factor) yaklaşık iki dolayında olduğu ifade edilebilir.

4. SONUÇLAR

Kabarcıklı kolonda % 5'lik kalsiyum asetat çözeltisine karbon dioksitin absorpsiyonu incelenmiştir. Çalışılan sıvı ve gaz akış hızlarında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Kalsiyum asetat çözeltisinde karbon dioksitin kimyasal absorpsiyonu incelenmiş ve toplu kütle transfer katsayısının sıvı akış hızından etkilenmediği, sadece gaz akış hızının etkili olduğu görülmüştür.
- Toplu kütle transfer katsayısı için bir korelasyon geliştirilmiştir.
- Literatürdeki fiziksel absorpsiyon için verilen korelasyonlar ile karşılaştırıldığında, %5'lik kalsiyum asetat çözeltisinin yaklaşık iki değerinde bir artış oranı sağladığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

Bentes, J., Garcia-Abuin, A., Gomes, A.G., Gomez-Diaz, D., Navaza, J.M., Rumbo, A., 2015. CO₂ chemical absorption in 3-amino-1-propanol aqueous solutions in BC reactor, *Fuel Processing Technology* 137, 179-185.

Climate Change 2013. The physical science basis, 2013, Int Panel on Climate Change Report, Cambridge University Press.

Deckwer, W.D., Nyugen-Tien, K., Kelkar, B.G., Shah, Y.T., 1983. Applicability of axial dispersion model to analyse mass transfer measurements in bubble columns, *AIChE Journal* 29, 915-922.

Dhaouadi, H., Poncin, S., Hornut, J.M., Midoux, N., 2008. Gas-liquid mass transfer in bubble column reactor : Analytical solution and experimental confirmation, *Chemical Engineering and Processing* 47, 548-556.

Intergovernmental Panel on Climate Change 2000. Summary for Policymakers IPCC Special Report Emission Scenarios.

Monteiro, J.G.M.S., Majeed, H., Knuutila, H., Svendsen, H.F., 2015. Kinetics of CO₂ absorption in aqueous blends of *N,N*-diethylethanolamine (DEEA) and *N*-methyl-1,3-propane-diamine (MAPA), *Chemical Engineering Science* 129, 145-155.

National Centers for Environmental Information 2015. *Global Warming*, <http://www.ncdc.noaa.gov/oa/climate/globalwarming.html> , Erişim Tarihi: 15 Ağustos 2015.

Pierce, W. C., E. L. Haenisch and D. T. Sawyer, 1958. *Quantitative Analysis*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.

Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O., 1997. *Perry's Chemical Engineering Handbook*, (7th ed.), p.5-304, McGraw-Hill Co., New York.

Rubia, M.D., García-Abuin, A., Gomez-Diaz, D., Navaza, J.M., 2010. Interfacial area and mass transfer in carbon dioxide absorption in TEA aqueous solutions in a bubble column reactor, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 49, 852-858.

Shen, S., Yang, Y., Wang, Y., Ren, S., Han, J., Chen, A., 2015. CO₂ absorption into aqueous potassium salts of lysine and proline: Density, viscosity and solubility of CO₂, *Fluid Phase Equilibria* 399, 40-49.

Uysal, B. Z., 2003, *Kütle Transferi Esasları ve Uygulamaları*, (2. Baskı), s.172-177, Alp Yayınevi, Ankara.

Uysal, D., 2011. *Kabarcıklı Kolonda Sodyum Metaborat Çözeltisine Karbon Dioksitin Absorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.