



## Modeling the Calcium Looping Process with an Emphasis on the Bed Hydrodynamics and Sorbent Characteristics

F. Sattari, M. Tahmasebpour\*, M. Mohammadpourfard

Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

**ABSTRACT:** The calcium looping process is considered a promising technology to CO<sub>2</sub> capture emissions from combustion plants in recent decades. To model this process, the bed hydrodynamics as well as the sorbent characteristics will affect the calcium looping efficiency. In this study, CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent is first synthesized by sol-gel method and then its performance is compared with pure CaO sorbent through 20 carbonation/calcination cycles. In addition, a general model based on bed hydrodynamics as well as sorbent properties for this process is presented and then the influence of parameters such as superficial gas velocity, carbonator height and sorbent inventory on process efficiency is investigated. Thermogravimetric experiments reveal that CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent preserves 73% of its activity at the end of 20 cycles, whereas it is obtained as 21 for pure CaO sorbent. The results obtained from modeling show that the adsorption efficiency is decreased from 78.69 to 22.68% for pure CaO, whereas, it is decreased from 86.5 to 74.1% for modified CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent. Finally, by studying the affective parameters it is obtained that the solid inventory has a significant impact on the process efficiency while the gas velocity and the height of the carbonator are far less effective.

### Review History:

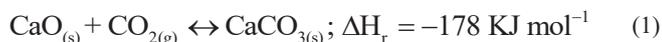
Received: Nov. 11, 2019  
Revised: Feb. 01, 2020  
Accepted: May, 03, 2020  
Available Online: May, 03, 2020

### Keywords:

Calcium looping  
Modeling CO<sub>2</sub> adsorption  
Calcium oxide sorbent  
Bed hydrodynamics  
Carbonator

### 1. Introduction

Carbon Capture and Storage (CCS) technology is recognized as a promising technology to reduce CO<sub>2</sub> emissions from fossil fuel power plants and is classified into three categories including post-combustion, pre-combustion and oxy-fuel. The Ca-Looping (CaL) process which is an efficient post-combustion CO<sub>2</sub> capture technology using limestone-based sorbents is based on a reversible chemical reaction (so-called carbonation–calcination reaction of CaO/CaCO<sub>3</sub>) as described in Eq. (1) [1]:



The CaL process firstly proposed by Shimizu et al. [2], is a system consisting of two interconnected fluidized bed reactors acting as carbonator and calciner. In the carbonator reactor, particles of CaO adsorb CO<sub>2</sub> and the partially carbonated solids are driven into the calciner, where the endothermic calcination reaction occurs at high temperatures, typically above 900°C.

Since the CaL process is still a technology at an early stage of development, modeling works are of great importance for studying the effect of the diverse parameters governing the CaL process. This work is aimed to present a model of the carbonator reactor taking into account the fluidized bed hydrodynamics as well as the sorbent characteristics. Furthermore, the effects of important parameters such as gas velocity, height of the carbonator and solid inventory on the

CO<sub>2</sub> capture efficiency achieved by CaO and synthesized CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbents as a function of the cycle number are assessed.

### 2. Methodology

To prepare CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent, sol-gel auto-combustion synthesis method is used [3]. The CO<sub>2</sub> adsorption efficiency of the carbonator is calculated by a 1D CFB model for fast fluidization as presented by Kunii and Levenspiel [4]. In this model, the reactor is divided into two regions: the dense region and the lean region.

To obtain the values for HI and  $\varepsilon_{se}$ , Eqs. (2) and (3) are combined and subsequently solved using the Newton–Raphson method.

$$\varepsilon_{se} = \varepsilon_s^* + (\varepsilon_{sd} - \varepsilon_s^*) e^{-aH_t} \quad (2)$$

$$\frac{W_t}{A_t \rho_s} = \frac{\varepsilon_{sd} - \varepsilon_{se}}{a} + H_t \varepsilon_{sd} - H_t (\varepsilon_{sd} - \varepsilon_s^*) \quad (3)$$

In the recent years, Oritz et al. [5] proposed a modified equation for describing the sorbent CO<sub>2</sub> carrying capacity with the number of cycles as the Eq. (4):

$$\frac{X_N}{X_1} = \frac{X_r}{X_1} + \left( \frac{1}{\kappa(N-1) + (1 - \frac{X_r}{X_1})^{-1}} \right) \quad (4)$$

\*Corresponding author's email: tahmasebpour@tabrizu.ac.ir



The CO<sub>2</sub> concentration at the top of the dense region, CCO<sub>2,d</sub>, is derived from the Eqs. (5) to (8):

$$X_{\max,ave} = \sum_{N=1}^{N=\infty} r_N X_N \quad (5)$$

$$K_{ri} = k_s \frac{X_{\max,ave} S_0 \rho_{CaO}}{M_{CaO}} (1-X)^{2/3} \quad (6)$$

$$K_{ff} = \gamma_{core} K_r + \frac{1}{\left(\frac{1}{K_{be}}\right) + \left(\frac{1}{\gamma_{wall} K_r}\right)} \quad (7)$$

$$\ln \frac{C_{CO_2,in}}{C_{CO_2,d}} = \frac{K_{ff} \delta H_d}{u_0} \quad (8)$$

The CO<sub>2</sub> concentration at the carbonator exit, CCO<sub>2,ex</sub>, is calculated according to Eqs. (9) and (10):

$$\ln \frac{C_{CO_2,d}}{C_{CO_2,ex}} = \frac{(1-\epsilon_f)_{bed} K_r}{u_0 a} \left[ (1-e^{-aH_i}) - \frac{1-\eta_{bed}}{1+(a/a')} (1-e^{-(a+a')H_i}) \right] \quad (9)$$

$$\eta_{bed} = \left( \gamma_{core} + \frac{1}{\left(\frac{K_r}{K_{be}}\right) + \left(\frac{1}{\gamma_{wall}}\right)} \right) \frac{\delta}{1-\epsilon_f} \quad (10)$$

After obtaining the CCO<sub>2,d</sub> and CCO<sub>2,ex</sub> by Eqs. (8) and (9) respectively, the CO<sub>2</sub> capture efficiency is calculated by:

### 3. Discussion and Results

The CO<sub>2</sub> capture efficiency achieved by CaO and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbents during 100 carbonation/calcination cycles is calculated. Capture efficiency achieved by CaO sorbent is decreased from 78.69% to 22.68% at the end of the cycle, indicating a very severe deactivation of CaO under CaL conditions, while it is decreased from 86.5% to 74.1% in the case of modified CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbents.

In order to evaluate different parameters affecting the CO<sub>2</sub>

$$E_{CO_2} = 1 - \frac{C_{CO_2,ex}}{C_{CO_2,in}} \quad (11)$$

capture efficiency achieved by CaO and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbents, solid inventory, gas velocity and height of the carbonator are investigated. The effect of each parameter is discussed as below:

An increase of the incoming solids flow results in a larger fraction of CaO in the bed and also increases the height of the dense phase, which is definitely the main factor affecting the CO<sub>2</sub> adsorption efficiency of the carbonator. As seen in Fig. 1, increasing the solid inventory of the CaO sorbent has a greater effect on CO<sub>2</sub> capture efficiency, but this effect is less in the case of the modified CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent.

The gas velocity affects the particle distribution in the fast fluidized bed so that an increase of the superficial velocity of the gas results in a decrease in the height of the dense phase. As seen in Fig. 2, a smaller overall CO<sub>2</sub> capture efficiency is achieved at higher superficial gas velocities.

Keeping the solids inventory constant, the height of the dense region, Hd, decreases with increasing the height of the carbonator, according to the combination of Eqs. (2) and (3). As seen in Fig. 3, the overall CO<sub>2</sub> capture efficiency slightly

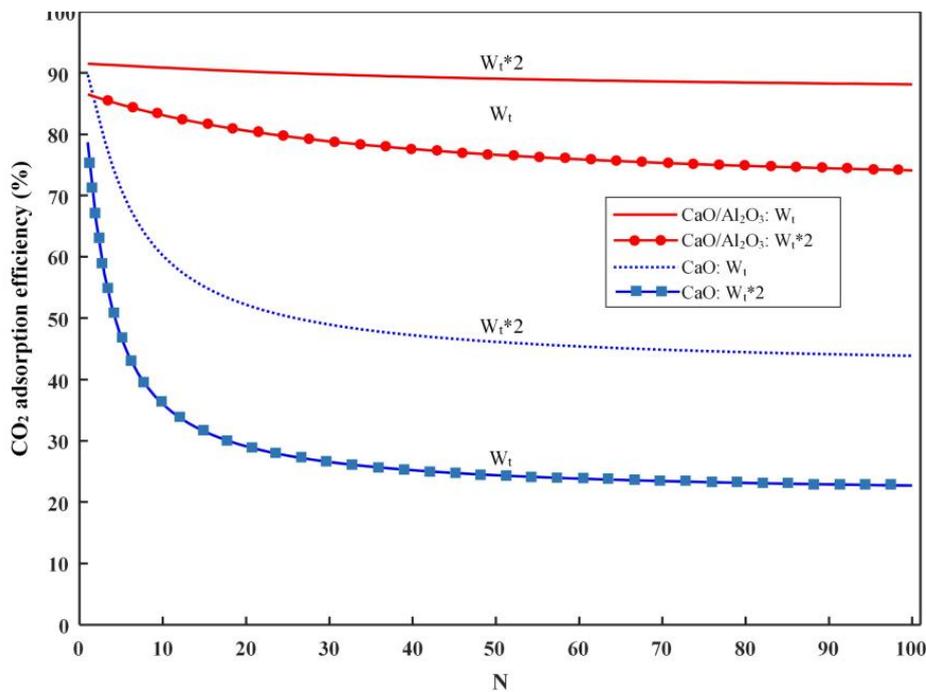


Fig. 1. Effect of the solids inventory on CO<sub>2</sub> adsorption efficiency achieved by CaO and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbents

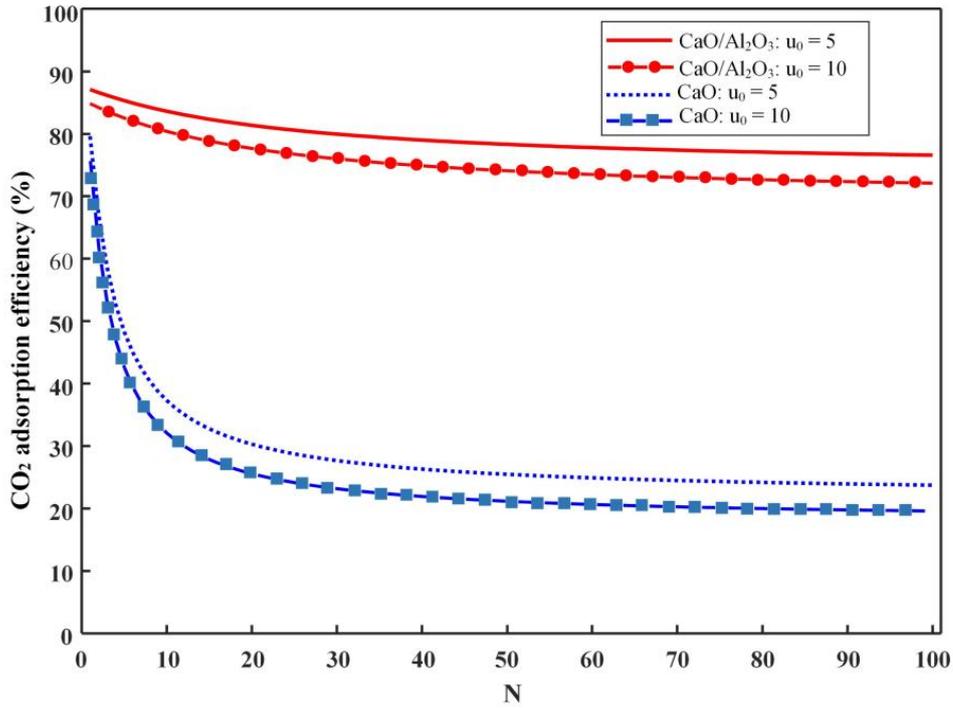


Fig. 2. Effect of the superficial gas velocity on CO<sub>2</sub> adsorption efficiency achieved by CaO and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbents

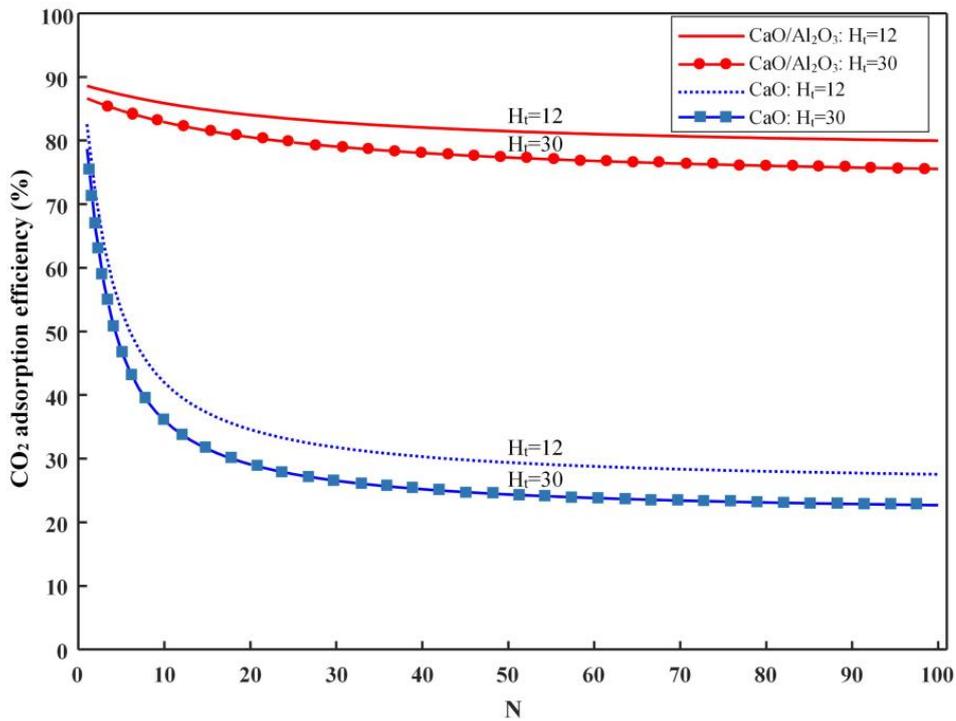


Fig. 3. Effect of total height of the carbonator on CO<sub>2</sub> adsorption efficiency achieved by CaO and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbents

decreases because the CO<sub>2</sub> adsorption occurs mainly in the dense region. It seems that the importance of the effect of height of the carbonator and gas velocity on both types of sorbents is the same.

#### 4. Conclusions

In this work a model was presented for calculating CO<sub>2</sub> capture efficiency of the carbonator, taking into account the fluidized bed hydrodynamics in the fast fluidity regime as well as the sorbent characteristics. As a main conclusion from

the simulation results, the capture efficiency was significantly improved by applying CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the CO<sub>2</sub> sorbent. During 100 multi-cycles, the capture efficiency by CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent decreased from 86.5% to 74.1% and it decreased from 78.69% to 22.68% using CaO. Furthermore, the effects of three parameters including solid inventory, gas velocity and height of the carbonator on the CO<sub>2</sub> capture efficiency were investigated. It was obtained that the solid inventory has a significant impact on the process efficiency while the other two are far less effective.

### References

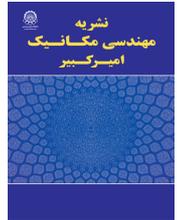
- [1] J. Valverde, P. Sanchez-Jimenez, L.A. Perez-Maqueda, Ca-looping for postcombustion CO<sub>2</sub> capture: a comparative analysis on the performances of dolomite and limestone, *Applied Energy*, 138 (2015) 202-215.
- [2] T. Shimizu, T. Hiram, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, K. Tejima, A twin fluid-bed reactor for removal of CO<sub>2</sub> from combustion processes, *Chemical Engineering Research and Design*, 77(1) (1999) 62-68.
- [3] B. Azimi, M. Tahmasebpour, P.E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon, J.M. Valverde, Multicycle CO<sub>2</sub> capture activity and fluidizability of Al-based synthesized CaO sorbents, *Chemical Engineering Journal*, 358 (2019) 679-690.
- [4] A. Lasheras, J. Ströhle, A. Galloy, B. Epple, Carbonate looping process simulation using a 1D fluidized bed model for the carbonator, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4) (2011) 686-693.
- [5] C. Ortiz, R. Chacartegui, J. Valverde, J. Becerra, L.A. Perez-Maqueda, A new model of the carbonator reactor in the calcium looping technology for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Fuel*, 160 (2015) 328-338.

#### HOW TO CITE THIS ARTICLE

F. Sattari, M. Tahmasebpour, M. Mohammadpourfard, *Modeling the Calcium Looping Process with an Emphasis on the Bed Hydrodynamics and Sorbent Characteristics*, *Amirkabir J. Mech. Eng.*, 53(5) (2021) 661-664.

DOI: [10.22060/mej.2020.17363.6583](https://doi.org/10.22060/mej.2020.17363.6583)





## مدل سازی فرایند چرخه کلسیم با تاکید بر هیدرودینامیک بستر سیال و مشخصات نوع جاذب

فردین ستاری، مریم طهماسب پور\*، موسی محمدپور فرد

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

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۸/۰۸/۲۱  
بازنگری: ۱۳۹۸/۱۱/۱۳  
پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۱۴  
ارائه آنلاین: ۱۳۹۹/۰۲/۱۹

### کلمات کلیدی:

چرخه کلسیم  
مدل سازی جذب CO<sub>2</sub>  
جاذب اکسید کلسیم  
هیدرودینامیک بستر سیال  
کربناتور

**خلاصه:** فرآیند چرخه کلسیم به عنوان یک تکنولوژی امیدبخش برای جذب CO<sub>2</sub> خروجی از نیروگاه‌های احتراقی در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است. به منظور مدل سازی این فرایند، هیدرودینامیک بستر سیال و همچنین مشخصات نوع جاذب، بر راندمان چرخه کلسیم تاثیرگذار می‌باشند. در این تحقیق، ابتدا جاذب CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با روش سل-ژل سنتز شده و سپس عملکرد آن در طی ۲۰ چرخه کلسیمی با جاذب CaO مورد مقایسه قرار می‌گیرد. بعلاوه مدلی جامع مبتنی بر هیدرودینامیک بستر و همچنین خصوصیات جاذب برای این فرایند ارائه شده و سپس تاثیر پارامترهایی از قبیل سرعت ظاهری گاز، ارتفاع کربناتور و موجودی جاذب بر راندمان فرایند مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهند که جاذب CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ۷۳ درصد فعالیت خود را در پایان ۲۰ چرخه حفظ می‌کند، درحالیکه این درصد برای جاذب CaO برابر با ۲۱ می‌باشد. نتایج حاصل از مدل سازی نشان می‌دهند که راندمان جذب برای جاذب CaO از ۷۸/۶۹ به ۲۲/۶۸ درصد کاهش یافته است، درحالیکه برای جاذب اصلاح شده CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> از ۸۶/۵ به ۷۴/۱ درصد کاهش می‌یابد. با بررسی پارامترهای مختلف مشخص می‌شود که موجودی جامد تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی راندمان جذب داشته و این تاثیرگذاری در مورد سرعت ظاهری گاز و ارتفاع کربناتور به مراتب کمتر می‌باشد.

### ۱- مقدمه

به گازهای موجود در جو یک سیاره که شامل بخار آب، دی اکسید کربن، متان، مونوکسید نیتروژن و اوزون می‌باشند، گازهای گلخانه‌ای گفته می‌شود. این گازها مقداری از انرژی خورشیدی را در جو زمین نگه داشته و در نتیجه باعث گرم شدن زمین و تغییرات آب و هوایی می‌شوند که به این پدیده اثر گلخانه‌ای گفته می‌شود. دی اکسید کربن با درصد تقریبی ۷۶ اصلی ترین گاز گلخانه‌ای بوده و غلظت جهانی آن در جو زمین به سرعت در حال افزایش است. بخش عمده تولید CO<sub>2</sub> مربوط به سوخت‌های فسیلی (زغال سنگ، نفت و گاز)، جنگل زدایی، صنایع حمل و نقل و دیگر فرایندهای صنعتی (صنعت فولاد، صنعت سیمان، هوانوردی، پالایشگاه و غیره) می‌باشد. مشکلات ناشی از وجود CO<sub>2</sub> باعث شده تا روش‌هایی مناسب، اقتصادی و کارآمد جهت جذب و کاهش این گاز از محیط، اهمیت بسزائی در میان جوامع جهانی پیدا کند [۱]. فرایند جذب و ذخیره سازی کربن،

به عنوان یک رویکرد امیدوارکننده برای رسیدن به هدف کاهش انتشار این گاز گلخانه‌ای شناخته شده است. اشکال متنوعی از فن آوری‌های جذب و ذخیره سازی کربن شامل جذب پس از احتراق، جذب پیش از احتراق و روش اکسی فیول<sup>۲</sup> وجود دارند که از این میان، روش پس از احتراق به دلایل مزایای عمده‌ای از قبیل هزینه عملیاتی پایین، عدم نیاز به تجهیزات پیشرفته، در دسترس بودن مواد جاذب، مصرف انرژی پایین‌تر و همچنین میزان خوردگی کم نسبت به دیگر فرایندها بیشتر مورد توجه صنایع قرار گرفته است [۲].

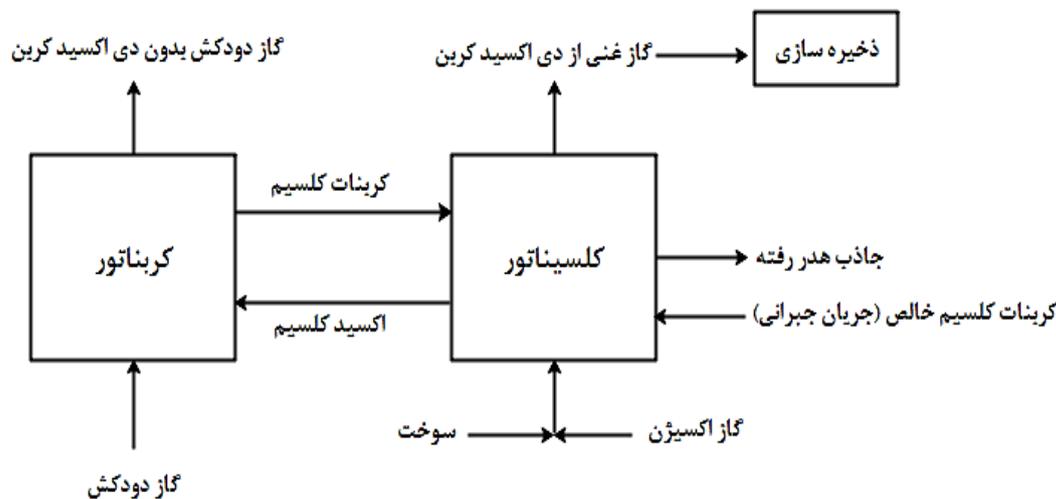
از جمله جاذب‌هایی که طی سالیان متوالی برای جذب CO<sub>2</sub> در فرایند پس از احتراق مورد استفاده قرار گرفته است، حلال آمین می‌باشد که به دلیل مشکلات عمده‌ای از قبیل مصرف بالای انرژی، خوردگی زیاد تجهیزات، عدم بازیافت مناسب حلال و همچنین هزینه زیاد، استفاده از آن رو به کاهش است. طی سال‌های اخیر، فرایند چرخه کلسیم به عنوان یک فرایند اقتصادی امیدوارکننده جذب

### 1 Carbon capture and storage

\* نویسنده عهده دار مکاتبات: tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

### 2 Oxy-fuel





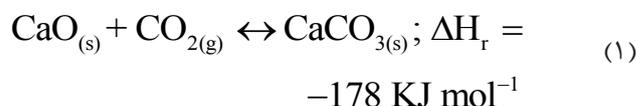
شکل ۱. طرح فرایند چرخه کلسیم

Fig. 1. Scheme of the calcium looping process

شده از سیستم خارج می‌شود. بدین منظور جریانی از  $\text{CaCO}_3$  خالص جهت جبران جاذب از دست رفته تحت عنوان جریان جبرانی<sup>۱</sup> به کلسیناتور وارد می‌شود. تماس گاز-جامد با استفاده از راکتورهای بستر سیال گردشی<sup>۲</sup>، انجام می‌گیرد که معمولاً این راکتورها تحت فشار اتمسفریک و تحت رژیم سیالیت سریع با سرعت گاز ۵ تا ۱۰ متر بر ثانیه عمل می‌کنند [۵].

یکی از چالش‌های مهم تکنولوژی چرخه کلسیم، کاهش ظرفیت جذب  $\text{CO}_2$  در طی چرخه‌های متعدد کربناسیون/کلسیناسیون به علت سینترینگ<sup>۳</sup>  $\text{CaO}$  در مرحله کلسیناسیون و در نتیجه از دست رفتن سطح فعال آن برای کربناسیون می‌باشد. در همین راستا، تحقیقات گسترده‌ای برای رفع این مشکل توسط محققین در حال انجام است که بتوان با اصلاح فیزیکی و شیمیایی ساختار جاذب توسط فلزات، نیمه فلزات و مواد آلی، پایداری آن را افزایش داده و مانع سینترینگ آن شد [۶، ۷]. از میان پایدارکننده‌های پیشنهادی، می‌توان به  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [۸-۱۱]،  $\text{ZrO}_2$  [۱۲]،  $\text{CeO}_2$  [۱۳]،  $\text{MgO}$  [۱۴]،  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [۱۵]،  $\text{MnO}_2$  [۱۶]،  $\text{La}_2\text{O}_3$  [۱۴]،  $\text{TiO}_2$  [۱۷]،  $\text{CuO}$  [۱۸] و  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [۱۹] اشاره کرد. در همین راستا، عظیمی و همکاران [۲۰] نشان دادند که استفاده از  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به دلیل پایداری حرارتی بالا و از همه مهم‌تر کم هزینه بودن، می‌تواند به عنوان یک گزینه مناسب مورد استفاده قرار گیرد.

$\text{CO}_2$  پس از احتراق برای جایگزینی جاذب شیمیایی  $\text{CO}_2$  توسط حلال آمین معرفی شده است [۳]. در این فرایند از جاذب‌های جامد بر پایه کلسیم که مبتنی بر واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر طی دو واکنش کربناسیون و کلسیناسیون اکسید کلسیم و دی‌اکسید کربن می‌باشد استفاده می‌شود که توسط معادله (۱) بیان می‌گردد:



مفهوم کنونی چرخه کلسیم که در سال ۱۹۹۹ توسط شیمیزو و همکاران [۴] پیشنهاد شد، در شکل ۱ نشان داده شده است. در این فرایند عمل جذب و احیای گاز  $\text{CO}_2$  در دو راکتور بستر سیال کربناتور و کلسیناتور صورت می‌گیرد. در کربناتور اکثر  $\text{CO}_2$  موجود در گاز دودکش با غلظت حدود ۱۰ الی ۱۵ درصد تحت دمای ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد و فشار اتمسفر، که شرایط مناسب برای واکنش سریع می‌باشد، توسط اکسید کلسیم جذب شده و تبدیل به کربنات کلسیم می‌شود. پس از اتمام فرایند کربناسیون،  $\text{CaCO}_3$  حاصل به راکتور کلسیناتور جهت احیای جاذب و ذخیره‌سازی  $\text{CO}_2$  منتقل می‌شود. واکنش گرماگیر کلسیناسیون در دمای بین ۹۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق می‌افتد. به علت شرایط کلسیناسیون که شامل دمای بالا و غلظت بالای  $\text{CO}_2$  می‌باشد، جاذب با انجام چرخه‌های متوالی کارایی خود را از دست داده و درصدی از این جاذب غیرفعال

1 Make-up flow

2 Circulation Fluidized Bed

3 Sintering

شده و با هم‌زدن در دمای محیط حل می‌شود. به منظور اصلاح ساختار جاذب اکسید کلسیم با هدف افزایش مقاومت حرارتی و در نتیجه بهبود عملکرد آن در چرخه کلسیم، از نیترات آلومینیوم به عنوان اصلاح‌کننده استفاده می‌شود. بعد از ترکیب نمک‌های پایه و اصلاح‌کننده، مقدار محاسبه شده‌ای از ماده آلی (اسید سیتریک) بر اساس مقادیر پایه و اصلاح‌کننده و آب، به عنوان عامل احتراق به محلول اضافه شده و تا رسیدن به یک ترکیب یکنواخت هم‌زده می‌شود. بعد از این مرحله ظرف حاوی محلول به منظور جلوگیری از تبخیر آب و گردش آب داخل ظرف جهت حصول ترکیب یکنواخت، کاملاً عایق‌بندی شده و سپس به مدت ۷ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد داخل حمام روغن قرار داده می‌شود. بعد از اتمام فرآیند اختلاط، ژل مرطوبی حاصل می‌گردد که باید جهت پایدار شدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گیرد. سپس ظرف حاوی ژل جهت تبخیر آب، داخل آون به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد قرار می‌گیرد. بعد از تبخیر آب، ژل خشک به دست آمده درون هاون چینی به آرامی خرد می‌شود تا آماده کلسینه شدن گردد. ژل خشک خرد شده درون کوره الکتریکی به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه می‌شود تا جاذب نهایی حاصل شود.

معمولاً برای تعیین میزان  $\text{CO}_2$  جذب شده توسط جاذبها و همچنین میزان پایداری آن‌ها در طی عملیات چرخه کلسیم، از شبیه‌سازی شرایط دمایی واقعی در صنعت توسط دستگاه آنالیز توزین حرارتی<sup>۱</sup> استفاده می‌شود. طبق این آنالیز، هرچقدر جاذب مورد بررسی در دماهای بالاتر مقدار بیشتری از  $\text{CO}_2$  را جذب کند و نیز مقدار جذب آن بعد از چندین مرحله از فرآیند کربناسیون و کلسیناسیون قابل قبول باشد، پایداری آن بالا بوده و می‌توان نتیجه گرفت جاذب به دست آمده جهت جذب  $\text{CO}_2$  می‌تواند مناسب باشد. روش آنالیز توزین حرارتی ساده‌ترین روش آنالیز حرارتی است که اساس آن بر اندازه‌گیری وزن نمونه در هنگام گرمایش استوار است. در این تحقیق از دستگاه آنالیز حرارتی ساخت کشور آمریکا تحت شرایط واقعی و صنعتی چرخه کلسیم (کربناسیون تحت دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد و در حضور ۱۵ درصد گاز  $\text{CO}_2$  و کلسیناسیون تحت دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در حضور ۷۰ درصد گاز  $\text{CO}_2$ ) به منظور بررسی میزان جذب و پایداری جاذبها استفاده شده است.

با توجه به اینکه فرایند چرخه کلسیم هنوز در مراحل اولیه توسعه یک فن‌آوری قرار دارد و چالش‌های بسیاری برای طراحی آن در ابعاد صنعتی وجود دارد، بنابراین به نظر می‌رسد مدل‌سازی و مطالعه پارامترهای حاکم می‌تواند به شناخت بهتر این فرایند کمک شایانی بکند. در همین راستا، تحقیقات متعددی برای مدل‌سازی چرخه کلسیم در حال انجام است که در بیشتر آنها کربناتور به عنوان مهم‌ترین واحد این فرایند مورد مطالعه قرار گرفته است. مدل‌سازی‌های انجام شده را می‌توان به دو دسته تقسیم‌بندی نمود که در یک دسته تنها به هیدرودینامیک بستر و در دسته دیگر تنها به خصوصیات جاذب توجه شده است. به عنوان مثال شیمیزو و همکاران [۴] مدلی بر اساس هیدرودینامیک بستر سیال حبابی برای کربناتور پیشنهاد دادند. با توجه به اینکه سرعت گاز خروجی از پالایشگاه‌ها در محدوده رژیم سیالیت سریع می‌باشد، به همین علت مدل پیشرفته‌تری توسط لاشارس و همکاران [۲۱] با در نظر گرفتن هیدرودینامیک بستر سیال مبتنی بر رژیم سیالیت سریع ارائه شد. در تحقیق اخیر که برای مدل‌سازی کربناتور با تاکید بر خصوصیات جاذب انجام شده است، اوریتیز و همکاران [۲۲] نشان دادند که مرحله نفوذ  $\text{CO}_2$  به لایه‌های درونی کربنات کلسیم جهت واکنش با  $\text{CaO}$  نیز باید در مدل‌سازی مدنظر قرار گیرد.

در این تحقیق ابتدا جاذب  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  با روش سل-ژل سنتز شده و پایداری حرارتی آن با جاذب  $\text{CaO}$  در طی ۲۰ چرخه کلسیمی مورد مقایسه قرار می‌گیرد. سپس راکتور کربناتور چرخه کلسیم با استفاده از تلفیق هیدرودینامیک بستر سیال تحت رژیم سیالیت سریع و همچنین خصوصیات جاذب مدل می‌شود. انتظار می‌رود مدل پیشنهادی با ادغام این دو گزینه، دقت بیشتری را نسبت به مدل‌های موجود داشته باشد. بعلاوه، تاثیر پارامترهای مهمی از قبیل سرعت ظاهری گاز، ارتفاع کربناتور و موجودی جامد بر روی بازده جذب  $\text{CO}_2$  در راکتور کربناتور با استفاده از مدل پیشنهادی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

## ۲- الگو سازی تجربی

برای تهیه جاذب  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  در این تحقیق، از روش سل-ژل استفاده شده است. برای این منظور، ابتدا مقدار مشخصی از نمک نیترات کلسیم به عنوان پایه کلسیمی به آب مقطر اضافه

1 Thermogravimetric analysis

به دست آوردن توزیع ذرات، یک پارامتر بسیار مهم در طراحی راکتور کربناتور می‌باشد. توزیع اندازه ذرات جامد گردشی، به طور مستقیم بر روی هیدرودینامیک بستر سیال و نیز الگوهای جذب  $CO_2$  تاثیر می‌گذارد. بر اساس مدل توزیع ذرات در کربناتور ارائه شده توسط کیونی و لونشپیل، راکتور به دو منطقه تقسیم می‌شود، منطقه متراکم<sup>۳</sup> در قسمت پایین رایزر که در آن کسر حجمی مواد جامد ثابت است و منطقه رقیق<sup>۴</sup> که در آن کسر حجمی جامدات با ارتفاع به طور نمادین کاهش می‌یابد.

ظرفیت حمل اشباع گاز،  $\varepsilon_s^*$ ، از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\varepsilon_s^* = \frac{G_s^*}{(u_0 - u_t) \rho_s} \quad (3)$$

که  $\rho_s$  دانسیته جامد،  $u$  سرعت ظاهری گاز،  $u_t$  سرعت حدی گاز و  $G_s^*$  فلاکس جرمی اشباع جامد می‌باشد که از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$G_s^* = 23.7 \rho_s u_0 \exp(-5.5 \frac{u_t}{u_0}) \quad (4)$$

کسر حجمی مواد جامد در انتهای ارتفاع منطقه رقیق (خروجی راکتور) توسط رابطه (۵) محاسبه می‌شود:

$$\varepsilon_{se} = \varepsilon_s^* + (\varepsilon_{sd} - \varepsilon_s^*) e^{-aH_t} \quad (5)$$

که  $\varepsilon_{sd}$  کسر حجمی مواد جامد در منطقه متراکم بوده و برای بسترهای سیال سریع در رنج ۰/۱۶ الی ۰/۲۲ می‌باشد.  $a$  ثابت تخریب<sup>۵</sup> جامدات در منطقه رقیق می‌باشد و توسط عبارت، ثابت =  $au^*$  تخمین زده می‌شود.  $H_t$  ارتفاع منطقه رقیق بوده و از حل روابط (۵) و (۶) به روش نیوتن-رافسون به دست می‌آید.

$$\frac{W_t}{A_t \rho_s} = \frac{\varepsilon_{sd} - \varepsilon_{se}}{a} + H_t \varepsilon_{sd} - H_t (\varepsilon_{sd} - \varepsilon_s^*) \quad (6)$$

رابطه فوق برای محاسبه میزان موجودی جامد در راکتور،  $W_t$ ،

کارایی فرآیند جذب بر اساس درصد تبدیل مولی اکسید کلسیم به کربنات کلسیم،  $X_N$ ، طی واکنش کربناته شدن توسط رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$X_N = \frac{m_n - m_0}{m_0} * \frac{W_{CaO}}{W_{CO_2}} \quad (2)$$

که  $m_n$  جرم نمونه کربناته شده در چرخه  $n$ ،  $m_0$  جرم نمونه اولیه کلسینه شده و  $b$  کسری از  $CaO$  در نمونه اولیه کلسینه شده است.  $W_{CO_2}$  و  $W_{CaO}$  جرم های مولی  $CO_2$  و  $CaO$  می‌باشند. مورفولوژی و ساختار ظاهری  $CaO$  خالص و جاذب سنتز شده (قبل و بعد از انجام آزمایش) توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup>، ساخت کشور آمریکا مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳- الگوسازی نظری

بازده جذب  $CO_2$  در کربناتور که به صورت مقدار  $CO_2$  جذب شده توسط  $CaO$  تقسیم بر تعداد کل  $CO_2$  موجود در گاز دودکش عبوری از کربناتور تعریف می‌شود، توسط مدل یک بعدی راکتور بستر سیال گردشی و از روی غلظت  $CO_2$  در خروجی کربناتور محاسبه می‌شود. قسمت هیدرودینامیکی مدل کربناتور بر اساس روابط سیالیت سریع ارائه شده توسط کیونی و لونشپیل [۲۳] و قسمت مربوط به خصوصیات جاذب بر اساس روابط ارائه شده توسط آلونسو و همکاران [۲۴] در نظر گرفته می‌شود. این مدل به سه قسمت اصلی تقسیم می‌شود: قسمت اول توزیع ذرات در رایزر<sup>۲</sup> راکتور بستر سیال گردشی را تعیین می‌کند. بخش دوم، سرعت فرآیند جذب  $CO_2$  را محاسبه می‌کند و در بخش آخر، بازده کلی جذب  $CO_2$  در کربناتور تعیین می‌شود. جزئیات این سه قسمت در بخش‌های بعدی ارائه شده است. لازم به ذکر است که دستگاه کربناتور موجود در این مدل‌سازی دارای ظرفیت حرارتی ۱۰۰۰ مگاوات بوده که سرعت ظاهری گاز و سطح مقطع راکتور مربوط به این میزان ظرفیت، به ترتیب برابر با ۶ متر بر ثانیه و ۱۹۴ مترمربع می‌باشد. ارتفاع کربناتور نیز ۳۰ متر در نظر گرفته شده است.

### ۳-۱- توزیع ذرات

3 Riser  
4 Lean  
5 Decay

1 Scanning electron microscopy  
2 Riser

مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$\frac{1}{K_r} = \frac{d_p}{K_g} + \frac{1}{K_{ri}} \quad (10)$$

که  $d_p$  قطر ذره و  $K_g$  ضریب انتقال جرم  $CO_2$  در فاز گاز می‌باشد که از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$K_g = \frac{D_{CO_2}}{d_p Sh} \quad (11)$$

در این رابطه  $D_{CO_2}$  ضریب نفوذ موثر گاز  $CO_2$  در هوا می‌باشد و  $Sh$  عدد شروود می‌باشد.  $K_{ri}$  نیز نرخ واکنش شیمیایی کربناسیون می‌باشد که با استفاده از مدل دانه کرووی ارائه شده توسط آبانادس و همکاران [۲۶] تعیین می‌شود:

$$K_{ri} = k_s \frac{X_{max,ave} S_0 \rho_{CaO}}{M_{CaO}} (1-X)^{2/3} \quad (12)$$

در رابطه فوق،  $k_s$  ثابت تجربی برای واکنش کربناسیون در سطح  $CaO$ ،  $S_0$  مساحت سطح اولیه  $CaO$ ،  $\rho_{CaO}$  و  $M_{CaO}$  به ترتیب دانسیته و جرم مولی  $CaO$  می‌باشند.  $X_{max,ave}$  نیز از رابطه (۹) بدست می‌آید. طبق تحقیق آلونسو و همکاران [۲۴]،  $X$  به عنوان میانگین تبدیل ذرات فعال  $CaO$  به ذرات  $CaCO_3$  بصورت زیر محاسبه می‌شود:

$$X = X_{max,ave} \frac{\tau}{t_k} (1 - e^{-t_k/\tau}) \quad (13)$$

که  $t_k$  برابر با زمانی است که واکنش سریع به پایان می‌رسد و  $\tau$  نیز برابر با میانگین زمان اقامت ذرات در کربناتور طبق رابطه زیر می‌باشد:

$$\tau = \frac{W_t}{56F_R} \quad (14)$$

### ۳-۳- بازده کلی جذب $CO_2$

بازده کلی جذب  $CO_2$  که عبارت است از کسر  $CO_2$  موجود در گاز دودکش که توسط  $CaO$  در کربناتور جذب می‌شود، به صورت رابطه زیر تعریف می‌شود:

### ۳-۲- سرعت فرایند جذب $CO_2$

همانطور که در قسمت مقدمه نیز اشاره شد، میزان تبدیل جاذب اکسید کلسیم و نمونه‌های اصلاح شده آن در طی چرخه‌های متوالی کاهش می‌یابد [۲۵]. میزان این کاهش به شدت تحت تاثیر شرایطی است که عمل کربناسیون و کلسیناسیون در آن‌ها انجام می‌گیرند. در سال‌های اخیر، اوریتیز و همکاران [۲۲] با در نظر گرفتن شرایط واقعی چرخه کلسیم برای کلسیناسیون شامل فشار جزئی بالای  $CO_2$  (۷۰ درصد حجمی  $CO_2$ ، ۳۰ درصد حجمی هوا) و دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد، معادله شبه تجربی زیر را برای تبدیل  $CaO$  در طی چرخه  $N$  استفاده کردند.

$$\frac{X_N}{X_1} = \frac{X_r}{X_1} + \left( \frac{1}{\kappa(N-1) + (1 - \frac{X_r}{X_1})^{-1}} \right) \quad (7)$$

که  $\kappa$  ثابت غیر فعال شدن،  $X_r$  میزان تبدیل باقیمانده و  $X_1$  تبدیل  $CaO$  بعد از یک مرحله کلسیناسیون بوده و به ترتیب برابر با ۰/۷۷۶، ۰/۷۷ و ۰/۴۸ می‌باشند. لازم به ذکر است که  $N$  تعداد چرخه‌های فرایند می‌باشد.

برای یک مقدار پیوسته از سنگ آهک تازه تحت عنوان جریان جبرانی،  $F$ ، کسردرات در چرخه  $N$  عبارتست از:

$$r_N = \frac{F_0 F_R^{N-1}}{(F_0 + F_R)^N} \quad (8)$$

که  $F_R$  جریان جامد گردش می‌باشد. میانگین بیشترین میزان تبدیل در کربناتور را می‌توان از مجموع تبدیل پس از هر چرخه طبق رابطه زیر محاسبه کرد:

$$X_{max,ave} = \sum_{N=1}^{N=\infty} r_N X_N \quad (9)$$

نرخ کلی واکنش کربناسیون،  $K_r$ ، از تلفیق هر دو بحث نفوذ  $CO_2$  به سطح جاذب اکسید کلسیم و همچنین واکنش  $CO_2$  با جاذب  $CaO$  به صورت رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\eta_{bed} = \left( \gamma_{core} + \frac{1}{\left( \frac{K_r}{K_{be}} \right) + \left( \frac{1}{\gamma_{wall}} \right)} \right) \frac{\delta}{1 - \varepsilon_f} \quad (19)$$

با ترکیب روابط (۱۶) و (۱۸)، بازده کلی جذب  $CO_2$  توسط رابطه (۱۵) محاسبه می‌شود.

کلیه پارامترهای مورد استفاده در این مدل در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: پارامترهای مورد استفاده در مدل  
Table 1. Parameters used in the model

مقدار فرض شده	پارامتر
۱/۹۷۵	$C_{CO_2,in}$ (mole $CO_2/m^3$ gas)
۱۰۰	$W_t$ (tons)
۳	$au_0$
۶	$u_0$ (m/s)
۰/۱۶	$\varepsilon_{sd}$
۰/۵	$a$ ( $m^{-1}$ )
۶/۶۲	$a'$ ( $m^{-1}$ )
۴e-۱۰	$K_s$ ( $m^4/s$ mol)
۱۷۷۰	$\rho_s$ ( $kg/m^3$ )
۱۹۴	$A_t$ ( $m^2$ )
۰/۲	$F_0/F_R$
۲۰۰	$d_p$ ( $\mu m$ )
۱/۷e۷	$S_0$ ( $m^2/m^3$ )
۰/۰۱	$\gamma_{core}$
۰/۱۵	$\gamma_{wall}$
۱۱	$K_{be}$ ( $S^{-1}$ )

#### ۴- نتایج و بحث

##### ۴-۱- مقایسه ساختار و پایداری جاذب اصلاح شده $CaO/Al_2O_3$ و جاذب خالص $CaO$

از موارد تأثیرگذار بر عملکرد جاذب در طی چرخه کلسیم، مقاومت حرارتی و پایداری جاذب است. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، جاذب در حین انجام فرآیند در راکتورهای کربناتور و کلسیناتور تحت شرایط دمایی بالا قرار می‌گیرد و همین مسئله باعث تخریب ساختار جاذب، کاهش عمر آن و در نتیجه کاهش راندمان جاذب می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از  $CaO$

$$E_{CO_2} = 1 - \frac{C_{CO_2,ex}}{C_{CO_2,in}} \quad (15)$$

به ترتیب غلظت  $CO_2$  در ورودی و خروجی کربناتور می‌باشند. مقدار بازده کلی فرایند جذب در کربناتور به شدت به هیدرودینامیک جریان گاز- جامد در راکتور بستر سیال گردشی بستگی دارد که برای محاسبه آن ابتدا غلظت  $CO_2$  در مناطق متراکم و رقیق محاسبه می‌گردد. برای محاسبه غلظت  $CO_2$  خروجی از منطقه متراکم کربناتور با توجه به غلظت ورودی، سرعت گاز ورودی، ارتفاع منطقه متراکم،  $H_d$ ، و ضریب کلی واکنش در رژیم سیالیت سریع،  $K_{ff}$ ، از رابطه زیر استفاده می‌کنیم:

$$\ln \frac{C_{CO_2,in}}{C_{CO_2,d}} = \frac{K_{ff} \delta H_d}{u_0} \quad (16)$$

که در آن  $\delta$  کسر حجمی در ناحیه نزدیک دیواره راکتور می‌باشد. ضریب کلی سرعت واکنش در رژیم سیالیت سریع نیز از رابطه زیر بدست می‌آید:

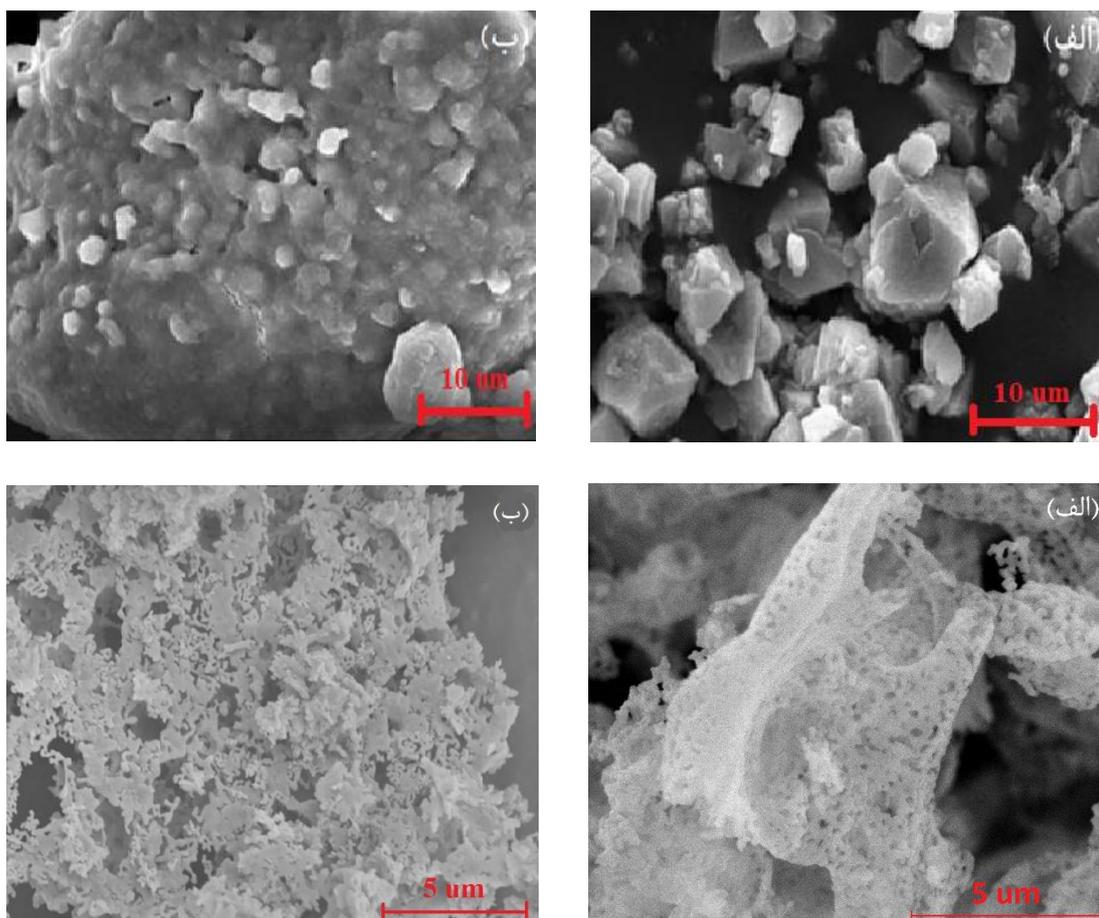
$$K_{ff} = \gamma_{core} K_r + \frac{1}{\left( \frac{1}{K_{be}} \right) + \left( \frac{1}{\gamma_{wall} K_r} \right)} \quad (17)$$

در رابطه فوق،  $\gamma_{core}$  و  $\gamma_{wall}$  به ترتیب کسر جامدات در منطقه مرکزی و دیواره کربناتور و  $K_{be}$  ضریب نفوذ  $CO_2$  بین فاز حباب و امولسیون می‌باشد. این پارامترها از داده‌های تجربی بدست آمده و توسط مدل کیونی و لونشپیل [۲۳] ارائه شده‌اند.

بعد از اینکه غلظت  $CO_2$  خروجی از منطقه متراکم تعیین شد، می‌توان با استفاده از رابطه زیر و پارامترهای موجود مدل، غلظت  $CO_2$  خروجی از منطقه رقیق کربناتور را نیز بدست آورد:

$$\ln \frac{C_{CO_2,d}}{C_{CO_2,ex}} = \frac{(1 - \varepsilon_f)_{bed} K_r}{u_0 a} \left[ (1 - e^{-aH_d}) - \frac{1 - \eta_{bed}}{1 + (a/a')} (1 - e^{-(a+a')H_d}) \right] \quad (18)$$

که  $\varepsilon_f$  تخلخل قسمت بالایی منطقه متراکم را نشان می‌دهد و 'a' یک پارامتر مدل طبق داده‌های کیونی و لونشپیل می‌باشد. راندمان تماس در قسمت بالای منطقه متراکم،  $\eta_{bed}$ ، با رابطه زیر تعیین می‌شود:



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی جاذب  $\text{CaO}$  خالص (ردیف بالا) و جاذب اصلاح شده  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (ردیف پایین) (الف) قبل از فرایند چرخه کلسیم (ب) پس از ۲۰ چرخه [۲۰]  
**Fig. 2. SEM images of pure  $\text{CaO}$  sorbent (top row) and modified  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sorbent (bottom row): (a) before capture, (b) after 20 cycles [20]**

مناسب مواد در آب، نفوذ کامل مواد در یکدیگر و تشکیل شبکه‌های کریستالی منظم در حین مراحل سنتز می‌باشد که باعث می‌شود تا ساختاری یکنواخت و متخلخل تشکیل شود. با توجه به اینکه در طول فرآیند جذب، گاز داخل همین حفرات نفوذ کرده و جذب می‌گردد بنابراین می‌توان پیش‌بینی نمود که جاذب  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  عملکرد مناسب‌تری را در طول فرآیند جذب در چرخه کلسیم از خود نشان دهد.

همانطور که قبلاً اشاره شد،  $X_n$  نسبت تبدیل  $\text{CaO}$  تبدیل شده به  $\text{CaCO}_3$  به  $\text{CaO}$  تبدیل نشده می‌باشد. واضح است که ارتباط مستقیمی بین تخلخل یک جاذب با درصد تبدیل  $\text{CaO}$  موجود در آن وجود دارد، زیرا هرچه گاز  $\text{CO}_2$  دسترسی راحت‌تری به سطح جاذب اکسید کلسیم داشته باشد، بنابراین واکنش کامل‌تری بین این دو ماده انجام شده و متعاقباً درصد تبدیل افزایش خواهد یافت. نتیجه

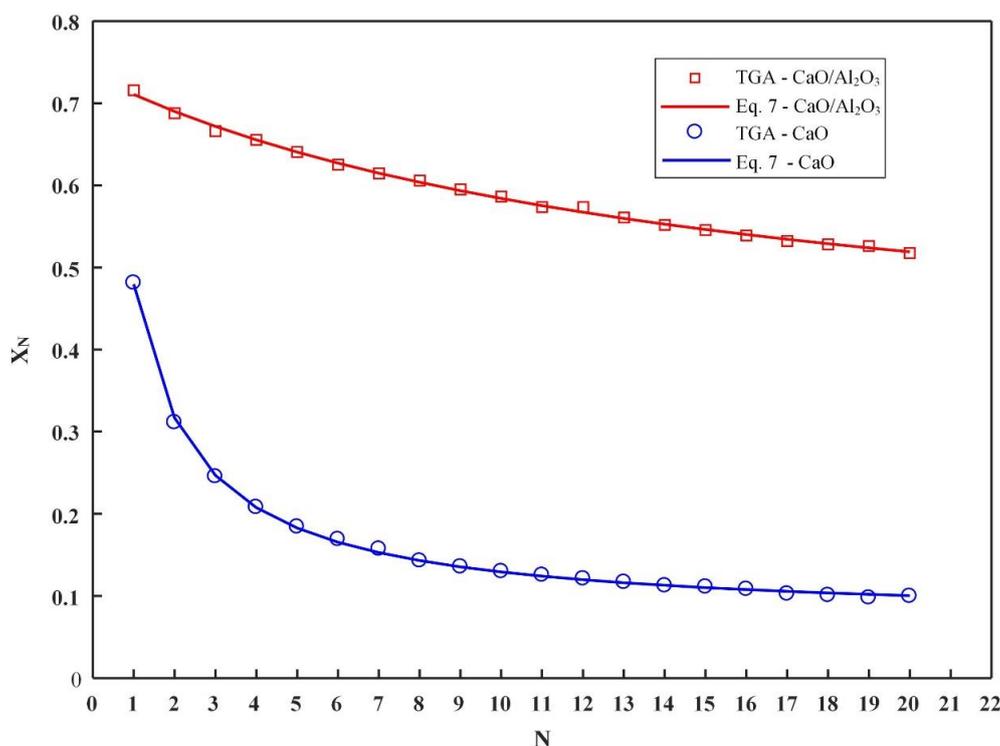
خالص و همچنین نمونه اصلاح شده  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  با روش سل-ژل قبل و بعد از ۲۰ چرخه متوالی در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، تخلخل جاذب  $\text{CaO}$  بعد از طی ۲۰ چرخه متوالی، به صورت قابل توجهی کم شده و در اصطلاح ذرات جاذب کلوخه شده‌اند. این درحالیست که سینترینگ جاذب اصلاح شده  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  در مقایسه با جاذب اصلاح نشده  $\text{CaO}$ ، بسیار ناچیز است. در تصویر تهیه شده از جاذب  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، میزان بیشتر خلل و فرج درون ساختار جاذب قبل و بعد از ۲۰ چرخه در مقایسه با جاذب  $\text{CaO}$  به خوبی قابل مشاهده است. در واقع ذرات تشکیل دهنده جاذب اصلاح شده  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  در مقایسه با ذرات جاذب  $\text{CaO}$  خالص اندازه کوچکتری داشته و در نتیجه حفرات تشکیل شده در ساختار جاذب اصلاح شده بسیار بیشتر از تخلخل و فضای خالی مابین ذرات جاذب خالص می‌باشد. این موضوع بیانگر پخش شدگی

#### ۲-۴- مدل سازی راندمان جذب جاذب‌های $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{CaO}$ در فرایند چرخه کلسیم

به منظور مدل سازی راندمان جذب  $\text{CO}_2$  توسط جاذب‌های مورد بررسی، ابتدا باید پارامترهای ثابت غیر فعال شدن، تبدیل باقیمانده و تبدیل  $\text{CaO}$  در چرخه اول با برازش رابطه (۷) بر روی داده‌های حاصل از نتایج آنالیز توزین حرارتی شکل ۳ تعیین گردند. پارامترهای بدست آمده حاصل از این برازش در جدول ۲ ارائه شده است.

شکل ۴ نتایج حاصل از مدل سازی برای راندمان جذب  $\text{CO}_2$  توسط هر دو جاذب  $\text{CaO}$  و  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  را در طی ۱۰۰ چرخه متوالی نشان می‌دهد. مطابق جدول ۲، میزان تبدیل اولیه جاذب اصلاح شده و تبدیل باقیمانده به ترتیب  $1/5$  و  $4/6$  برابر جاذب  $\text{CaO}$ ، و ثابت غیرفعال شدن آن نیز تقریباً  $0.16$  برابر جاذب اکسید کلسیم می‌باشد که با در نظر گرفتن این اعداد در روابط (۹) و (۱۲)، نرخ واکنش شیمیایی کربناسیون  $\text{K}_{ri}$ ، برای جاذب  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  تقریباً ۵ برابر جاذب  $\text{CaO}$  بدست می‌آید. در واقع همانطور که پیش‌بینی شده بود، جاذب اصلاح شده  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  راندمان جذب بیشتری را در مقایسه با جاذب  $\text{CaO}$  از خود نشان می‌دهد. بعلاوه این جاذب در طی ۱۰۰ چرخه همچنان راندمان بالایی را برای جذب  $\text{CO}_2$  از

آنالیز توزین حرارتی برای هر دو جاذب مورد بررسی در شکل ۳ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود درصد تبدیل بالاتر جاذب اصلاح شده  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  نسبت به جاذب خالص  $\text{CaO}$  کاملاً مشهود است. بعلاوه، تبدیل کربناسیون جاذب  $\text{CaO}$  از  $47/96$  به  $10/06$  درصد در پایان ۲۰ چرخه کاهش یافته است، که نشان‌دهنده از دست دادن سریع واکنش پذیری  $\text{CaO}$  می‌باشد. این درحالیست که جاذب اصلاح شده  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  در همان شرایط میزان تبدیل  $51/93$  درصد در پایان چرخه داشته و  $73$  درصد از فعالیت اولیه خود را پس از ۲۰ چرخه کربناسیون/کلسیناسیون حفظ کرده است. محققان نشان داده‌اند که جاذب‌های اصلاح شده که در آن‌ها تشکیل فازهای پایدار می‌تواند با جداسازی کریستال‌های کوچک  $\text{CaO}$  از تجمع آن‌ها جلوگیری کند، غالباً در طی واکنش‌های کربناسیون/کلسیناسیون در دمای بالا تخریب آهسته‌تری را نشان می‌دهند [۲۰]. بنابراین به نظر می‌رسد با توجه به تولید ماده پایدار  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  در مورد جاذب اصلاح شده  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، ذرات  $\text{CaO}$  می‌توانند به خوبی پراکنده شده و در نتیجه پایداری حرارتی بسیار خوبی در طی چرخه‌های کربناسیون/کلسیناسیون حاصل شود [۲۰].



شکل ۳. درصد تبدیل جاذب  $\text{CaO}$  خالص و جاذب اصلاح شده  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  بر حسب تعداد چرخه‌ها [۲۰]

Fig. 3. The conversion of pure  $\text{CaO}$  and modified  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sorbents as a function of the cycle number [20]m

جدول ۲. پارامترهای بدست آمده از برازش رابطه (۷) بر روی نتایج آنالیز توزین حرارتی (شکل ۳)

Table 2. Parameters determined by fitting Eq. (7) to TGA results (Fig. 3)

پارامتر			نوع جاذب
$\kappa$	$X_r$	$X_l$	
۰/۷۷۶	۰/۰۷۷	۰/۴۸	CaO
۰/۱۲۲۵	۰/۳۵۴۹	۰/۷۱۰۸	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

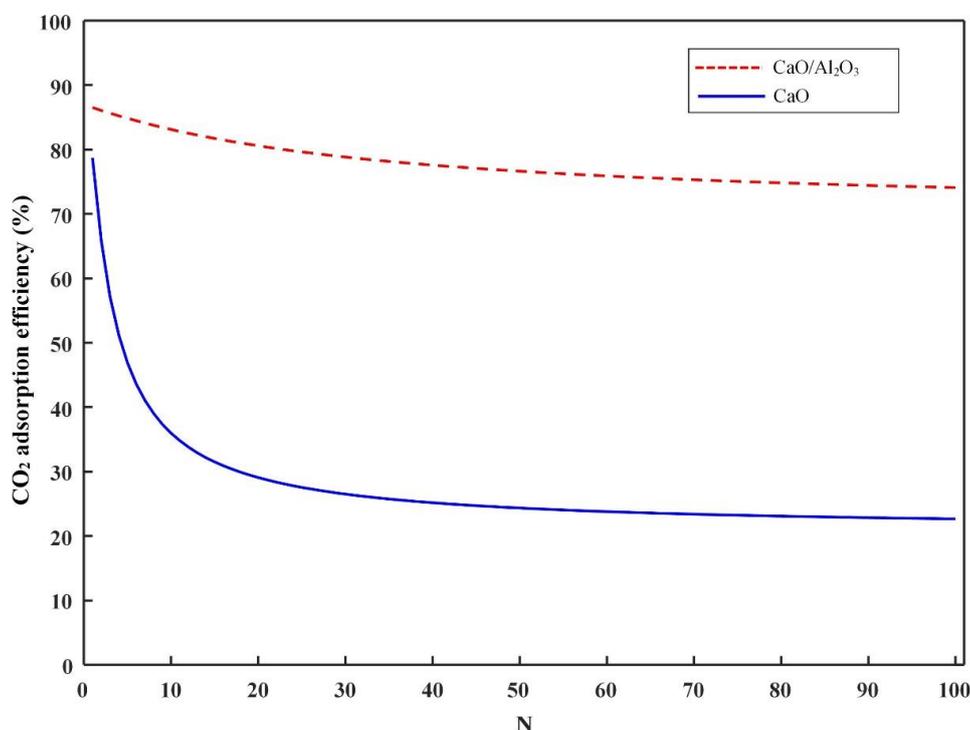
در فرایندهایی که راندمان آن‌ها به چگونگی تماس فازهای مختلف بستگی دارد، شناخت هیدرودینامیک از اهمیت بسزایی برخوردار است. در همین راستا، به منظور بررسی پارامترهای مهم تاثیرگذار بر رفتار هیدرودینامیک بستر سیال و متعاقباً راندمان جذب CO<sub>۲</sub> توسط جاذب‌های CaO و CaO/Al<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub>، فاکتورهایی از قبیل ارتفاع کربناتور، سرعت ظاهری گاز ورودی و همچنین موجودی جامد مورد بررسی قرار می‌گیرند. لازم به ذکر است که برای بررسی تاثیر هر یک از پارامترهای ذکر شده، سایر پارامترها ثابت فرض می‌شوند.

#### ۴-۳-۱- تاثیر ارتفاع کربناتور

با حل همزمان روابط (۵) و (۶) جهت یافتن ارتفاع منطقه رقیق

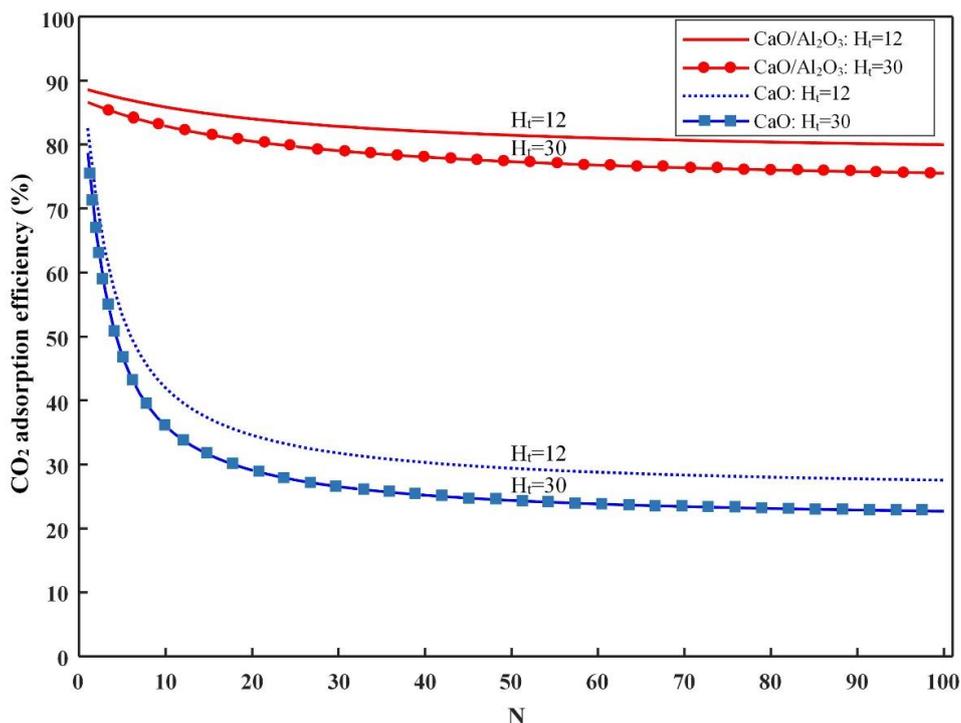
خود نشان می‌دهد. بطوریکه راندمان جذب جاذب CaO از ۷۸/۶۹ به ۲۲/۶۸ درصد کاهش یافته است که حاکی از افت بسیار شدید راندمان جذب CO<sub>۲</sub> توسط این جاذب می‌باشد، درحالیکه راندمان جذب جاذب اصلاح شده CaO/Al<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub> از ۸۶/۵ درصد به ۷۴/۱ درصد کاهش یافته است که نشان می‌دهد با اصلاح جاذب، پایداری حرارتی آن نیز در طی چرخه‌های کربناسیون/کلسیناسیون افزایش یافته و در نتیجه راندمان جذب به مقدار بسیار کمتری کاهش پیدا می‌کند. نتایج حاصل از مدل بخوبی با آنچه که تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پیش‌بینی می‌کند همخوانی دارند.

#### ۴-۳-۲- بررسی پارامترهای تاثیرگذار بر راندمان جذب CO<sub>۲</sub>



شکل ۴. نتیجه مدل‌سازی راندمان جذب CO<sub>۲</sub> توسط جاذب‌های CaO و CaO/Al<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub> بر حسب تعداد چرخه‌ها

Fig. 4. Modeling results of the CO<sub>2</sub> adsorption efficiency achieved by CaO and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbents as a function of the cycle number



شکل ۵. تاثیر ارتفاع کلی کربناتور بر راندمان جذب  $\text{CO}_2$  توسط جاذب‌های  $\text{CaO}$  و  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  در چرخه‌های متوالی

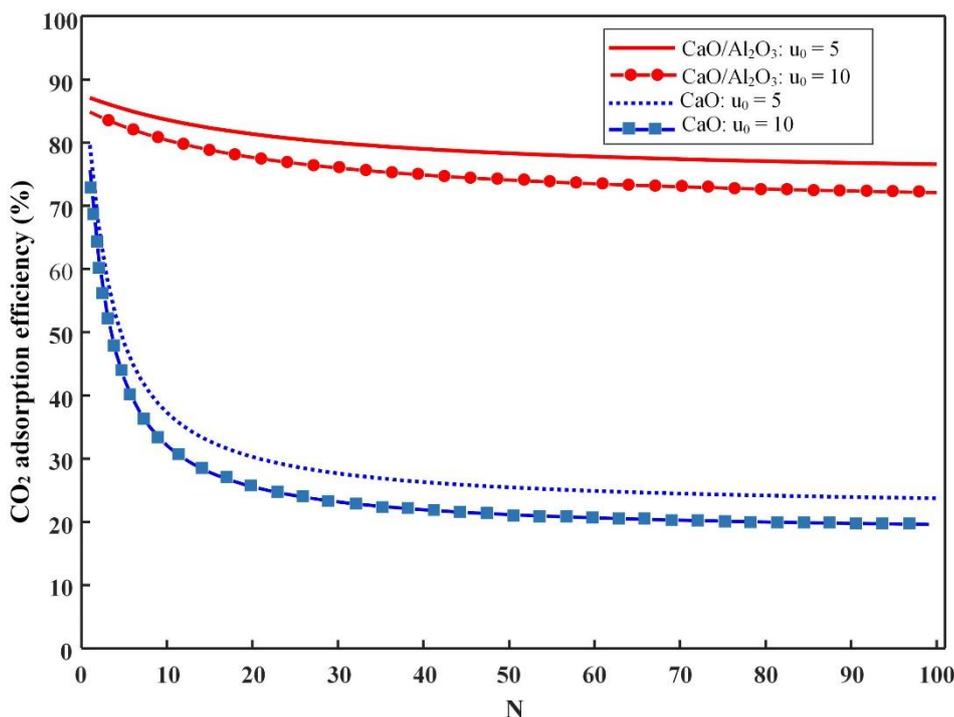
Fig. 5. Effect of total height of the carbonator on  $\text{CO}_2$  adsorption efficiency achieved by  $\text{CaO}$  and  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sorbents during the carbonation/calcination cycles

#### ۴-۳-۲- تاثیر سرعت ظاهری گاز

تغییر در سرعت ظاهری گاز منجر به تغییر در توزیع اندازه ذرات شده و باعث تغییر ارتفاع مناطق متراکم و رقیق بستر می‌شود که بر راندمان جذب  $\text{CO}_2$  تاثیرگذار می‌باشد [۲۳]. هنگامیکه سرعت ظاهری گاز افزایش می‌یابد، ظرفیت حمل اشباع گاز طبق رابطه‌های (۳) و (۴) افزایش یافته و متعاقبا با تاثیرگذاری این پارامتر در روابط (۵) و (۶) در نهایت ارتفاع منطقه متراکم کاهش می‌یابد. از آنجاییکه بیشتر واکنش کربناسیون در ناحیه متراکم و به طور دقیق‌تر در ناحیه دیواره رخ می‌دهد، در نتیجه راندمان جذب  $\text{CO}_2$  با افزایش سرعت ظاهری گاز عبوری از کربناتور، طبق شکل ۶ تا حدودی کاهش می‌یابد. به عبارت بهتر با کاهش سرعت گاز ورودی و در سرعت‌های پایین، حرکت فازهای جامد و گاز هم از کنارها و هم از مرکز بستر با اختلاط مناسبی همراه بوده که باعث افزایش راندمان جذب می‌شود. در صورتیکه در سرعت‌های بالا اختلاط مواد باهم کمتر بوده و متعاقبا راندمان جذب نیز کمتر خواهد بود [۲۷]. از طرفی با عبور گاز از طول بستر، مقدار  $\text{CO}_2$  موجود در بستر در اثر واکنش با جاذب  $\text{CaO}$  به تدریج کاهش می‌یابد تا در خروجی به کمترین مقدار خود

مشخص می‌شود که با افزایش ارتفاع کلی کربناتور، ارتفاع منطقه متراکم،  $H_d$ ، کاهش یافته و متعاقبا ارتفاع منطقه رقیق،  $H_l$ ، افزایش می‌یابد که به معنای ورود ذرات بیشتری به ناحیه بالایی راکتور با افزایش ارتفاع کلی بستر می‌باشد. تغییر در ارتفاع کلی بستر منجر به تغییر در نحوه توزیع اندازه ذرات می‌شود [۲۳، ۲۷]. بطوریکه با افزایش ارتفاع کلی راکتور ذرات کمتری در ناحیه متراکم راکتور باقی مانده و در اینصورت تماس کمتری بین فازهای جامد و گاز برقرار می‌شود. از آنجاییکه اکثر  $\text{CO}_2$  موجود در کربناتور در قسمت متراکم این راکتور جذب می‌شود، بنابراین با افزایش ارتفاع کلی کربناتور و متعاقبا کاهش ارتفاع منطقه متراکم و کاهش تماس بین فازهای جامد و گاز، راندمان کلی جذب  $\text{CO}_2$  طبق شکل ۵ تا حدودی کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد اهمیت تاثیرگذاری ارتفاع کربناتور در مورد هر دو نوع جاذب مورد بررسی به یک اندازه

باشد که این امر را می‌توان به هیدرودینامیکی بودن این پارامتر و اینکه تاثیر آنچنانی بر پارامترهای وابسته به خصوصیات جاذب ندارد نسبت داد.



شکل ۶. تاثیر سرعت ظاهری گاز بر راندمان جذب CO<sub>2</sub> توسط جاذب‌های CaO و CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در چرخه‌های متوالی

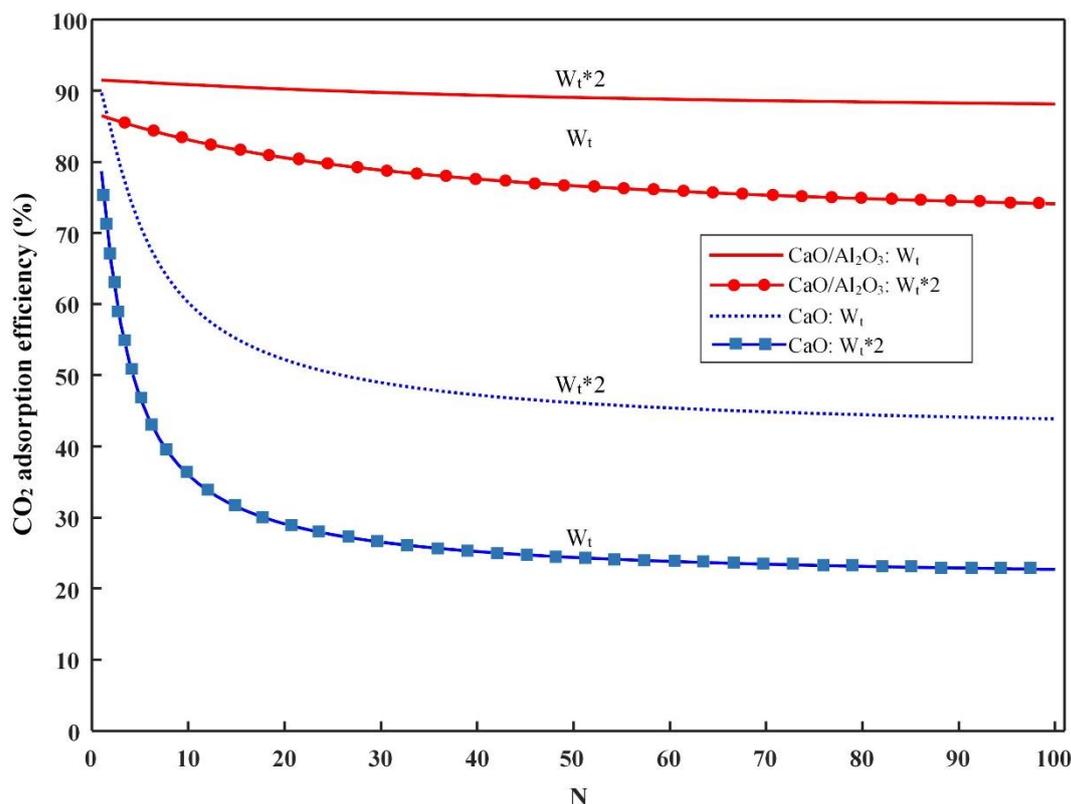
Fig. 6. Effect of the superficial gas velocity on CO<sub>2</sub> adsorption efficiency achieved by CaO and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbents during the carbonation/calcination cycles

شده و همچنین باعث افزایش ارتفاع منطقه متراکم می‌شود. از طرفی با افزایش موجودی جامد کربناتور، زمان اقامت ذرات در کربناتور طبق رابطه (۱۴) افزایش می‌یابد که در نهایت این دو عامل باعث افزایش قابل توجه راندمان جذب CO<sub>2</sub> توسط هر دو جاذب CaO و CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> می‌شود. تاثیر این پارامتر بر راندمان جذب CO<sub>2</sub> توسط جاذب‌های CaO و CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در چرخه‌های متوالی در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، راندمان جذب CaO از ۷۸/۷ به ۲۲/۷ درصد و هنگامیکه موجودی جامد ۲ برابر می‌شود از ۸۹/۷ درصد به ۴۳/۸ درصد کاهش یافته است. به عبارت بهتر، در مورد جاذب CaO افزایش دو برابری موجودی جاذب، راندمان را برای چرخه‌های ۱۰ به بعد به اندازه تقریبی ۱/۷ برابر افزایش داده است. این درحالیستکه راندمان جذب جاذب اصلاح شده CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> از ۸۶/۶ به ۷۵/۵ درصد و هنگامیکه موجودی جامد ۲ برابر می‌شود از ۹۱/۵ درصد به ۸۸/۶۵ درصد کاهش یافته است که حاکی از افزایش ۱/۱ برابری راندمان جذب در چرخه‌های بالاتر از ۱۰ در صورت دو برابر شدن موجودی جاذب اصلاح شده می‌باشد. در نتیجه به نظر می‌رسد افزایش میزان موجودی جامد در مورد جاذب

برسد. براساس نتایج نشان داده شده دیده می‌شود که در سرعت‌های پایین‌تر گاز مقدار جذب بیشتر می‌باشد؛ زیرا هرچه گاز با سرعت کمتری حرکت کند زمان بیشتری طول می‌کشد تا بستر را طی کند. بنابراین زمان بیشتری برای تماس فاز جامد و در نتیجه انجام واکنش داشته و در اینصورت مقدار CO<sub>2</sub> بیشتری جذب می‌شود [۲۳]. لازم به ذکر است که محدوده سرعت ظاهری گاز به نحوی انتخاب شده است که رژیم سیالیت همچنان در نوع سیالیت سریع باشد تا صحت روابط مورد استفاده در مدل برقرار گردد. مشابه پارامتر مورد بررسی در بخش ۴-۳-۱، به نظر می‌رسد تغییرات سرعت ظاهری گاز نیز (به عنوان یک پارامتر هیدرودینامیکی)، به یک میزان بر راندمان دو جاذب CaO خالص و CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در جذب CO<sub>2</sub> موثر باشد.

#### ۴-۳-۳- تاثیر موجودی جامد

جریان جامدی که وارد کربناتور می‌شود عمدتاً از CaO تشکیل شده است، درحالیکه کسری از مواد جامد موجود در بستر به CaCO<sub>3</sub> تبدیل می‌شوند. طبق رابطه (۶) افزایش جریان مواد جامد ورودی به کربناتور منجر به کسر بیشتری از CaO در بستر



شکل ۷. تاثیر موجودی جامد بر راندمان جذب CO<sub>2</sub> توسط جاذب‌های CaO و CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در چرخه‌های متوالی

Fig. 7. Effect of the solids inventory on CO<sub>2</sub> adsorption efficiency achieved by CaO and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbents during the carbonation/calcination cycles

که به علت تولید ماده پایدار  $Ca_4Al_6O_{18}$  در هنگام سنتز جاذب اصلاح شده  $CaO/Al_2O_3$ ، این جاذب علاوه بر جذب CO<sub>2</sub> بیشتر نسبت به جاذب CaO می‌تواند ۷۳ درصد فعالیت اولیه خود را نیز در طی چرخه‌های مختلف حفظ نماید. با بررسی سه پارامتر شامل ارتفاع کرناتور  $Ht$ ، سرعت ظاهری گاز ورودی  $u$ ، و همچنین موجودی جامد  $Wt$ ، مشخص شد که افزایش پارامترهای هیدرودینامیکی ارتفاع کرناتور و سرعت ظاهری گاز ورودی، هر دو منجر به کاهش ارتفاع منطقه متراکم شده و متعاقباً راندمان جذب کاهش می‌یابد. درحالیکه با افزایش موجودی جامد، ارتفاع منطقه متراکم و همچنین زمان اقامت ذرات در کرناتور افزایش یافته و در نتیجه راندمان جذب CO<sub>2</sub> توسط هر دو جاذب CaO و  $CaO/Al_2O_3$  بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. تاثیرگذاری پارامتر  $Wt$  در مورد جاذب اصلاح شده  $CaO/Al_2O_3$  به مراتب کمتر از CaO و میزان تاثیرگذاری دو پارامتر دیگر در مورد هر دو نوع جاذب CaO و  $CaO/Al_2O_3$  به یک اندازه بدست آمد. با توجه به اهمیت روزافزون فرایند چرخه کلسیم، به نظر می‌رسد با ارائه مدل‌های جامع‌تر و بررسی پارامترهای

CaO تاثیر بیشتری بر راندمان جذب CO<sub>2</sub> توسط آن داشته ولی این تاثیرگذاری در مورد جاذب اصلاح شده  $CaO/Al_2O_3$  کمتر است. برای توجیه این مساله می‌توان عنوان کرد که چون درصد تبدیل  $XN$ ، مربوط به جاذب CaO چندان قابل توجه نیست، بنابراین افزایش میزان موجودی این جاذب تاثیر بسیار چشمگیری بر افزایش راندمان جذب CO<sub>2</sub> آن داشته، درحالیکه به دلیل بالا بودن درصد تبدیل جاذب  $CaO/Al_2O_3$  افزایش دو برابری موجودی آن به همان اندازه موثر نمی‌باشد.

##### ۵- نتیجه‌گیری

یک مدل با در نظر گرفتن هیدرودینامیک بستر سیال در رژیم سیالیت سریع و همچنین خصوصیات نوع جاذب مورد استفاده برای محاسبه راندمان جذب CO<sub>2</sub> در فرایند چرخه کلسیم ارائه شد. برای مقایسه تاثیر نوع جاذب مورد استفاده،  $CaO/Al_2O_3$  با روش سل-ژل سنتز شده و عملکرد آن در طی ۲۰ چرخه کلسیمی با جاذب CaO مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج آنالیز توزین حرارتی نشان داد

## مراجع

- [1] S. Yaghoobi-Khankhajeh, R. Alizadeh, R. Zarghami, Adsorption modeling of CO<sub>2</sub> in fluidized bed reactor, Chemical Engineering Research and Design, 129 (2018) 111-121.
- [2] M. Erans, V. Manovic, E.J. Anthony, Calcium looping sorbents for CO<sub>2</sub> capture, Applied Energy, 180 (2016) 722-742.
- [3] J. Valverde, P. Sanchez-Jimenez, L.A. Perez-Maqueda, Ca-looping for postcombustion CO<sub>2</sub> capture: a comparative analysis on the performances of dolomite and limestone, Applied Energy, 138 (2015) 202-215.
- [4] T. Shimizu, T. Hirama, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, K. Tejima, A twin fluid-bed reactor for removal of CO<sub>2</sub> from combustion processes, Chemical Engineering Research and Design, 77(1) (1999) 62-68.
- [5] J. Blamey, E. Anthony, J. Wang, P. Fennell, The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture, Progress in Energy and Combustion Science, 36(2) (2010) 260-279.
- [6] H. Guo, Z. Xu, T. Jiang, Y. Zhao, X. Ma, S. Wang, The effect of incorporation Mg ions into the crystal lattice of CaO on the high temperature CO<sub>2</sub> capture, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 37 (2020) 335-345.
- [7] H. Guo, S. Yan, Y. Zhao, X. Ma, S. Wang, Influence of water vapor on cyclic CO<sub>2</sub> capture performance in both carbonation and decarbonation stages for Ca-Al mixed oxide, Chemical Engineering Journal, 359 (2019) 542-551.
- [8] M. Broda, C.R. Müller, Synthesis of highly efficient, Ca-based, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized, carbon gel-templated CO<sub>2</sub> sorbents, Advanced Materials, 24(22) (2012) 3059-3064.
- [9] A.M. Kierzkowska, L.V. Poulidakos, M. Broda, C.R. Müller, Synthesis of calcium-based, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized sorbents for CO<sub>2</sub> capture using a co-precipitation technique, International Journal of Greenhouse Gas Control, 15 (2013) 48-54.
- [10] C. Zhao, X. Chen, C. Zhao, Multiple-cycles

تاثیرگذار دیگر از قبیل میزان جریان جبرانی، جریان برگشتی، قطرات مورد استفاده و غیره می‌توان گام مهمی در مسیر صنعتی شدن فرایند چرخه کلسیم برداشت.

## علائم انگلیسی

$a$	ثابت تخریب جامدات در منطقه رقیق، m <sup>-1</sup>
$a'$	ثابت تخریب دسته‌ای در ناحیه آزاد، m <sup>-1</sup>
$A_t$	سطح مقطع راکتور، m <sup>2</sup>
$C_{CO_2,d}$	غلظت CO <sub>2</sub> در منطقه متراکم، mol/m <sup>3</sup>
$C_{CO_2,ex}$	غلظت CO <sub>2</sub> در خروجی راکتور، mol/m <sup>3</sup>
$C_{CO_2,in}$	غلظت CO <sub>2</sub> در ورودی راکتور، mol/m <sup>3</sup>
$d_p$	قطر، m <sup>2</sup>
$F_0$	جریان جبرانی، kmol/s
$F_R$	جریان برگشتی، kmol/s
$G_s^*$	فلاکس جرمی اشباع جامدات در راکتور، kg/m <sup>2</sup> s
$H_d$	ارتفاع منطقه متراکم، m
$H_l$	ارتفاع منطقه رقیق، m
$H_t$	ارتفاع کل راکتور، m
$K_{be}$	ضریب نفوذ کلی گاز CO <sub>2</sub> بین فاز حباب و امولسیون، s <sup>-1</sup>
$K_{ff}$	ضریب کلی نرخ واکنش در رژیم سیالیت سریع، s <sup>-1</sup>
$K_g$	ضریب انتقال جرم CO <sub>2</sub> در فاز گاز، m/s
$K_r$	نرخ کلی واکنش کربناسیون در فاز امولسیون، s <sup>-1</sup>
$K_{ri}$	نرخ واکنش شیمیایی کربناسیون، s <sup>-1</sup>
$k_s$	ثابت سرعت واکنش کربناسیون در سطح CaO، m <sup>4</sup> /s mol
$M_i$	جرم مولی جزء $i$ ، kg/mol
$S_0$	مساحت اولیه CaO به واحد حجم CaO، m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
$u_0$	سرعت ظاهری گاز در راکتور، m/s
$u_t$	سرعت حدی گاز، m/s
$W_t$	موجودی کل جامدات راکتور، kg/MW
$X$	میانگین تبدیل جزء فعال CaO به CaCO <sub>3</sub> ، -
$X_{max,ave}$	میانگین بیشترین میزان تبدیل کربناسیون در فاز سینتیکی، -
$X_N$	نسبت تبدیل CaO تبدیل شده به CaCO <sub>3</sub> به CaO تبدیل نشده، -

## علائم یونانی

$\delta$	کسر حجمی در بخشی از راکتور، -
$\epsilon_f$	تخلخل بستر سیال، -
$\epsilon_{sd}$	کسر حجمی مواد جامد در منطقه متراکم، -
$\epsilon_{se}$	کسر حجمی مواد جامد در خروجی راکتور، -
$\epsilon_s^*$	ظرفیت حمل اشباع گاز، -
$\eta_{bed}$	راندمان تماس، -
$\gamma_{core}$	کسر جامدات در مرکز راکتور، -
$\gamma_{wall}$	کسر جامدات در دیواره راکتور، -
$\rho$	دانسیته، kg/m <sup>3</sup>
$\tau$	متوسط زمان اقامت در کربناتور، s

- Xu, Incorporation of CaO into novel Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inert solid support for high temperature CO<sub>2</sub> capture, *Chemical Engineering Journal*, 273 (2015) 333-343.
- [20] B. Azimi, M. Tahmasebpour, P.E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon, J.M. Valverde, Multicycle CO<sub>2</sub> capture activity and fluidizability of Al-based synthesized CaO sorbents, *Chemical Engineering Journal*, 358 (2019) 679-690.
- [21] A. Lasheras, J. Ströhle, A. Galloy, B. Epple, Carbonate looping process simulation using a 1D fluidized bed model for the carbonator, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4) (2011) 686-693.
- [22] C. Ortiz, R. Chacartegui, J. Valverde, J. Becerra, L.A. Perez-Maqueda, A new model of the carbonator reactor in the calcium looping technology for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Fuel*, 160 (2015) 328-338.
- [23] K. Daizo, O. Levenspiel, *Fluidization engineering*, (1991).
- [24] M. Alonso, N. Rodríguez, G. Grasa, J. Abanades, Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO<sub>2</sub> from a combustion flue gas, *Chemical Engineering Science*, 64(5) (2009) 883-891.
- [25] M. Abreu, P. Teixeira, R.M. Filipe, L. Domingues, C.I. Pinheiro, H.A. Matos, Modeling the deactivation of CaO-based sorbents during multiple Ca-looping cycles for CO<sub>2</sub> post-combustion capture, *Computers & Chemical Engineering*, 134 (2020) 106679.
- [26] J.C. Abanades, E.J. Anthony, D.Y. Lu, C. Salvador, D. Alvarez, Capture of CO<sub>2</sub> from combustion gases in a fluidized bed of CaO, *AIChE Journal*, 50(7) (2004) 1614-1622.
- [27] D. Escudero, T.J. Heindel, Bed height and material density effects on fluidized bed hydrodynamics, *Chemical Engineering Science*, 66(16) (2011) 3648-3655.
- behavior of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> capture in a fluidized-bed reactor, *Energy & fuels*, 24(2) (2010) 1009-1012.
- [11] M. Zhang, Y. Peng, Y. Sun, P. Li, J. Yu, Preparation of CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent and CO<sub>2</sub> capture performance at high temperature, *Fuel*, 111 (2013) 636-642.
- [12] S. Wu, L. Wang, Improvement of the stability of a ZrO<sub>2</sub>-modified Ni–nano-CaO sorption complex catalyst for ReSER hydrogen production, *international journal of hydrogen energy*, 35(13) (2010) 6518-6524.
- [13] Y. Hu, W. Liu, H. Chen, Z. Zhou, W. Wang, J. Sun, X. Yang, X. Li, M. Xu, Screening of inert solid supports for CaO-based sorbents for high temperature CO<sub>2</sub> capture, *Fuel*, 181 (2016) 199-206.
- [14] A. Antzara, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Improving the stability of synthetic CaO-based CO<sub>2</sub> sorbents by structural promoters, *Applied energy*, 156 (2015) 331-343.
- [15] X. Zhang, Z. Li, Y. Peng, W. Su, X. Sun, J. Li, Investigation on a novel CaO–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent for efficient CO<sub>2</sub> mitigation, *Chemical Engineering Journal*, 243 (2014) 297-304.
- [16] R. Sun, Y. Li, H. Liu, S. Wu, C. Lu, CO<sub>2</sub> capture performance of calcium-based sorbent doped with manganese salts during calcium looping cycle, *Applied energy*, 89(1) (2012) 368-373.
- [17] C.-t. Yu, H.-t. Kuo, Y.-m. Chen, Carbon dioxide removal using calcium aluminate carbonates on titanite oxide under warm-gas conditions, *Applied Energy*, 162 (2016) 1122-1130.
- [18] C. Qin, J. Yin, B. Feng, J. Ran, L. Zhang, V. Manovic, Modelling of the calcination behaviour of a uniformly-distributed CuO/CaCO<sub>3</sub> particle in Ca–Cu chemical looping, *Applied energy*, 164 (2016) 400-410.
- [19] Y. Hu, W. Liu, J. Sun, M. Li, X. Yang, Y. Zhang, M.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

F. Sattari, M. Tahmasebpour, M. Mohammadpourfard, *Modeling the Calcium Looping Process with an Emphasis on the Bed Hydrodynamics and Sorbent Characteristics*, *Amirkabir J. Mech. Eng.*, 53(5) (2021) 2807-2820.  
DOI: [10.22060/mej.2020.17363.6583](https://doi.org/10.22060/mej.2020.17363.6583)

