

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 CO₂
جاذب اکسید کلسیم
هیدرودینامیک بستر سیال
کربناتور

خلاصه: فرآیند چرخه کلسیم به عنوان یک تکنولوژی امیدبخش برای جذب CO₂ 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/Al₂O₃ 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/Al₂O₃ 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/Al₂O₃ 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 CO₂ 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 CO₂ 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^۱،

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^۲ 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].

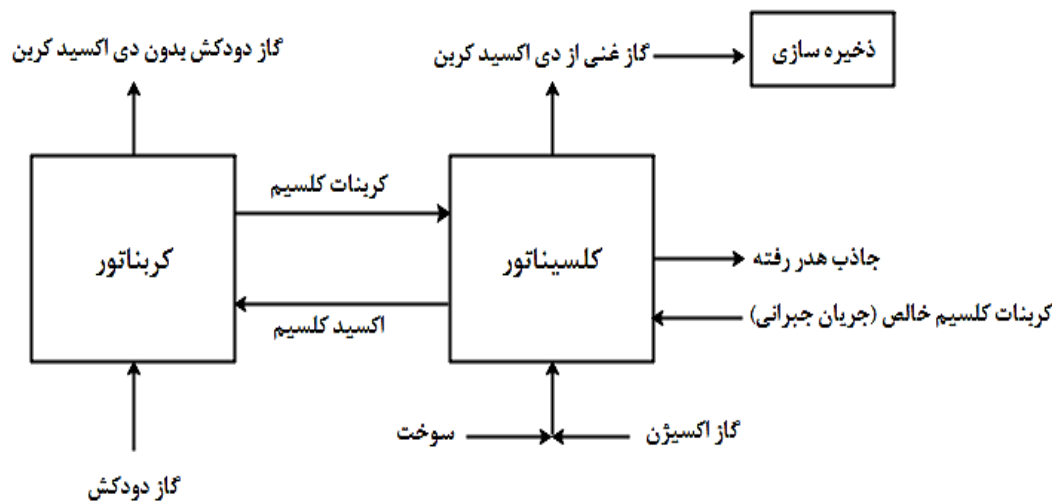
از جمله جاذب‌هایی که طی سالیان متوالی برای جذب CO₂ در فرایند پس از احتراق مورد استفاده قرار گرفته است، حلال آمین می‌باشد که به دلیل مشکلات عمده‌ای از قبیل مصرف بالای انرژی، خوردگی زیاد تجهیزات، عدم بازیافت مناسب حلال و همچنین هزینه زیاد، استفاده از آن رو به کاهش است. طی سال‌های اخیر، فرایند چرخه کلسیم به عنوان یک فرایند اقتصادی امیدوارکننده جذب

1 Carbon capture and storage

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

2 Oxy-fuel





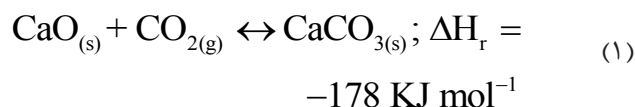
شکل ۱. طرح فرایند چرخه کلسیم

Fig. 1. Scheme of the calcium looping process

شده از سیستم خارج می‌شود. بدین منظور جریانی از CaCO_3 خالص جهت جبران جاذب از دست رفته تحت عنوان جریان جبرانی^۱ به کلسیناتور وارد می‌شود. تماس گاز-جامد با استفاده از راکتورهای بستر سیال گردشی^۲، 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 CO_2 در طی چرخه‌های متعدد کربناسیون/کلسیناسیون به علت سینترینگ^۳ 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 Al_2O_3 [۸-۱۱]، ZrO_2 [۱۲]، CeO_2 [۱۳]، MgO [۱۴]، Y_2O_3 [۱۵]، MnO_2 [۱۶]، La_2O_3 [۱۴]، TiO_2 [۱۷]، CuO [۱۸] و Nd_2O_3 [۱۹] اشاره کرد. در همین راستا، عظیمی و همکاران [۲۰] نشان دادند که استفاده از Al_2O_3 به دلیل پایداری حرارتی بالا و از همه مهم‌تر کم هزینه بودن، می‌تواند به عنوان یک گزینه مناسب مورد استفاده قرار گیرد.

CO_2 پس از احتراق برای جایگزینی جاذب شیمیایی 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 CO_2 در دو راکتور بستر سیال کربناتور و کلسیناتور صورت می‌گیرد. در کربناتور اکثر 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، CaCO_3 حاصل به راکتور کلسیناتور جهت احیای جاذب و ذخیره‌سازی 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 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 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^۱ استفاده می‌شود. طبق این آنالیز، هرچقدر جاذب مورد بررسی در دماهای بالاتر مقدار بیشتری از 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 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 CO_2 و کلسیناسیون تحت دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد در حضور ۷۰ درصد گاز 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 CO_2 به لایه‌های درونی کربنات کلسیم جهت واکنش با 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 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 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^۳ در قسمت پایین رایزر که در آن کسر حجمی مواد جامد ثابت است و منطقه رقیق^۴ که در آن کسر حجمی جامدات با ارتفاع به طور نمادین کاهش می‌یابد.

ظرفیت حمل اشباع گاز، ε_s^* ، از رابطه زیر بدست می‌آید:

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

که ρ_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 ε_{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^۵ 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^۱، 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^۲ 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 ، ρ_{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 τ 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 κ 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	ε_{sd}
۰/۵	a (m^{-1})
۶/۶۲	a' (m^{-1})
۴e-۱۰	K_s (m^4/s mol)
۱۷۷۰	ρ_s (kg/m^3)
۱۹۴	A_t (m^2)
۰/۲	F_0/F_R
۲۰۰	d_p (μm)
۱/۷e۷	S_0 (m^2/m^3)
۰/۰۱	γ_{core}
۰/۱۵	γ_{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 δ کسر حجمی در ناحیه نزدیک دیواره راکتور می‌باشد. ضریب کلی سرعت واکنش در رژیم سیالیت سریع نیز از رابطه زیر بدست می‌آید:

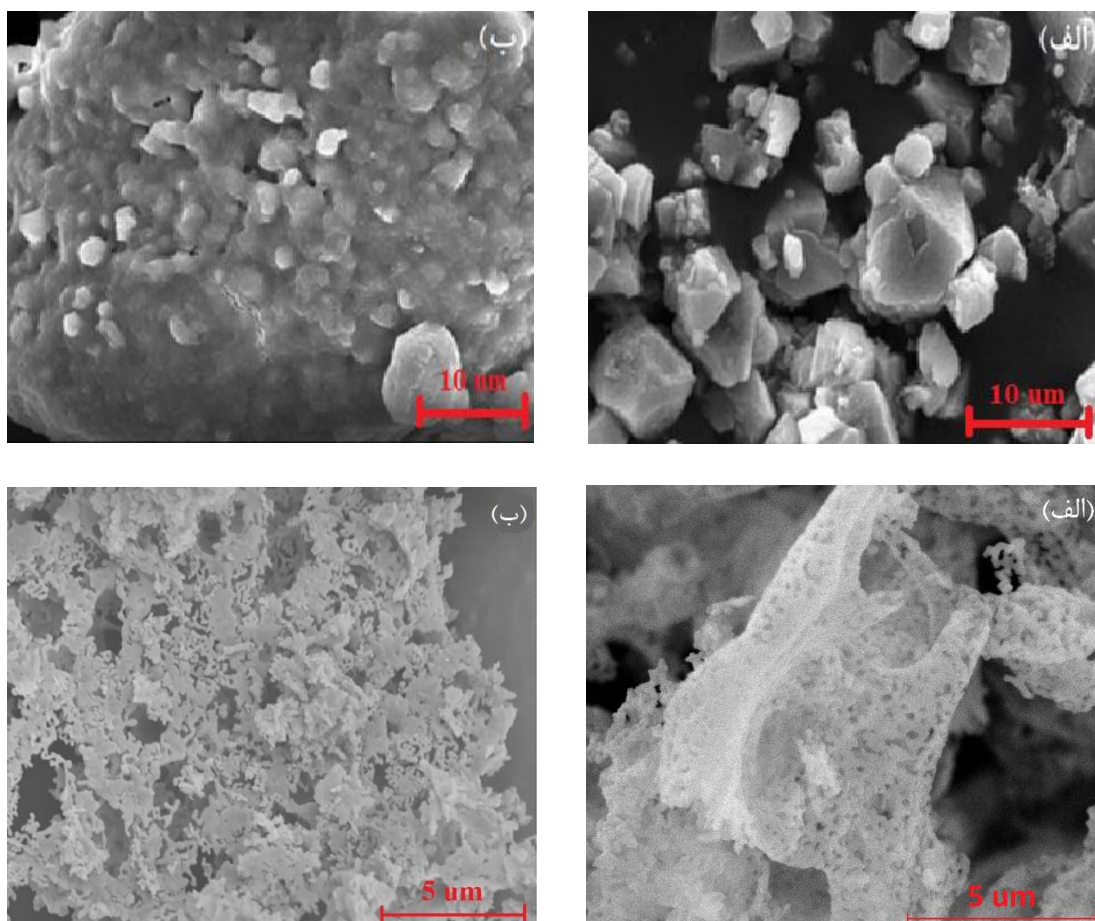
$$K_{ff} = \gamma_{core} K_r + \frac{1}{\left(\frac{1}{K_{be}} \right) + \left(\frac{1}{\gamma_{wall} K_r} \right)} \quad (17)$$

در رابطه فوق، γ_{core} و γ_{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 ε_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، η_{bed} ، با رابطه زیر تعیین می‌شود:



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی جاذب 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 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 CaO تبدیل شده به CaCO_3 به CaO تبدیل نشده می‌باشد. واضح است که ارتباط مستقیمی بین تخلخل یک جاذب با درصد تبدیل CaO موجود در آن وجود دارد، زیرا هرچه گاز 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

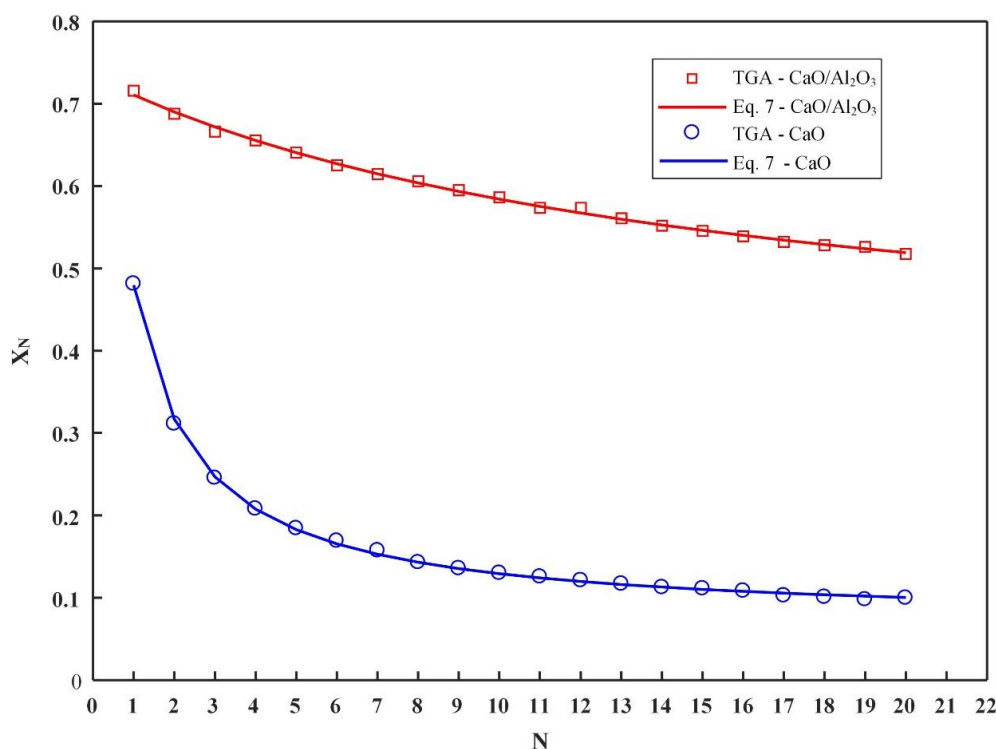
خالص و همچنین نمونه اصلاح شده $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ با روش سل-ژل قبل و بعد از ۲۰ چرخه متوالی در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، تخلخل جاذب CaO بعد از طی ۲۰ چرخه متوالی، به صورت قابل توجهی کم شده و در اصطلاح ذرات جاذب کلوخه شده‌اند. این درحالیست که سینترینگ جاذب اصلاح شده $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ در مقایسه با جاذب اصلاح نشده 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 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 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- مدل‌سازی راندمان جذب جاذب‌های $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و CaO در فرایند چرخه کلسیم

به منظور مدل‌سازی راندمان جذب CO_2 توسط جاذب‌های مورد بررسی، ابتدا باید پارامترهای ثابت غیر فعال شدن، تبدیل باقیمانده و تبدیل 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 مدل‌سازی برای راندمان جذب CO_2 توسط هر دو جاذب 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 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 K_{ri} ، برای جاذب $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ تقریباً ۵ برابر جاذب 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 CaO از خود نشان می‌دهد. بعلاوه این جاذب در طی ۱۰۰ چرخه همچنان راندمان بالایی را برای جذب 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 CaO کاملاً مشهود است. بعلاوه، تبدیل کربناسیون جاذب CaO از $47/96$ به $10/06$ درصد در پایان ۲۰ چرخه کاهش یافته است، که نشان‌دهنده از دست دادن سریع واکنش پذیری 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 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 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 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 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
κ	X_r	X_l	
۰/۷۷۶	۰/۰۷۷	۰/۴۸	CaO
۰/۱۲۲۵	۰/۳۵۴۹	۰/۷۱۰۸	CaO/Al ₂ O ₃

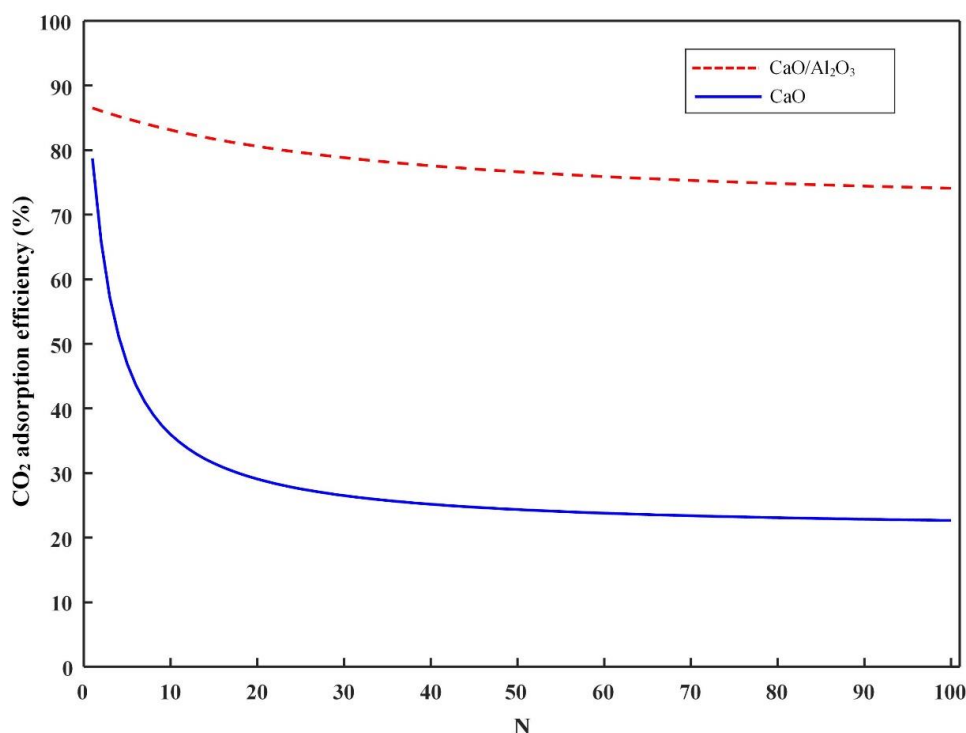
در فرایندهایی که راندمان آن‌ها به چگونگی تماس فازهای مختلف بستگی دارد، شناخت هیدرودینامیک از اهمیت بسزایی برخوردار است. در همین راستا، به منظور بررسی پارامترهای مهم تاثیرگذار بر رفتار هیدرودینامیک بستر سیال و متعاقباً راندمان جذب CO_۲ توسط جاذب‌های CaO و CaO/Al_۲O_۳، فاکتورهایی از قبیل ارتفاع کربناتور، 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

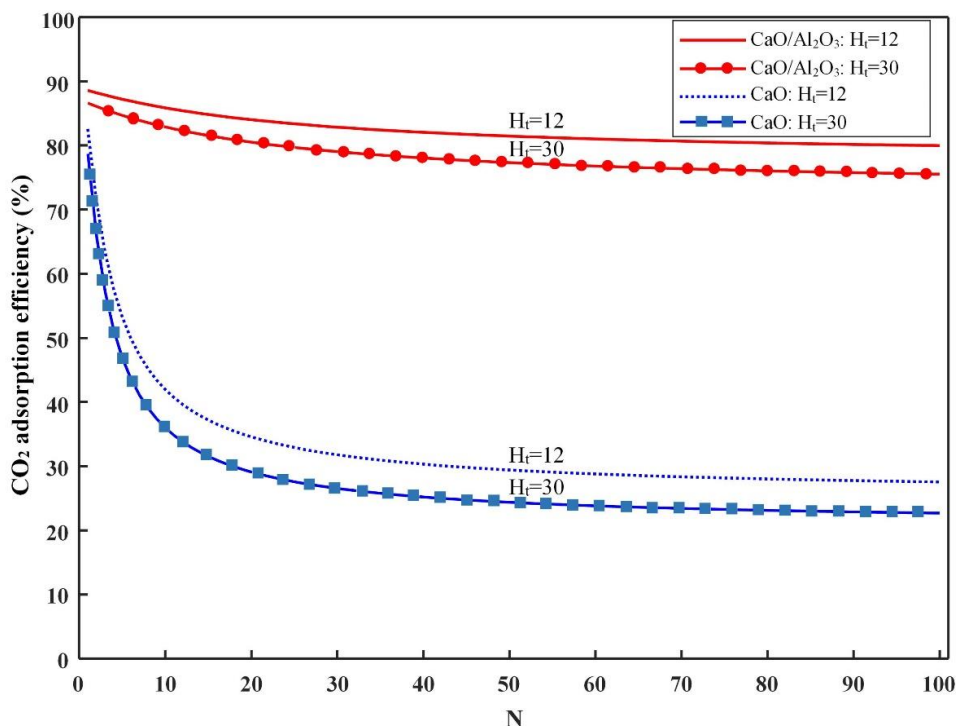
خود نشان می‌دهد. بطوریکه راندمان جذب جاذب CaO از ۷۸/۶۹ به ۲۲/۶۸ درصد کاهش یافته است که حاکی از افت بسیار شدید راندمان جذب CO_۲ توسط این جاذب می‌باشد، درحالیکه راندمان جذب جاذب اصلاح شده CaO/Al_۲O_۳ از ۸۶/۵ درصد به ۷۴/۱ درصد کاهش یافته است که نشان می‌دهد با اصلاح جاذب، پایداری حرارتی آن نیز در طی چرخه‌های 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_۲



شکل ۴. نتیجه مدل‌سازی راندمان جذب CO_۲ توسط جاذب‌های CaO و CaO/Al_۲O_۳ بر حسب تعداد چرخه‌ها

Fig. 4. Modeling results of the CO₂ adsorption efficiency achieved by CaO and CaO/Al₂O₃ sorbents as a function of the cycle number



شکل ۵. تاثیر ارتفاع کلی کربناتور بر راندمان جذب CO_2 توسط جاذب‌های CaO و $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ در چرخه‌های متوالی

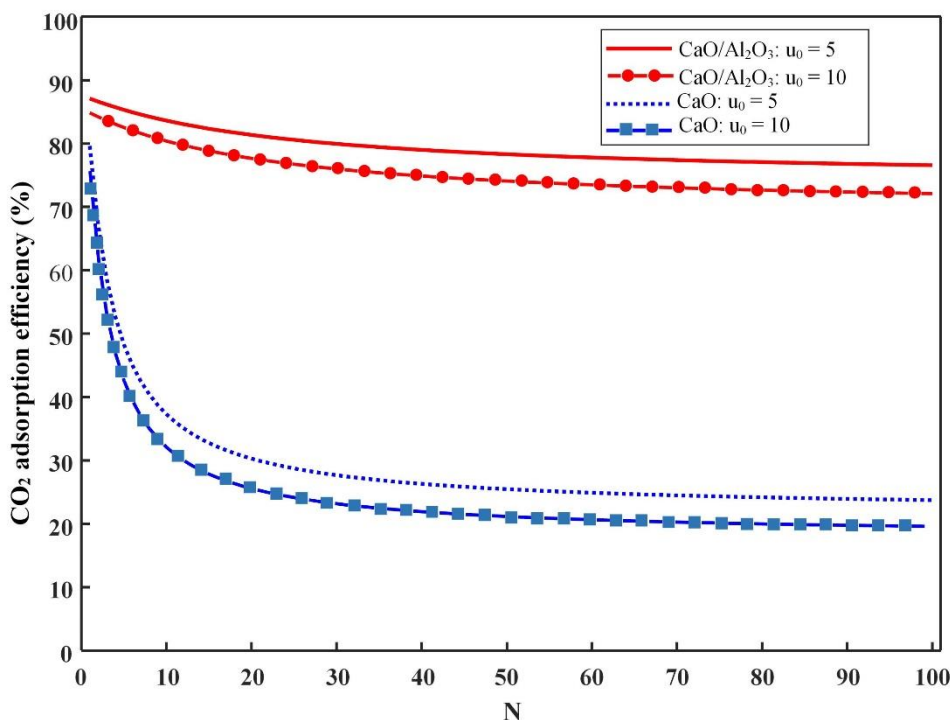
Fig. 5. Effect of total height of the carbonator on CO_2 adsorption efficiency achieved by CaO and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sorbents during the carbonation/calcination cycles

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 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 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 CO_2 موجود در بستر در اثر واکنش با جاذب 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 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 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 CO₂ توسط جاذب‌های CaO و CaO/Al₂O₃ در چرخه‌های متوالی

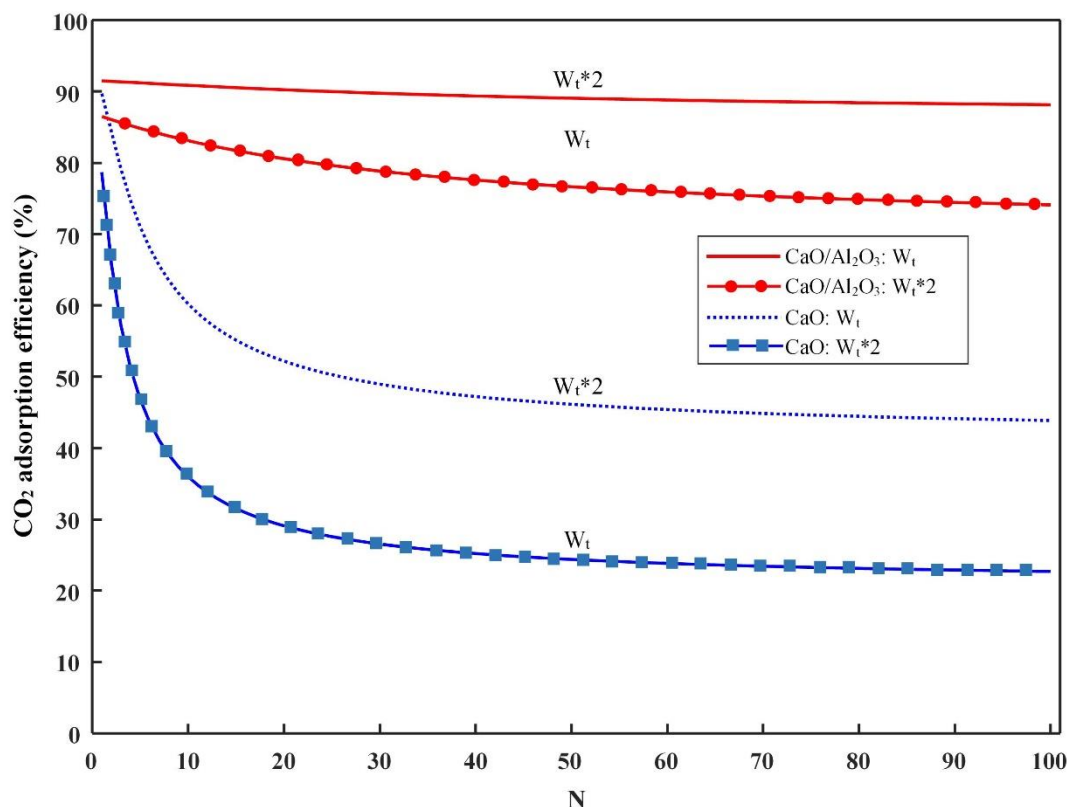
Fig. 6. Effect of the superficial gas velocity on CO₂ adsorption efficiency achieved by CaO and CaO/Al₂O₃ sorbents during the carbonation/calcination cycles

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 CO₂ توسط هر دو جاذب CaO و CaO/Al₂O₃ می‌شود. تاثیر این پارامتر بر راندمان جذب CO₂ توسط جاذب‌های CaO و CaO/Al₂O₃ 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/Al₂O₃ 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 CO₂ 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/Al₂O₃ در جذب CO₂ 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 CaCO₃ 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 CO₂ توسط جاذب‌های CaO و CaO/Al₂O₃ در چرخه‌های متوالی

Fig. 7. Effect of the solids inventory on CO₂ adsorption efficiency achieved by CaO and CaO/Al₂O₃ 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 CO₂ 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. در حالیکه با افزایش موجودی جامد، ارتفاع منطقه متراکم و همچنین زمان اقامت ذرات در کرناتور افزایش یافته و در نتیجه راندمان جذب CO₂ توسط هر دو جاذب CaO/Al_2O_3 و CaO 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/Al_2O_3 و CaO 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 CO₂ 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 CO₂ آن داشته، در حالیکه 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ capture, Applied Energy, 180 (2016) 722-742.
- [3] J. Valverde, P. Sanchez-Jimenez, L.A. Perez-Maqueda, Ca-looping for postcombustion CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ capture, Journal of CO₂ Utilization, 37 (2020) 335-345.
- [7] H. Guo, S. Yan, Y. Zhao, X. Ma, S. Wang, Influence of water vapor on cyclic CO₂ 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, Al₂O₃ stabilized, carbon gel-templated CO₂ sorbents, Advanced Materials, 24(22) (2012) 3059-3064.
- [9] A.M. Kierzkowska, L.V. Poulidakos, M. Broda, C.R. Müller, Synthesis of calcium-based, Al₂O₃-stabilized sorbents for CO₂ 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 ⁻¹
a'	ثابت تخریب دسته‌ای در ناحیه آزاد، m ⁻¹
A_t	سطح مقطع راکتور، m ²
$C_{CO_2,d}$	غلظت CO ₂ در منطقه متراکم، mol/m ³
$C_{CO_2,ex}$	غلظت CO ₂ در خروجی راکتور، mol/m ³
$C_{CO_2,in}$	غلظت CO ₂ در ورودی راکتور، mol/m ³
d_p	قطر، m ²
F_0	جریان جبرانی، kmol/s
F_R	جریان برگشتی، kmol/s
G_s^*	فلاکس جرمی اشباع جامدات در راکتور، kg/m ² 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 ₂ بین فاز حباب و امولسیون، s ⁻¹
K_{ff}	ضریب کلی نرخ واکنش در رژیم سیالیت سریع، s ⁻¹
K_g	ضریب انتقال جرم CO ₂ در فاز گاز، m/s
K_r	نرخ کلی واکنش کربناسیون در فاز امولسیون، s ⁻¹
K_{ri}	نرخ واکنش شیمیایی کربناسیون، s ⁻¹
k_s	ثابت سرعت واکنش کربناسیون در سطح CaO، m ⁴ /s mol
M_i	جرم مولی جزء i ، kg/mol
S_0	مساحت اولیه CaO به واحد حجم CaO، m ² /m ³
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 ₃ ، -
$X_{max,ave}$	میانگین بیشترین میزان تبدیل کربناسیون در فاز سینتیکی، -
X_N	نسبت تبدیل CaO تبدیل شده به CaCO ₃ به CaO تبدیل نشده، -

علائم یونانی

δ	کسر حجمی در بخشی از راکتور، -
ϵ_f	تخلخل بستر سیال، -
ϵ_{sd}	کسر حجمی مواد جامد در منطقه متراکم، -
ϵ_{se}	کسر حجمی مواد جامد در خروجی راکتور، -
ϵ_s^*	ظرفیت حمل اشباع گاز، -
η_{bed}	راندمان تماس، -
γ_{core}	کسر جامدات در مرکز راکتور، -
γ_{wall}	کسر جامدات در دیواره راکتور، -
ρ	دانسیته، kg/m ³
τ	متوسط زمان اقامت در کربناتور، s

- Xu, Incorporation of CaO into novel Nd₂O₃ inert solid support for high temperature CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*, 273 (2015) 333-343.
- [20] B. Azimi, M. Tahmasebpour, P.E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon, J.M. Valverde, Multicycle CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 K₂CO₃/Al₂O₃ for CO₂ 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–Al₂O₃ sorbent and CO₂ capture performance at high temperature, *Fuel*, 111 (2013) 636-642.
- [12] S. Wu, L. Wang, Improvement of the stability of a ZrO₂-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 CO₂ capture, *Fuel*, 181 (2016) 199-206.
- [14] A. Antzara, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Improving the stability of synthetic CaO-based CO₂ 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–Y₂O₃ sorbent for efficient CO₂ mitigation, *Chemical Engineering Journal*, 243 (2014) 297-304.
- [16] R. Sun, Y. Li, H. Liu, S. Wu, C. Lu, CO₂ 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/CaCO₃ 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)

