

## مطالعه تأثیر اصلاح سطح جاذب اکسید کلسیم با استفاده از اسید سیتریک بر میزان جذب دی‌اکسید کربن و رفتار سیال‌سازی آن

فاطمه مختارزاده، مریم طهماسب پور\*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۹ آبان ۱۴۰۰

دریافت پس از اصلاح: ۲۷ بهمن ۱۴۰۰

پذیرش نهایی: ۷ اسفند ۱۴۰۰

### کلمات کلیدی:

جذب دی‌اکسید کربن

جاذب اکسید کلسیم

اصلاح ساختار

سیال‌سازی

### چکیده

در تحقیق حاضر به منظور تهیه جاذب CaO متخلخل در جهت بهبود ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> در فرآیند چرخه کلسیم، سنگ آهک طبیعی (معدن بوکان) با محلول اسید سیتریک مونوهیدرات به روش سل-ژل اصلاح شد. فازهای تشکیل شده، گروه‌های عاملی و همچنین مورفولوژی سطح نمونه‌های اولیه و اصلاح شده با روش‌های شناسایی معمول به ترتیب شامل پرتو ایکس (XRD)، طیف سنج مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. مقدار ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> با استفاده از آنالیز توزین حرارتی (TGA)، تحت اتمسفر CO<sub>2</sub> خالص اندازه‌گیری شده و در نهایت رفتار سیال‌سازی نمونه مناسب از نظر ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفت. نتایج جذب حاکی از بیشترین اختلاف در میزان ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> جاذب اصلاح شده با جاذب اولیه در دمای کربناسیون ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و در حدود ۱۴/۶۲۵٪ بود. این تفاوت در میزان جذب با نتایج SEM تهیه شده از جاذبها مطابقت داشته و در مورد جاذب اصلاح‌شده با اسید سیتریک مونوهیدرات ساختار متخلخل تری نسبت به جاذب اولیه مشاهده شد. جهت بررسی رفتار سیال‌سازی و بهبود عملکرد آن، جاذب اصلاح‌شده با اسید انتخاب شده و با ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی از نانوذرات سیلیکای آبگریز مخلوط شد. با افزایش درصد وزنی سیلیکا کانال‌های ایجاد شده در سرعت‌های پایین گاز به تدریج از بین رفته و در سرعت ۴/۵ cm/s، بستر تا ۲/۰۲ برابر حالت ابتدایی انبساط یافت. در نهایت استفاده از اسید سیتریک مونوهیدرات به عنوان عامل مؤثر اصلاح‌کننده ساختار جاذب CaO و نانوذرات سیلیکا آبگریز به عنوان عامل بهبود دهنده سیالیت این جاذب پیشنهاد شد.

حقوق ناشر محفوظ است.

\* عهده دار مکاتبات

Tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر احتراق سوخت‌های فسیلی (زغال سنگ، گاز طبیعی و نفت) در نیروگاه‌های تولید برق و الکتریسیته از مهمترین عامل انتشار گازهای گلخانه‌ای در اتمسفر بوده است که از میان آنها دی‌اکسید کربن بیشترین درصد گازهای گلخانه‌ای را به خود اختصاص داده و به عنوان عامل اصلی افزایش دمای جهان شناخته شده است [۱]. فرآیند CCS<sup>۱</sup>، یک تکنولوژی نو برای جذب CO<sub>2</sub> به روش‌های گوناگون و ذخیره‌سازی آن در جهت کاهش انتشار CO<sub>2</sub> خروجی از نیروگاه‌ها و صنایع بزرگ در اتمسفر می‌باشد که می‌تواند تا ۹۰٪ انتشار CO<sub>2</sub> از نیروگاه‌های تولید برق را کاهش دهد. این فرآیند طی سه مرحله شامل جذب CO<sub>2</sub>، انتقال و ذخیره‌سازی آن انجام می‌گیرد. CO<sub>2</sub> حاصل از احتراق گازهای سوختی یا زغال سنگ ابتدا به شکل مایع و سیال فوق بحرانی<sup>۲</sup> جهت حمل آسان متمرکزم شده و توسط خطوط لوله یا وسایل حمل و نقل نظیر کشتی به محل ذخیره CO<sub>2</sub> در اعماق اقیانوس‌ها منتقل می‌شود [۳]. فناوری CCS به سه روش جذب پس از احتراق، پیش از احتراق و احتراق با اکسیژن انجام می‌شود که در میان این روش‌ها فناوری جذب پس از احتراق از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۲ و ۳]. در این فناوری از روش‌های مختلفی نظیر جذب شیمیایی، جذب سطحی، تقطیر در دمای پایین، جداسازی غشایی و روش‌های میکروبی استفاده می‌گردد. ظرفیت جذب و بازده پایین روش بیولوژیکی مانع از به کارگیری این روش می‌شود [۳]. در روش جذب شیمیایی استفاده از حلال‌هایی از قبیل مونواتانول آمین، دی‌اتانول آمین، پتاسیم کربنات، پیرازین، محلول‌های یونی و نمکی آمینو اسید موجب از بین رفتن حلال در حضور ترکیبات NO<sub>x</sub> و SO<sub>x</sub> شده و مشکلاتی از قبیل انتشار گازهای زیان‌آور نیترو آمین و نیتراز آمین در اتمسفر ایجاد می‌نماید. روش‌های جداسازی غشایی و تقطیر نیز به دلیل استفاده از تجهیزات گران قیمت صرفه اقتصادی پایینی داشته و نیازمند یافتن راهکارهای مؤثر در این خصوص می‌باشند. در روش جذب سطحی، جامداتی بیشتر مورد توجه می‌باشند که خصوصیتی از قبیل تخلخل بالا، ارزان قیمت بودن و همچنین

ظرفیت بالای جذب دی‌اکسید کربن داشته باشند. در میان جاذب‌های مختلف مورد استفاده در جذب CO<sub>2</sub>، جاذب اکسید کلسیم با داشتن درصد قابل توجهی از خصوصیات ذکر شده در طی سال‌های اخیر مورد توجه محققین قرار گرفته است [۴]. در فرآیند چرخه کلسیم جاذب جامد متخلخل به طور پیوسته بین دو راکتور سیال‌سازی می‌شود. در ابتدا گاز خارج شده از نیروگاه‌ها و صنایع وارد کربناتور<sup>۳</sup> می‌شود تا CO<sub>2</sub> موجود در این گاز توسط جاذب CaO جذب و به CaCO<sub>3</sub> تبدیل شود. سپس CaCO<sub>3</sub> وارد کلسیناتور<sup>۴</sup> شده و تحت دمای بالا احیاء می‌شود. واکنش کربناسیون<sup>۵</sup> تحت دمای ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت ۱۵٪ حجمی CO<sub>2</sub> بین CaO و CO<sub>2</sub> و واکنش کلسیناسیون<sup>۶</sup> تحت دمای ۹۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت بالایی از CO<sub>2</sub> (بین ۷۰٪ تا ۹۰٪) اتفاق می‌افتد [۷-۵]. یکی از مشکلات فرآیند چرخه کلسیم کلوخه شدن جاذب پس از گذشت چند چرخه از فرآیند می‌باشد. به منظور رفع این مشکل و بهبود پایداری جاذب‌ها، محققین سنگ آهک (CaCO<sub>3</sub>) را با اسیدهای آلی متنوعی از قبیل اسید استیک [۸، ۱۳ و ۱۴]، اسید فرمیک [۸، ۹ و ۱۱]، اسید پروپانویک [۱۰ و ۱۱]، اسید پیرولجنیوس<sup>۷</sup> [۱۲]، اسید اگزالیک [۸ و ۱۱] اسید مالیک، اسید سیتریک مونوهیدرات [۲۱ و ۲۲ و ۲۳] و اسید لاکتیک [۱۱] به روش اختلاط مرطوب و یا سل-ژل اصلاح کرده و در نهایت میزان جذب CO<sub>2</sub> جاذب‌های به دست آمده را مورد بررسی قرار داده‌اند. رادفاریا<sup>۸</sup> و همکارانش سنگ آهک طبیعی را با محلول ۱۰٪ وزنی اسید سیتریک مونوهیدرات اصلاح کرده و سپس میزان ظرفیت جذب جاذب کلسینه شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد را در دمای کربناسیون ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت غلظت ۱۵٪ حجمی CO<sub>2</sub> اندازه‌گیری کردند [۲۳]. در تحقیقی دیگر ناور<sup>۹</sup> و همکارانش پوسته تخم مرغ اصلاح شده با ۶ اسید آلی متفاوت شامل اسید فرمیک، اسید استیک، اسید پروپانویک، اسید سیتریک مونوهیدرات، اسید لاکتیک و اسید مالیک مورد بررسی قرار دادند. بیشترین مقدار ظرفیت جذب برای جاذب اصلاح شده با محلول ۱۰ درصد وزنی اسید سیتریک مونوهیدرات و در دمای کربناسیون-کلسیناسیون

<sup>3</sup> Carbonator

<sup>4</sup> Calcinator

<sup>5</sup> Carbonation

<sup>6</sup> Calcination

<sup>7</sup> Pyrolygneous acid

<sup>8</sup> Radfarnia

<sup>9</sup> Nawar

<sup>1</sup> Carbon capture and storage

<sup>2</sup> Super critical fluid

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- روش تهیه نمونه‌ها

یکی از پارامترهای مؤثر بر اصلاح سطح جاذب غلظت محلول حاوی اسید سیتریک مونوهیدرات می‌باشد. بنابراین تعیین مقدار مناسب غلظت محلول اسید سیتریک مونوهیدرات جهت دستیابی به ژلی با ویسکوزیته مناسب ضروری است. با تهیه محلول‌های اسیدی در محدوده غلظت ۸ تا ۱۵ درصد وزنی از اسید سیتریک مونوهیدرات و پس از حرارت دهی مداوم، طیف وسیعی از محلول‌های با گرانش‌های متفاوت حاصل می‌شود. در نهایت محلول ۱۰ درصد وزنی اسید سیتریک مونوهیدرات به عنوان مقدار بهینه برای تشکیل ژلی با ویسکوزیته مناسب انتخاب می‌گردد [۲۳]. مقدار مشخصی سنگ آهک معدن بوکان تا اندازه‌های بسیار ریز خرد شده و سپس از غربالی با اندازه ۱۵۰ میکرومتر جهت یکسان‌سازی اندازه ذرات عبور داده می‌شود. ذرات جهت از بین بردن نمک‌های احتمالی با استفاده از آب دیونیزه (به دلیل عاری بودن از هر گونه ناخالصی به ویژه یون‌های فلزی) شستشو داده شده و سپس از دستگاه وکیوم خلاء جهت مکش کامل آب دیونیزه حاوی نمک‌های باقیمانده از سنگ آهک، استفاده می‌گردد. سنگ آهک شسته شده به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد جهت خشک شدن قرار می‌گیرد (نمونه ۱). مقداری از نمونه ۱ درون کوره در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲ ساعت [۲۳] قرار می‌گیرد تا جاذب اکسید کلسیم قبل از اصلاح حاصل شود (نمونه ۲). ۳/۸ گرم سنگ آهک شسته شده را به ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه کرده سپس ۵/۳ گرم ماده اصلاح کننده (اسید سیتریک مونوهیدرات) به محلول آبی اضافه می‌شود. محلول حاصل به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد در محفظه سرپوشیده داخل حمام آب جهت حصول ژل ویسکوز و ترکیب یکنواخت هم زده می‌شود. سپس ظرف حاوی ژل جهت تبخیر آب، داخل آن به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد (نمونه ۳). بعد از تبخیر آب، ژل خشک خرد شده درون کوره الکتریکی به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه می‌شود تا جاذب نهایی اکسید کلسیم حاصل شود (نمونه ۴).

۸۵۰-۶۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد [۲۱]. نتایج جذب جاذب‌های تهیه شده توسط این محققین نشان داد که کاهش دمای کربناسیون و کلسیناسیون موجب افزایش ظرفیت جذب جاذب اصلاح شده با اسید سیتریک مونوهیدرات در شرایط یکسان آزمایش می‌شود. تاکنون ظرفیت جذب جاذب اصلاح شده با اسید سیتریک مونوهیدرات در  $CO_2$  خالص اندازه گیری نشده است. به نظر می‌رسد با افزایش غلظت  $CO_2$  دمای کربناسیون کاهش یافته و با کاهش مصرف انرژی، صرفه اقتصادی بالاتری حاصل شود.

یکی دیگر از مشکلات فرایند چرخه کلسیم، رفتار سیالیت نامناسب جاذب مورد استفاده در راکتورهای کربناتور و کلسیناتور است.  $CaO$  جاذبی با ذرات ریز چسبنده است که این چسبندگی به دلیل نیروهای قوی از جمله نیروهای واندروالس و الکترواستاتیک بین ذرات می‌باشد که منجر به تشکیل کلوخه‌های بزرگ و در نتیجه ایجاد کانال‌های پایدار در راکتور بستر سیال در حین سیال‌سازی این جاذب می‌شود. به دلیل کاهش سطح تماس مؤثر بین گاز-جامد، بازده ظرفیت جذب  $CO_2$  توسط جاذب‌های بر پایه اکسید کلسیم کاهش می‌یابد. محققین از روش‌های داخلی و خارجی متنوعی در جهت کاهش نیروهای جاذبه قوی بین ذرات چسبنده  $CaO$  به منظور افزایش سطح تماس مؤثر گاز-جامد و در نتیجه بهبود سیالیت آن استفاده کرده‌اند. عوامل داخلی شامل افزودن نانوذرات با رفتار سیالیت مناسب و همچنین افزودن ذرات در مقیاس میکرو [۱۵ و ۱۹] و عوامل خارجی شامل نیروهای خارجی اعمالی بر ذرات از جمله نیروی مغناطیسی [۲۰]، گریز از مرکز [۱۷]، میدان الکتریکی و صوتی می‌باشد [۱۶] و [۱۸]. روش‌های خارجی به دلیل استفاده از تجهیزات پرهزینه، صرفه اقتصادی پایین‌تری داشته و همچنین استفاده از آن‌ها در مقیاس‌های صنعتی با مشکلاتی همراه است، بنابراین استفاده از روش‌های داخلی برای بهبود سیالیت جاذب‌ها پیشنهاد می‌شود. هدف از انجام این تحقیق اصلاح ساختار جاذب  $CaO$  به منظور بهبود ظرفیت جذب و همچنین رفتار سیالیت آن در فرایند جذب  $CO_2$  می‌باشد. لازم به ذکر است که بررسی میزان جذب  $CO_2$  در دماهای کربناسیون پایین و غلظت بالاتر  $CO_2$  و همچنین بهبود رفتار سیال‌سازی جاذب  $CaO$  اصلاح‌شده با افزودن نانوذرات سیلیکا به عنوان نوآوری این تحقیق مطرح می‌باشد.

## ۲-۲- تجهیزات مورد استفاده

تجهیزات مورد استفاده جهت آنالیز نمونه‌های تهیه شده شامل دستگاه TGA<sup>۱۰</sup> با مدل SDT2960 ساخت کشور آلمان، FTIR<sup>۱۱</sup> با مدل TENSOR 27 ساخت کشور آلمان، SEM<sup>۱۲</sup> با مدل MIRA3FEG ساخت کشور چک و XRD با مدل D500 ساخت کشور آلمان می‌باشد. برای تعیین میزان ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> جاذب‌های قبل و بعد از اصلاح با اسید سیتریک مونوهیدرات، نمونه‌های دارای فاز CaO در دستگاه TGA قرار می‌گیرند. بدین منظور چند میلی‌گرم از هر کدام از نمونه‌ها در داخل بوته پلاتینی موجود در این دستگاه قرار داده می‌شود. سپس میزان افزایش وزن نمونه‌ها تحت جریان CO<sub>2</sub> خالص با نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و دبی گاز ۱۵ میلی‌لیتر بر دقیقه تا دمای کربن‌اسیون ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد توسط ترازوی دیجیتالی متصل به دستگاه TGA اندازه‌گیری می‌شود.

دستگاه مورد استفاده برای بررسی سیال‌سازی شامل بستر سیال گاز-جامد به قطر داخلی ۲۶ و ارتفاع ۸۰۰ میلی‌متر می‌باشد. به منظور به حداقل رساندن تولید و انباشت بارهای الکتریکی در محیط آزمایش، بستر از جنس شیشه پریکس ساخته شده است. سیال‌سازی ذرات گاز توسط گاز نیتروژن انجام می‌شود که به منظور توزیع یکنواخت این گاز در ورودی بستر از یک صفحه شیشه‌ای متخلخل به ضخامت ۲ میلی‌متر و قطر متوسط حفرات ۲۲ میکرومتر استفاده شده است. با قرار دادن سیکلون در انتهای بستر و نیز عبور دادن جریان گاز خروجی از یک گازشوی حاوی آب و سپس یک فیلتر سعی می‌شود تا در حد امکان از همراه‌بری و پخش نانوذرات به اتمسفر جلوگیری شود.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی مشخصات جاذب

در این بخش برای تعیین ساختار فازهای تشکیل شده، تشخیص گروه‌های عاملی و همچنین بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های تهیه شده به ترتیب از آنالیزهای XRD، FTIR و SEM استفاده می‌شود.

### ❖ آنالیز بلورنگاری پرتو ایکس (XRD)

با استفاده از آنالیز XRD، علاوه بر فاز کریستالی، اندازه کریستالها و فاصله بین صفحات بلوری نیز به دست می‌آید. همچنین اندیس شاخص بلور در تعیین اندازه بلور کریستالی نقش به‌سزایی دارد. برای نمونه، اندیس میلر<sup>۱۳</sup> پیک شاخص کربنات کلسیم و اکسید کلسیم به ترتیب (۱۰۴) و (۲۰۰) می‌باشد. شکل ۱-الف آنالیز XRD نمونه‌های ۲ و ۴ را نشان می‌دهد. هر دو نمونه دارای پیک شاخص CaO در زاویه  $37/367^\circ$  می‌باشد و دیگر پیکهای مربوط به اکسید کلسیم با شدت کمتر در زوایای  $53/869^\circ$ ،  $32/216^\circ$ ،  $64/174^\circ$ ،  $67/396^\circ$ ،  $79/659^\circ$  مشخص می‌باشد. علاوه بر این پیک مربوط به Ca(OH)<sub>2</sub> نیز در زوایای  $18/004^\circ$ ،  $28/724^\circ$ ،  $34/129^\circ$ ،  $47/101^\circ$ ،  $50/816^\circ$  و  $62/772^\circ$  ظاهر شده است. از طریق نرم افزار Xpert High Score، اندازه کریستال CaO ۴۲/۶ نانومتر و فاصله بین صفحات کریستالی ۰/۲۴۰۶ نانومتر اندازه‌گیری شده است. شکل ۱-ب آنالیز XRD نمونه‌های ۱ و ۳ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود پیک شاخص CaCO<sub>3</sub> در نمونه ۱ در زاویه  $29/416^\circ$  می‌باشد و در نمونه ۳ با شدت کمتر ظاهر شده است که نشان‌دهنده تبدیل درصد زیادی از CaCO<sub>3</sub> به سیترات کلسیم می‌باشد. پیکهای دیگر CaCO<sub>3</sub> با شدت کمتر در زوایای  $23/037^\circ$ ،  $35/972^\circ$ ،  $39/397^\circ$ ،  $43/166^\circ$ ،  $47/487^\circ$ ،  $48/496^\circ$ ،  $56/592^\circ$ ،  $57/417^\circ$ ،  $60/816^\circ$ ،  $64/689^\circ$  ظاهر شده است. همه پیکهای CaCO<sub>3</sub> نمونه ۱ در نمونه ۳ از بین رفته و تنها پیک مربوط به  $23/037^\circ$  با شدت کمتری در این نمونه ظاهر شده است. همچنین پیکهای مربوط به Ca(OH)<sub>2</sub> ناشی از هیدراته شدن کربنات کلسیم در اثر رطوبت‌گیری در نمونه ۱ در زوایای  $18/008^\circ$ ،  $34/062^\circ$  و با شدت بسیار ناچیز ظاهر شده است. از طریق نرم افزار Xpert High Score اندازه کریستال CaCO<sub>3</sub> ۵۲/۳ نانومتر و فاصله بین صفحات کریستالی ۰/۳۰۳۶ نانومتر محاسبه شد. همانطور که مشاهده می‌شود اندازه کریستالی اکسید کلسیم کوچکتر از کربنات کلسیم می‌باشد. پیکهای سیترات کلسیم در نمونه ۳ در زوایای  $37/755^\circ$ ،  $33/05^\circ$ ،  $22/42^\circ$ ،  $16/06^\circ$ ،  $15/12^\circ$ ،  $11/66^\circ$  ظاهر شده است. نرم افزار Xpert High Score به ترتیب ساختار شش گوشه‌ای و مکعبی کربنات کلسیم و اکسید کلسیم را تأیید می‌کند.

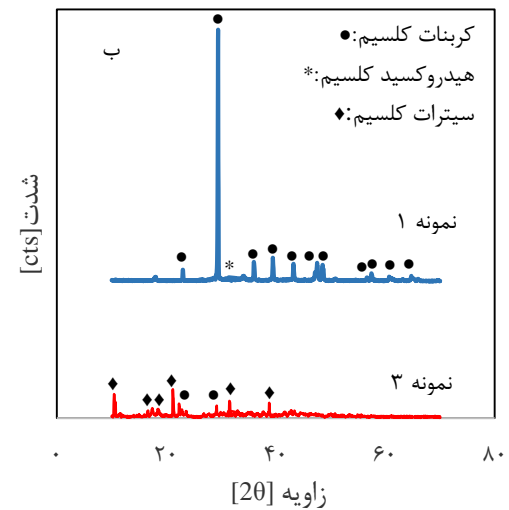
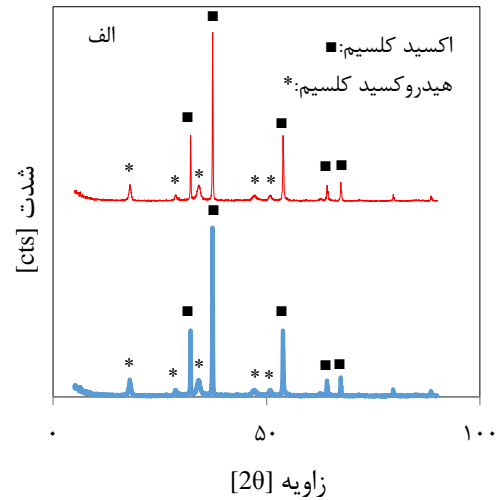
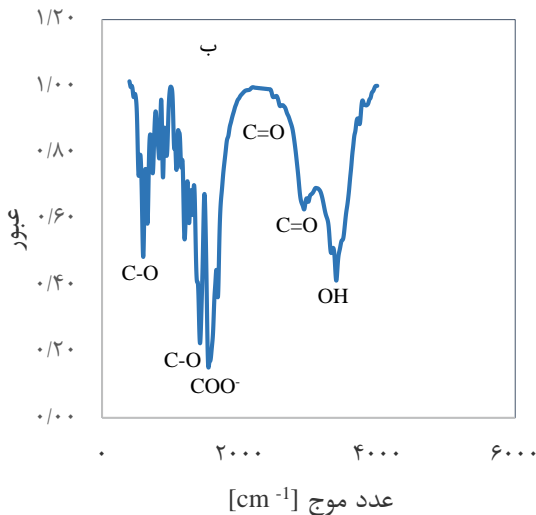
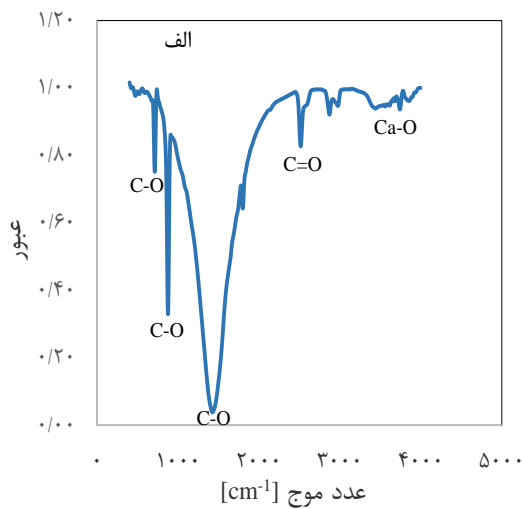
<sup>10</sup> Thermogravimetric analysis

<sup>11</sup> Fourier-transform infrared spectroscopy

<sup>12</sup> Scanning electron microscope

<sup>13</sup> Miller index

تبدیل کربنات کلسیم به سیترات کلسیم می‌باشد. گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل مربوط به سیترات کلسیم در  $1546\text{ cm}^{-1}$  و  $3401\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. شکل ۲- ج که آنالیز FTIR مربوط به نمونه ۴ می‌باشد، نشان می‌دهد که پیک‌های مربوط به پیوند  $\text{C-O}$ ،  $\text{COO}^-$  و  $\text{C=O}$  و  $\text{O-H}$  سیترات کلسیم پس از کلسیناسیون از بین رفته است. همچنین با مقایسه نمونه‌های ۱ و ۴، پیک‌های مربوط به پیوند  $\text{Ca-O}$  در  $522$ ،  $516$  و  $3642\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که نشان‌دهنده کلسیناسیون کامل سنگ آهک در دمای  $850^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد می‌باشد.



شکل (۱) آنالیز XRD نمونه‌های ۲ و ۴ (الف) و نمونه‌های ۱ و ۳ (ب)

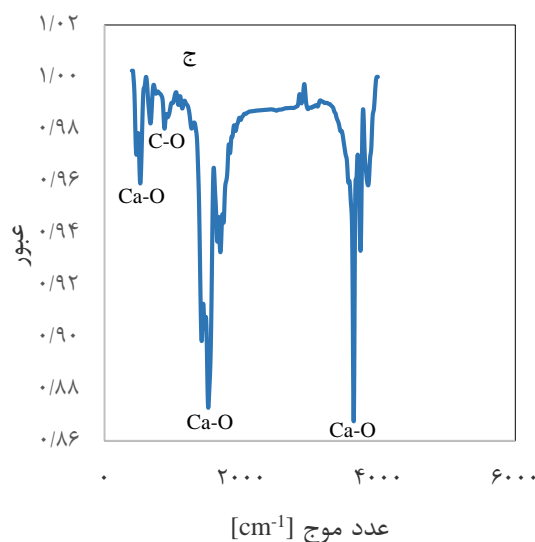
#### ❖ آنالیز طیف سنج مادون قرمز (FTIR)

به منظور تأیید صحت انجام واکنش تشکیل سیترات کلسیم و همچنین نشستن گروه‌های عاملی همانند کربوکسیل و هیدروکسیل بر روی سطح کربنات کلسیم از آنالیز FTIR استفاده شده است. در شکل ۲- الف که آنالیز مربوط به نمونه ۱ می‌باشد پیک‌های موجود در  $707/53$ ،  $874/04$  و  $1424/06\text{ cm}^{-1}$  حضور پیوند  $\text{C-O}$  موجود در کربنات کلسیم را نشان می‌دهد. در شکل ۲- ب که آنالیز FTIR مربوط به نمونه ۳ می‌باشد، پیک‌های مربوط به پیوند  $\text{C-O}$  کربنات کلسیم در  $707/53$  و  $1424\text{ cm}^{-1}$  از بین رفته و در  $874\text{ cm}^{-1}$  با شدت کمتری ظاهر شده است و در  $2934\text{ cm}^{-1}$  پیوند دوگانه  $\text{C=O}$  مربوط به سیترات کلسیم ظاهر شده است که نشان‌دهنده‌ی

کلسیناسیون در نمونه ۳ (شکل ج) ساختار متخلخل‌تری نسبت به نمونه ۱ (شکل الف) ایجاد کرده است، زیرا اصلاح نمونه ۱ با اسید سیتریک مونوهیدرات منجر به ایجاد سیترات کلسیم (نمونه ۳) شده است. نمونه ۲ (شکل ب) در اثر کلسیناسیون نمونه ۱ (شکل الف) تنها با خروج  $CO_2$  از ساختار  $CaCO_3$  و با عبور از یک مرحله تجزیه حرارتی تشکیل شده است، در حالی که نمونه ۴ (شکل د) در اثر کلسیناسیون نمونه ۳ (شکل ج) و با خروج سیترات کلسیم،  $CO_2$  و سایر محصولات گازی پس از طی ۵ مرحله تجزیه حرارتی ایجاد شده است. در نتیجه به دلیل بیشتر بودن مراحل تجزیه حرارتی، نمونه ۳ نسبت به نمونه ۱، جاذب نهایی ( $CaO$ ) متخلخل‌تری ایجاد کرده است.

### ۳-۲- بررسی ظرفیت جذب $CO_2$

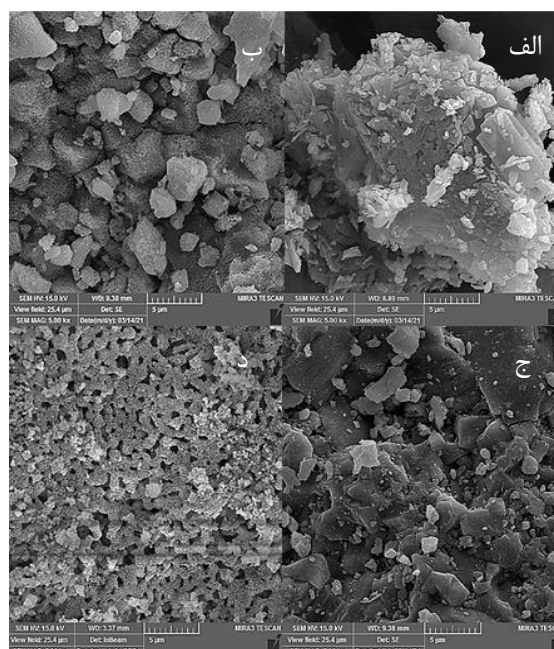
در فرآیند چرخه کلسیم در مرحله کربناسیون، واکنش بین  $CaO$  و  $CO_2$  جهت تشکیل  $CaCO_3$  اتفاق می‌افتد. واکنش کربناسیون در دو مرحله کنترل سینتیکی و واکنش (مرحله اول) و کنترل نفوذی (مرحله دوم) انجام می‌گیرد که در مرحله دوم سرعت واکنش بین  $CaO$  و  $CO_2$  به دلیل افزایش مقاومت نفوذ  $CO_2$  در لایه کربنات محدود می‌باشد [۱]. شکل ۴ نمودار ظرفیت جذب  $CO_2$  نمونه‌های ۲ و ۴ را بر حسب دما تحت دی‌اکسید کربن خالص (۱۰۰٪  $CO_2$ ) نشان می‌دهد. با توجه به اینکه سنگ آهک  $CaCO_3$  عملاً  $CO_2$  جذب نخواهد کرد، بنابراین تنها میزان جذب  $CO_2$  نمونه‌های ۲ و ۴ مورد بررسی قرار می‌گیرد. در نمونه ۲، مرحله اول واکنش کربناسیون در دمای حدود ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به اتمام رسیده و در این نمونه مقدار جذب  $CO_2$  در مرحله دوم بیشتر از مرحله اول می‌باشد. مقدار جذب  $CO_2$  نمونه ۴ در مرحله اول بسیار ناچیز بوده و جاذب مقدار زیادی از  $CO_2$  را در دمای بالاتر از ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد جذب می‌کند. با توجه به افزایش غلظت  $CO_2$  به ۱۰۰ درصد، دمای جذب  $CO_2$  نیز کاهش یافته و تغییرات محسوس افزایش جرم نمونه از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، مقدار جذب  $CO_2$  برای نمونه ۲ در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۰/۰۶۸۶، ۰/۱۱۹۴، ۰/۱۳۹۵، ۰/۱۶۷۳، ۰/۲۳۳۷ میلی‌گرم  $CO_2$  بر میلی‌گرم جاذب می‌باشد. با بالا رفتن دمای کربناسیون جنبش و حرکت ذرات اکسید کلسیم و تعداد برخورد ذرات جامد با مولکولهای گاز افزایش



شکل (۲) آنالیز FTIR برای الف) نمونه (ب) نمونه ۳ (ج) نمونه ۴

### ❖ آنالیز مورفولوژی سطح (SEM)

شکل ۳ مورفولوژی سطح نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ را نشان می‌دهد.



شکل (۳) تصاویر SEM نمونه ۱ (الف)، نمونه ۲ (ب)، نمونه ۳ (ج) و نمونه ۴ (د)

همانطور که مشاهده می‌شود نمونه ۳ (شکل ج) نسبت به نمونه ۱ (شکل الف) و متعاقباً نمونه ۴ (شکل د) نسبت به نمونه ۲ (شکل ب) ساختار متخلخل‌تری دارند. در واقع

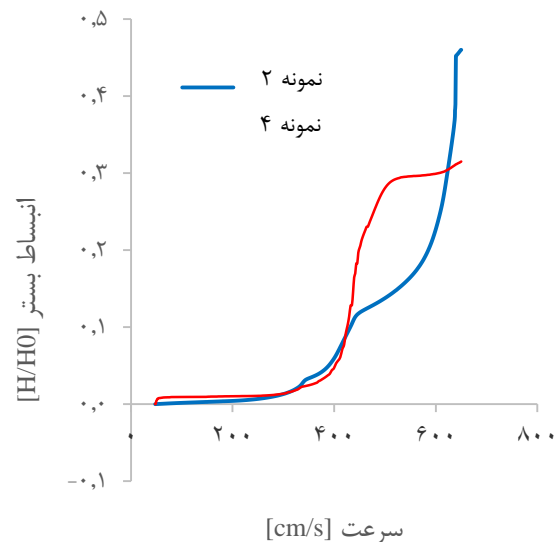
## ۳-۳- مقایسه نتایج با پژوهش‌های قبلی

جدول ۲ میزان ظرفیت جذب جاذب اصلاح شده در این پژوهش را در مقایسه با پژوهش‌های قبلی (در چرخه اول کربناسیون) نشان می‌دهد. در پژوهشی که رادفرنیا و همکارانش در بررسی ظرفیت جذب سنگ آهک اصلاح شده با اسید سیتریک مونوهیدرات انجام دادند، با افزایش دمای کربناسیون از ۶۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، میزان ظرفیت جذب جاذب (اکسید کلسیم حاصل پس از کلسیناسیون نمونه اصلاح شده تحت دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد) در غلظت ۱۵٪ حجمی CO<sub>2</sub> افزایش یافته است [۲۳]. در تحقیق دیگر ناور و همکارانش پس از اصلاح پوسته تخم مرغ با همان نوع اسید با کاهش دماهای کربناسیون و کلسیناسیون به نتایج جذب بهتری دست یافتند [۲۱]. فاز نهایی تشکیل شده پس از کلسیناسیون سنگ آهک و پوسته تخم مرغ اصلاح شده با اسید سیتریک مونوهیدرات یکسان می‌باشد. بنابراین تفاوت در میزان جذب را می‌توان به تغییر دماهای کربناسیون و کلسیناسیون نسبت داد. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود میزان ظرفیت جذب جاذب اصلاح شده با اسید سیتریک مونوهیدرات در این تحقیق تحت CO<sub>2</sub> خالص در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به جاذب‌های تهیه شده توسط محققین قبلی بیشتر می‌باشد [۲۱]. علاوه بر این جذب نمونه تهیه شده در این تحقیق تحت CO<sub>2</sub> خالص بر خلاف تحقیقات قبلی از دماهای پایین‌تر (حدود ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) آغاز شده است.

جدول ۲- مقایسه میزان ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> با تحقیقات پیشین

رفرنس	دماهای کربناسیون- کلسیناسیون	نام جاذب	CO <sub>2</sub> mg / (mg جاذب)
[۲۳]	۶۵۰-۹۵۰	کربنات کلسیم اصلاح شده با اسید سیتریک	۰/۱۵
[۲۳]	۷۰۰-۹۵۰	کربنات کلسیم اصلاح شده با اسید سیتریک	۰/۲۵
[۲۱]	۶۵۰-۸۵۰	پوسته تخم مرغ اصلاح شده با اسید سیتریک	۰/۳۶
این تحقیق	۶۵۰-۸۵۰	کربنات کلسیم اصلاح شده با اسید سیتریک	۰/۳۸

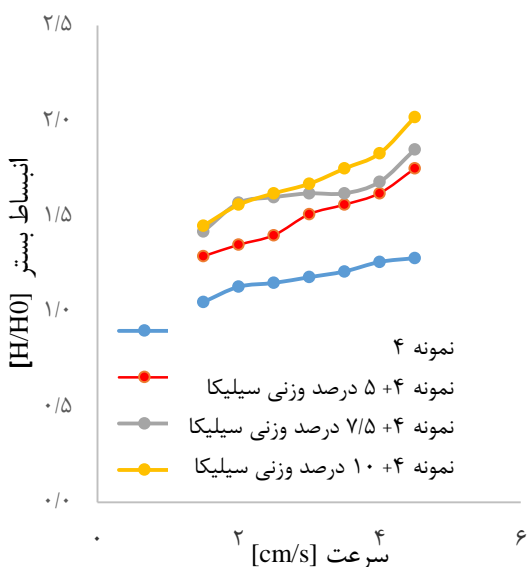
یافته و در نهایت منجر به افزایش وزن نمونه می‌شود. علاوه بر این، در دمای بین ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نمونه ۴ شیب بیشتری نسبت به نمونه ۲ داشته و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش وزن نمونه ۴، ۱۴/۶۲۵ درصد بیشتر از نمونه ۲ می‌باشد. با توجه به تصاویر SEM نمونه ۴ ساختار متخلخل‌تری نسبت به نمونه ۲ نشان می‌دهد، به عبارت دیگر تعداد حفره‌های نمونه ۴ در واحد سطح بیشتر از نمونه ۲ می‌باشد. در مقابل نمونه ۲ حفره‌های عمیق‌تر و کمتری نسبت به نمونه ۴ دارد. بنابراین انتظار می‌رود که نمونه ۴ ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> بیشتری نسبت به نمونه ۲ داشته باشد. در واقع فراوانی حفره‌های ایجاد شده در اثر کلسیناسیون نمونه ۴ (خروج CO<sub>2</sub> و سایر محصولات جانبی)، امکان جایگزینی مولکول‌های CO<sub>2</sub> بیشتری را نسبت به نمونه ۲ فراهم کرده است که نتایج جذب این موضوع را تأیید می‌کند. شایان ذکر است که در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد ظرفیت جذب نمونه ۲ به مقدار بالاتری نسبت به نمونه ۴ می‌رسد. برای توجیه این مطلب می‌توان اینچنین بیان کرد که به نظر می‌رسد نمونه ۴ با توجه به جذب مقادیر بیشتری از CO<sub>2</sub> در دماهای کمتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر خالص از این گاز، زودتر از نمونه ۲ به حد اشباع جذب برسد. به عبارت بهتر، کمتر شدن حجم حفره‌ها در نمونه ۴ نسبت به نمونه ۲ موجب می‌شود نمونه ۴ سریعتر از نمونه ۲ به حد اشباع جذب CO<sub>2</sub> برسد.



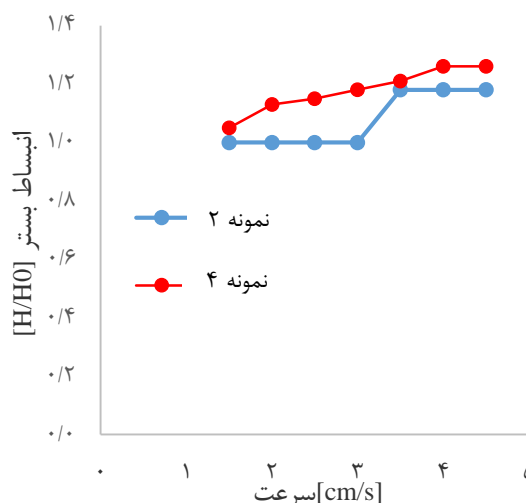
شکل (۴) نمودار TGA برای بررسی میزان جذب CO<sub>2</sub> نمونه‌های ۲ و ۴ تحت دی‌اکسید کربن خالص (CO<sub>2</sub>/۱۰۰) با نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه

### ۴-۳- نتایج سیال‌سازی

همانطور که گفته شد، نحوه سیالیت جاذب‌های مورد استفاده در چرخه کلسیم یکی از مشکلات عمده این فرآیند می‌باشد. در این بخش به بررسی سیال‌سازی جاذب اکسید کلسیم قبل و بعد از انجام اصلاح سطح با اسید و پس از افزودن نانوذرات سیلیکای آب‌گریز با درصد‌های وزنی مختلف جهت بهبود رفتار سیال‌سازی آنها پرداخته می‌شود. شکل ۵ نمودار میزان انبساط بستر جاذب اکسید کلسیم (نمونه ۲) و جاذب اکسید کلسیم اصلاح شده با اسید سیتریک (نمونه ۴) را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود اصلاح سطح جاذب اکسید کلسیم با اسید سیتریک تأثیری در نحوه سیالیت این جاذب نداشته است، بطوریکه نسبت انبساط بستر حتی در سرعت‌های بالای گاز بسیار کم و همراه با کانال‌های گازی پایدار برای هر دو جاذب می‌باشد.



شکل (۶) میزان نسبت انبساط بستر نمونه ۴ و مخلوط شده با ۵، ۷/۵ و ۱۰٪ وزنی سیلیکا



شکل (۵) میزان انبساط بستر برای اکسید کلسیم (نمونه ۲) و اکسید کلسیم اصلاح شده با اسید سیتریک (نمونه ۴)

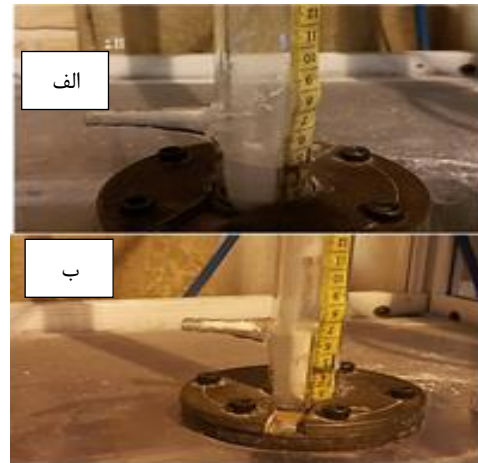
مشاهدات چشمی نیز تأثیر افزودن نانوذرات سیلیکای آب‌گریز را در افزایش نسبت انبساط بستر تأیید می‌کند. شکل ۷ افزایش نسبت انبساط بستر جاذب بعد از اصلاح و بعد از افزودن ۱۰ درصد وزنی سیلیکا را در سرعت گاز ۴/۵ cm/s نشان می‌دهد. لازم به ذکر است ارتفاع اولیه بستر ۳/۲ cm می‌باشد که در نمونه ۴ قبل از افزودن سیلیکا به ۴/۲ cm و پس از افزودن ۱۰ درصد وزنی سیلیکا به ۶/۵ cm رسیده است.

با توجه به جذب بالاتر نمونه ۴ در مقایسه با نمونه ۲، جاذب اکسید کلسیم اصلاح شده با اسید سیتریک (نمونه ۴) برای انجام آزمایش‌های سیال‌سازی در حضور نانوذرات سیلیکا انتخاب می‌شود. برای این منظور درصد‌های وزنی مختلفی از نانوذرات سیلیکا شامل ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد را با این جاذب مخلوط کرده و نسبت انبساط بستر در سرعت‌های مختلف گاز بررسی می‌شود. شکل ۶ نمودار میزان انبساط بستر برای جاذب اصلاح شده با اسید سیتریک مونوهیدرات (نمونه ۴) و بعد از افزودن ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی سیلیکا را نشان



## مراجع

- [1] X. Wu, Y. Yu, Z. Qin, and Z. Zhang, (2014) "The advances of post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical solvents: review and guidelines". *Energy Procedia*, 63, 1339-1346.
- [2] M. Kanniche, R. Gros-Bonnivard, P. Jaud, J. Valle-Marcos, J.M., Amann, and Bouallou., (2010) "Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture". *Applied Thermal Engineering*, 30, 53-62.
- [3] J. C.M. Pires, F.G., Martins, M.C. M., Alvim-Ferraz, and M., Simões, (2011) "Recent developments on carbon capture and storage: an overview". *Chemical engineering research and design*, 89, 1446-1460.
- [4] E.S., Rubin, H., Mantripragada, A., Marks, P., Versteeg, and J. Kitchin, E.S., Rubin, (2012) "The outlook for improved carbon capture technology". *Progress in energy and combustion science*, 38, 630-671.
- [5] A., Perejón, L. M., Romeo, Y., Lara, P., A., Lisbona, Martínez, and J.M., Valverde, (2016) "The Calcium-Looping technology for CO<sub>2</sub> capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior". *Applied Energy*, 162, 787-807.
- [6] G., Grasa, I., Martínez, M. E., Diego, and J., Abanades, (2014) "Determination of CaO carbonation kinetics under recarbonation conditions". *Energy & Fuels*, 28, 4033-4042.
- [7] M., Erans, V., Manovic, and E.J., Anthony, (2016) "Calcium looping sorbents for CO<sub>2</sub> capture". *Applied Energy*, 180, 722-742.
- [8] F.N., Ridha, V., Manovic, A., Macchi, M. A., Anthony, and E.J., Anthony, (2013) "Assessment of limestone treatment with organic acids for CO<sub>2</sub> capture in Ca-looping cycles". *Fuel processing technology*, 116, 284-291.
- [9] F.N., Ridha, V., Manovic, Y., Wu, A., Macchi, and E.J., Anthony, (2013) "Post-combustion CO<sub>2</sub> capture by formic acid-modified CaO-based sorbents". *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16, 21-28.
- [10] R., Sun, Y., Li, S., Wu, C., Liu, H., Liu, and C., Lu, (2013) "Enhancement of CO<sub>2</sub> capture capacity by modifying limestone with propionic acid". *Powder technology*, 233, 8-14.
- [11] Y., Hu, W., Liu, J., Sun, M., Li, X., Yang, Y., Zhang, and M., Xu, (2016) "Structurally improved CaO-based sorbent by organic acids for high temperature CO<sub>2</sub> capture". *Fuel*, 167, 17-24.
- [12] Y., Li, R., Sun, H., Liu, and C., Lu, (2011) "Cyclic CO<sub>2</sub> capture behavior of limestone modified with pyrolygneous acid (PA) during calcium looping cycles". *Industrial & engineering chemistry research*, 50, 10222-10228.
- [13] Y., Li, C., Zhao, H., Chen, Q., Ren, and L., Duan, (2011) "CO<sub>2</sub> capture efficiency and energy requirement



شکل (۷) تصاویر انبساط بستر نمونه ۴ قبل از افزودن نانوذرات سیلیکا (الف) و نمونه ۴ بعد از مخلوط شدن با ۱۰٪ وزنی سیلیکا در سرعت ۴/۵ cm/s (ب)

با افزودن سیلیکا نیروی چسبندگی بین ذرات نمونه ۴ کاهش یافته و موجب انبساط بستر شده است. همچنین کانال‌های ایجاد شده در مرحله قبل از افزودن سیلیکا (شکل الف) کاملاً از بین رفته است. در واقع افزودن ۱۰ درصد وزنی سیلیکا علاوه بر افزایش نسبت انبساط بستر موجب ایجاد سیالیت همگن نیز شده است.

#### ۴- جمع بندی

در این تحقیق تأثیر اصلاح سطح جاذب CaO با استفاده از اسید سیتریک مونوهیدرات و میزان ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> جاذب قبل و بعد از اصلاح با اسید در فرآیند چرخه کلسیم (تنها در چرخه اول) مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفت. نتایج کلی حاکی از بیشترین افزایش در میزان جذب CO<sub>2</sub> جاذب اصلاح شده نسبت به جاذب اولیه در حدود ۱۴/۶۲۵٪ در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت جریان CO<sub>2</sub> خالص در چرخه اول نشان داد که با توجه به تصاویر SEM به دلیل وجود ساختار متخلخل‌تر جاذب اصلاح شده نسبت به جاذب اولیه می‌باشد. در بررسی نتایج آزمایش‌های سیال‌سازی مشاهده شد که با افزایش درصد وزنی سیلیکا کانال‌های ایجاد شده در سرعت‌های پایین گاز به تدریج از بین رفته و در سرعت ۴/۵ cm/s بستر تا ۲/۰۲ برابر حالت ابتدایی انبساط یافت. در نهایت اصلاح سطح جاذب اکسید کلسیم با اسید آلی اسید سیتریک مونوهیدرات به عنوان یک راهکار مناسب برای افزایش ظرفیت جذب این جاذب و افزودن نانوذرات سیلیکا به عنوان یک راهکار مناسب برای بهبود سیالیت آن پیشنهاد می‌گردد.

[22] H., Cheng, D., Gong, T., Zhao, T., Wang, and s., Jiang, (2021) "Physicochemical characterization of the performance of acidified modified eggshell cyclic adsorption of CO<sub>2</sub>". In Journal of Physics: Conference Series, 012034.

[23] H.R., Radfarnia, and M.C. Iliuta, (2016) "Limestone acidification using citric acid coupled with two-step calcination for improving the CO<sub>2</sub> sorbent activity". Industrial & Engineering Chemistry Research, 52, 7002-7013.

analysis of power plant using modified calcium-based sorbent looping cycle". Energy , 36, 1590-1598

[14] Y., Li, C., Zhao, H., Chen, C., Liang, L., Duan, and W., Zhou, (2009) "Modified CaO-based sorbent looping cycle for CO<sub>2</sub> mitigation". Fuel, 88, 697-704.

[15] C., Roßkopf, M., Haas, A., M., Faik, Linder, and A I., Wörner, (2014) "Improving powder bed properties for thermochemical storage by adding nanoparticles". Energy conversion and management, 86, 93-98.

[16] C., Zhu, G., Liu, Q. Yu, , R., Pfeffer, R. N., Dave, and C. H., Nam, (2004) "Sound assisted fluidization of nanoparticle agglomerates". Powder Technology, 141, 119-123.

[17] H. Nakamura, and S. Watano, (2008) "Fundamental particle fluidization behavior and handling of nano-particles in a rotating fluidized bed". Powder Technology, 183, 324-332.

[18] M., D. Kashyap, Gidaspow, and M. Driscoll, (2008) "of electric field on the hydrodynamics of fluidized nanoparticles". Powder Technology, 183, 441-453.

[19] B., Azimi, M., Tahmasebpour, P.E., Sanchez-Jimenez, A., Perejon, and J.M., Valverde, (2019) "Multicycle CO<sub>2</sub> capture activity and fluidizability of Al-based synthesized CaO sorbents". Chemical Engineering Journal, 358, 679-690

[20] Q., Yu, R. N., Dave, C., Zhu, J.A., Quevedo, and R., Pfeffer, (2005) "Enhanced fluidization of nanoparticles in an oscillating magnetic field". AIChE Journal, 51, 1971-1979.

[21] A., Nawar, M., Ali, A. H., Khoja, A., Waqas, M., Anwar, and M., (2021) "Mahmood, Enhanced CO<sub>2</sub> capture using organic acid structure modified waste eggshell derived CaO sorbent". Journal of Environmental Chemical Engineering, 9, 104871.

## Studying the modification effect of calcium oxide sorbent by citric acid on its CO<sub>2</sub> uptake and fluidization behavior

Fatemeh Mokhtarzadeh, Maryam Tahmasebpoor\*

Department of Chemical & Petroleum Engineering; University of Tabriz, Tabriz, Iran

---

### ABSTRACT

In this study, in order to improve the adsorption capacity of CaO in the calcium looping process, the natural ores supplied from Bukan mines was modified by citric acid monohydrate using sol-gel method to prepare a porous CaO adsorbent. Primary and modified adsorbents were investigated by conventional analysis methods including XRD, FTIR and SEM. The capture rate of CO<sub>2</sub> was measured using TGA analysis under pure CO<sub>2</sub> atmosphere and finally the fluidity behavior of the appropriate sample was investigated in terms of CO<sub>2</sub> adsorption capacity. Capture tests performed on CaO adsorbents showed that the difference in the CO<sub>2</sub> capture capacity of the primary and modified adsorbents was the highest at the carbonation temperature of 500 °C and reached about 14.625%. This result was in consistent with the SEM pictures obtained from adsorbents, so that a more porous structure was observed in the case of modified adsorbent rather than of the initial one. To study the fluidization behavior and improve its performance, the modified adsorbent was selected and mixed with 5, 7.5 and 10 weight percent of hydrophobic silica nanoparticles. With increasing weight percentage of silica, the cannels created at low gas velocities gradually disappeared and expanded up to 2.02 times the initial height at gas velocity of 4.5 cm/s. Finally, using of citric acid monohydrate as a modifier of the structure of CaO adsorbent and silica nanoparticles as a factor of improving the fluidity of this adsorbent was suggested.

All right reserved

---

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: November 10, 2021

Received in revised form: February 16, 2022

Accepted: February 26, 2022

---

**Key words:**

CO<sub>2</sub> capture

CaO sorbent

Modification

Fluidization

\*Corresponding author

Ttahmasebpoor@tabrizu.ac.ir

---