



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## بهبود پایداری و سیالیت جاذب اکسید کلسیم در چرخه خورشیدی کلسیم

مریم طهماسب پور\*، حسین اختری‌وند، فاطمه محمدی

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

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: یکی از روش‌های موثر برای جداسازی  $\text{CO}_2$ ، به‌عنوان اصلی‌ترین عامل گرمایش جهانی، استفاده از فرآیند شیمیایی چرخه خورشیدی کلسیم است. عملکرد پایدار و رفتار سیالیت مناسب جاذب‌های مبتنی بر  $\text{CaO}$ ، نقش تعیین‌کننده‌ای در کارایی و دوام این فرآیند دارد. هدف این مطالعه، بررسی و بهبود پایداری و ویژگی‌های سیال‌شدن جاذب  $\text{CaO}$  برای ارتقای عملکرد چرخه خورشیدی کلسیم است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۱/۲۰  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۵/۰۱/۳۱  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۲/۰۵  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۵/۰۳/۲۶

**روش بررسی:** برای بهبود پایداری جاذب  $\text{CaO}$  از اسید فسفریک و اسید استیک و برای بهبود قابلیت جریان‌پذیری جاذب‌ها، از ذرات سیلیکا استفاده شد. عملکرد جاذب‌ها در ۱۹ چرخه جذب و احیا مورد ارزیابی قرار گرفت تا تأثیر این روش‌ها بر پایداری و رفتار سیال به‌صورت کمی و کیفی بررسی شود. **یافته‌ها:** از نظر پایداری، نمونه‌های اصلاح شده با اسید استیک نسبت به نمونه‌های اصلاح شده با اسید فسفریک نتایج بهتری نشان دادند، این درحالیست که استفاده از اسید فسفریک در بهبود رفتار سیال شدن جاذب نهایی موثرتر از اسید دیگر بود. سنگ‌آهک اصلاح شده با اسید استیک ۱۰ درصد، بعد از ۱۹ چرخه دارای میزان جذب برابر  $0.3 \text{ g CO}_2/\text{g sorbent}$  بود که نسبت به سنگ‌آهک اولیه دارای افزایش ۵۷ درصدی است. همچنین، در سرعت  $5 \text{ cm/s}$  میزان انبساط بستر در نمونه اصلاح شده با اسید فسفریک نسبت به سنگ‌آهک اولیه ۲۷ درصد افزایش پیدا کرد. با افزودن ۵ درصد از ذرات سیلیکا به نمونه اصلاح شده با اسید استیک نیز میزان انبساط بستر آن ۳۲ درصد افزایش یافت. **نتیجه‌گیری:** استفاده از روش اسیدزنی و افزودن ذرات سیلیکا راهکاری مفید برای بهبود عملکرد چرخه خورشیدی کلسیم است.

**واژگان کلیدی:** جذب  $\text{CO}_2$ ، چرخه خورشیدی کلسیم، اسیدزنی، رفتار سیالیت

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

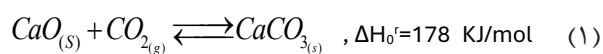
Please cite this article as: Tahmasebpour M, Akhtarivand H, Mohammadi F. Enhancing the stability and fluidization of calcium oxide sorbent in solar calcium looping process. Iranian Journal of Health and Environment. 2026;19(1):37-56.



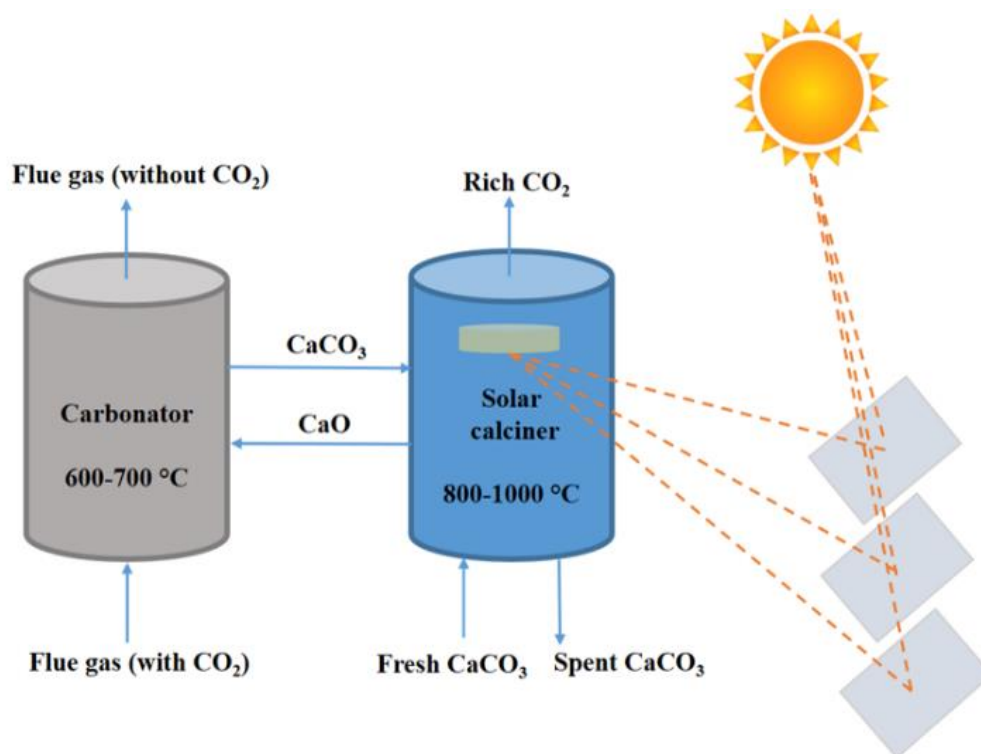
## مقدمه

وجود گازهای گلخانه‌ای در جو زمین، باعث تشکیل پدیده‌ای به نام گرمایش جهانی می‌شود. در میان گازهای گلخانه‌ای، دی‌اکسید کربن ( $CO_2$ ) سهم عمده‌ای در افزایش دمای کره زمین دارد و میزان آن با سرعت نگران‌کننده‌ای رو به افزایش است (۱-۳). در راستای کاهش انتشار این گاز، روش‌های مختلفی برای جذب و ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن (Carbon Capture and Storage (CCS)) توسعه یافته است. یکی از فرآیندهای نوین و کارآمد در این زمینه، چرخه کلسیم است (۴). در این فرآیند از جاذب‌های جامد بر پایه کلسیم که مبتنی بر واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر طی دو واکنش کربنات‌سین و کلسیناسیون اکسید کلسیم ( $CaO$ ) و دی‌اکسید کربن است، استفاده می‌شود که توسط معادله ۱ بیان

می‌گردد (۵):



با توجه به بالا بودن دمای واکنش کلسیناسیون، نیاز به انرژی قابل توجهی برای انجام این واکنش وجود دارد که در چرخه کلسیم از طریق سوزاندن سوخت تامین می‌شود و استفاده از سوخت‌های فسیلی مجدداً عاملی برای افزایش تولید دی‌اکسید کربن است (۶). در نوع جدید این فناوری با نام چرخه خورشیدی کلسیم، به‌جای استفاده از سوخت، از انرژی خورشیدی استفاده می‌شود (شکل ۱). به‌عبارت بهتر، منبع انرژی تجدیدپذیر خورشید، جایگزینی پاک در مقابل سوخت‌های فسیلی است (۷).



شکل ۱- شماتیک چرخه خورشیدی کلسیم

سطح و حجم منافذ قابل توجهی نسبت به نمونه اصلاح نشده دارد. جذب سنگ‌آهک اصلاح شده با اسید استیک نیز نتایج جذب بهتری نسبت به نمونه طبیعی اولیه از خود نشان داده است. به طوری که میزان تبدیل کربناته شدن برای نمونه تیمار شده با اسید استیک ۳۳/۱ درصد بود در حالی که این مقدار برای سنگ‌آهک طبیعی ۱۸/۹ درصد گزارش شد.

دومین چالش، رفتار نامناسب سیال‌سازی اکسید کلسیم و کربنات کلسیم است، این درحالیست که هرچه جاذب سیالیت بهتری داشته باشد، سطح تماس بیشتری با فاز گاز ایجاد کرده و عمل جذب بهتر انجام می‌گیرد. به همین منظور، Valverde و همکاران (۱۶) برای بهبود سیال‌سازی جاذب اکسید کلسیم از میدان صوتی استفاده کردند و نتیجه گرفتند که استفاده از میدان صوتی می‌تواند باعث افزایش بازده فرآیند جذب شود. همچنین، Azimi و همکاران (۱۷) رفتار سیالیت جاذب اکسید کلسیم اصلاح شده با آلومینیم به روش سل-ژل را در حضور سه نوع افزودنی شامل ذرات سیلیکای آب‌گریز، سیلیکای آب‌دوست و آلومینای آب‌دوست بررسی کردند. بر اساس نتایج ارائه شده ذرات سیلیکای آب‌گریز و آلومینای آب‌دوست عملکرد بهتری در بهبود سیال‌سازی جاذب اصلاح شده داشتند. به طوری که رفتار سیال شدن بسیار همگنی با افزودن ۱۰ درصد وزنی ذرات سیلیکای آب‌گریز و ۱۵ درصد وزنی آلومینای آب‌دوست مشاهده شد.

چالش دیگر، جذب ضعیف نور توسط  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{CaO}$  است که موجب بروز تلفات حرارتی قابل توجه در فرآیند جذب انرژی خورشیدی می‌شود (۱۸، ۱۹). به همین منظور برخی از مواد تیره به عنوان مواد افزودنی به مواد مبتنی بر  $\text{CaO}$  اضافه می‌شوند تا ظرفیت جذب نوری آنها افزایش یابد (۲۰). راهکار دیگر، افزودن فلزات با دمای تمان (Tammann) بالا است (۲۱). افزودن این فلزات نه تنها موجب بهبود جذب نور و ظرفیت گرمایی  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{CaO}$  می‌شود، بلکه با ایجاد ساختاری پایدار در اسکلت جاذب، پایداری جاذب را نیز افزایش می‌دهد (۲۲).

چرخه کلسیم، معمولاً در راکتور بسترسیال یا در دستگاه آنالیز توزین حرارتی (TGA) انجام می‌گیرد. در این فرآیند عمل جذب و احیای گاز  $\text{CO}_2$  در دو راکتور بستر سیال کربناتور و کلسینر صورت می‌گیرد. در ابتدا گاز خارج شده از نیروگاه‌ها و صنایع، وارد کربناتور می‌شود تا  $\text{CO}_2$  موجود در این گاز توسط جاذب  $\text{CaO}$  جذب و به  $\text{CaCO}_3$  تبدیل شود. سپس  $\text{CaCO}_3$  وارد کلسینر شده و تحت دمای بالا احیا می‌شود. واکنش کربناسیون تحت دمای ۶۰۰ تا ۷۰۰ °C و غلظت ۱۵ درصد حجمی  $\text{CO}_2$  بین  $\text{CaO}$  و  $\text{CO}_2$  و واکنش کلسیناسیون تحت دمای ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ °C و غلظت بالایی از  $\text{CO}_2$  (بین ۷۰ تا ۹۰ درصد) اتفاق می‌افتد (۷، ۸). به علت شرایط کلسیناسیون که شامل دمای بالا و غلظت بالای  $\text{CO}_2$  است، جاذب با انجام چرخه‌های متوالی کارایی خود را از دست داده و درصدی از این جاذب غیرفعال شده از سیستم خارج می‌شود. بدین منظور جریانی از  $\text{CaCO}_3$  خالص جهت جبران جاذب از دست رفته تحت عنوان جریان جبرانی (Make-up flow)، به کلسینر وارد می‌شود (۹، ۱۰).

اولین چالش فرآیند چرخه خورشیدی کلسیم، کاهش ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن با افزایش تعداد چرخه‌های کربناسیون/کلسیناسیون است. به دلیل شرایط عملیاتی دمای بالا در کلسینر، فاز کربناته در اثر تف‌جوشی (Sintering)، به هم می‌چسبد و کلوخه‌ای ایجاد می‌کند که باعث کاهش سطح جاذب می‌شود (۱۱، ۱۲). روش‌های مختلفی برای بهبود سطح جاذب به کار گرفته می‌شود. یکی از این روش‌ها افزودن فلزات به جاذب است (۱۳). Yongqing و همکاران میزان جذب جاذب اکسید کلسیم اصلاح شده با فلز قلیایی پتاسیم را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزایش تا ۱ درصد مولی کربنات پتاسیم، بیشترین میزان جذب به دست آمده است (۱۴). روش دیگر، اسیدزنی است که موجب افزایش تخلخل مواد می‌گردد. Ridha و همکاران (۱۵) عملکرد سنگ‌آهک را در حضور اسید استیک بررسی کردند و دریافتند که سنگ‌آهک فراوری شده با محلول اسید استیک مساحت

اندازه ذرات ۱۶ nm و دانسیته بالک  $85 \text{ kg/m}^3$ ، تهیه شده از شرکت Evonik استفاده شد.

#### روش آماده‌سازی جاذب

تهیه جاذب کربنات کلسیم به روش اسیدزنی

ابتدا مقدار ۲/۵ g از سنگ‌آهک پس از خرد کردن و عبور از مش  $200 \mu\text{m}$ ، با ۲۰ mL از محلول‌های ۳ و ۱۰ و ۴۰ درصد حجمی از اسیدهای آلی و معدنی، اسید استیک و اسید فسفریک بر روی همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ min همزده شد. سپس به منظور حذف رطوبت به مدت ۳ h در دمای  $120^\circ\text{C}$  در آون قرار داده شد تا جاذب نهایی حاصل شود. با توجه به اینکه نمونه تیمار شده با ۴۰ درصد حجمی اسید فسفریک (اسید قوی) تخریب شده و همچنین نمونه تیمار شده با ۳ درصد حجمی اسید استیک (اسید ضعیف) هیچگونه اثر ظاهری قابل توجهی در سنگ‌آهک اولیه ایجاد نکرد، به همین دلیل نهایتاً نمونه‌های تیمار شده با ۱۰ و ۴۰ درصد اسید استیک (نام‌گذاری شده به ترتیب به صورت %Limestone-A10 و %Limestone-A40) و همچنین نمونه‌های تیمار شده با افزودن ۳ و ۱۰ درصد اسید فسفریک (نام‌گذاری شده به ترتیب به صورت %Limestone-P3 و %Limestone-P10) برای بررسی انت‌خاب شدند.

#### افزودن ذرات سیلیکای آب‌گریز

به منظور بررسی تاثیر افزودن ذرات سیلیکای آب‌گریز بر سیال‌سازی جاذب سنگ‌آهک اصلاح شده، این ذرات به صورت فیزیکی با سنگ‌آهک مخلوط شدند. برای این منظور، ذرات در یک هاون چینی با جاذب اصلاح شده به مدت ۳۰ min به صورت دستی همزده شد تا توزیع یکنواختی از همه ذرات ایجاد شود. در این آزمایش، ذرات سیلیکا با درصد‌های وزنی ۵ و ۱۰ به نمونه‌ها افزوده شدند. بررسی رفتار سیال‌سازی جاذب‌های حاصل در دستگاه بستر سیال ساخته شده در آزمایشگاه دانشکده مهندسی شیمی و نفت دانشگاه تبریز انجام شد.

در این مطالعه، ابتدا سنگ‌آهک استخراج شده از سنگ معدن قم با استفاده از اسید استیک و اسید فسفریک اصلاح شده و ویژگی‌های ساختاری جاذب اصلاح شده با استفاده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس ((X-Ray Diffraction (XRD))، میکروسکوپ الکترونی روبشی ((Scanning Electron Microscope (SEM))، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR)) و تخلخل سنجی ((Brunauer-Emmett-Teller (BET)) مورد بررسی و تفسیر قرار گرفت. سپس، تاثیر اصلاح با دو نوع اسید قوی و ضعیف بر ظرفیت جذب  $\text{CO}_2$  جاذب و پایداری آن توسط آنالیز توزین حرارتی (Thermogravimetric Analysis (TGA)) مطالعه شد. در نهایت رفتار سیال‌سازی جاذب منتخب و بهبود آن با افزودن ذرات سیلیکا مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. نوآوری اصلی این مطالعه بررسی همزمان بهبود پایداری و سیالیت جاذب سنگ‌آهک و همچنین مقایسه تاثیرگذاری دو نوع اسید قوی و ضعیف بر این موضوع می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده

ماده سنگ‌آهک به‌عنوان یک جاذب ارزان و موفق در فرآیند جذب دی‌اکسید کربن توسط چرخه خورشیدی کلسیم شناخته می‌شود. در این مطالعه، به‌عنوان منبع طبیعی این جاذب و برای بررسی فرآیند جذب دی‌اکسید کربن در شرایط عملیاتی دما بالا از سنگ‌آهک استخراج شده از معادن قم استفاده شد. به منظور بهبود عملکرد سنگ‌آهک مستخرج از معدن، فرآیند اسیدزنی با استفاده از اسید استیک ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ )، با خلوص ۹۹ درصد) به‌عنوان یک اسید آلی ضعیف و اسید فسفریک ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )، با خلوص ۸۵ درصد) به‌عنوان یک اسید قوی انجام شد. علاوه بر این، به منظور بهبود رفتار سیال‌سازی جاذب‌های اصلاح شده، از ذرات سیلیکای آب‌گریز Aerosil R972 با

## آنالیزهای انجام شده

### بررسی رفتار سیالیت

مرحله ۴: در پایان مرحله همدما، گاز مجدداً به  $N_2$  تغییر کرده و افزایش دما به  $800\text{ }^\circ\text{C}$  با نرخ حرارتی ( $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) انجام شد و به مدت  $5\text{ min}$  در شرایط همدما نگهداشته شد. مرحله ۵: پس از کلسینه کردن، خنک‌سازی با نرخ حرارتی ( $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) انجام شد، این فرآیند کربناسیون و کلسیناسیون ۱۹ بار برای همه نمونه‌ها تکرار شد. ظرفیت جذب نمونه‌ها با استفاده از نتایج TGA و بر اساس مقدار جرم جاذب در هر مرحله محاسبه گردید. این محاسبه با به‌کارگیری معادله ۲ انجام شد.

$$CC(CO_2 \text{ جذب}) = \frac{m_n - m_o}{m_o} \quad (2)$$

که در آن  $m_o$  جرم جاذب در ابتدای مرحله اول کربناسیون و  $m_n$  جرم جاذب در انتهای فرآیند کربناسیون در مرحله  $n$ ام است.

همچنین برای محاسبه میزان غیرفعالسازی جاذب طی چرخه‌های متعدد از معادله ۳ استفاده شد.

$$\text{Activity loss (\%)} = \frac{CO_2 \text{ uptake on 1 st cycle}}{CO_2 \text{ uptake}} \times 100 - \frac{CO_2 \text{ uptake on n th cycle}}{CO_2 \text{ uptake on 1 st cycle}} \quad (3)$$

### آنالیز XRD

از آنالیز XRD مدل D500 ساخت کشور آلمان برای تشخیص نوع ساختارهای کریستالی و میزان بلورینگی نمونه‌ها استفاده شد. برای تفسیر نتایج XRD و تشخیص فازهای تشکیل شده از نرم افزار تخصصی Xpert Highscore استفاده گردید.

### آنالیز SEM

به‌منظور بررسی مورفولوژی، ساختار و تخلخل جاذب‌های سنتز شده از آنالیز SEM مدل MIRA3FEG ساخت کشور چک استفاده شد.

### آنالیز FTIR

به‌منظور تشخیص ترکیبات و گروه‌های عاملی موجود در سطح

برای بررسی رفتار سیالیت جاذب‌های تهیه شده، از یک ستون شیشه‌ای از جنس پیرکس با قطر داخلی  $26\text{ mm}$  و ارتفاع  $8\text{ cm}$  استفاده شد. جهت سیال‌سازی، گاز نیتروژن خالص از پایین ستون به کمک یک توزیع‌کننده شیشه‌ای با ضخامت  $2\text{ mm}$  و حفراتی با قطر متوسط  $22\text{ }\mu\text{m}$  وارد شد. طراحی توزیع‌کننده به گونه‌ای بود که گاز به‌طور یکنواخت در بستر توزیع شود. در این مطالعه، رفتار سیالیت بستر با استفاده از پارامتر نسبت انبساط بستر ( $H/H_0$ ) مورد ارزیابی قرار گرفت. در این نسبت،  $H_0$  ارتفاع اولیه بستر در حالت سکون (قبل از تزریق گاز نیتروژن) و  $H$  ارتفاع بستر در شرایط تزریق گاز با سرعت‌های مختلف بود. این پارامتر میزان افزایش حجم بستر در اثر سیال‌سازی را نشان داد و به‌عنوان معیاری برای تحلیل کیفیت رفتار سیال شده جاذب‌ها به شمار می‌آید.

### آنالیز TGA

جهت بررسی میزان ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن جاذب‌های تهیه شده، از دستگاه آنالیز توزین حرارتی، مدل F3 209 NETZSCH TG موجود در دانشگاه کارلوس مادرید در کشور اسپانیا استفاده شد. این روش یک تست حرارتی است که مبنای آن اندازه‌گیری تغییرات جرم ماده با تغییر دما در طول زمان است. برای ارزیابی ظرفیت جذب  $CO_2$  جاذب‌ها، شرایط زیر برای مراحل جذب و دفع در نظر گرفته شد:

مرحله ۱: مرحله پیش گرم کردن برای آزادسازی  $CO_2$  یا  $H_2O$  تحت گاز نیتروژن خالص با نرخ حرارتی ( $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) از دمای اتاق تا  $800\text{ }^\circ\text{C}$

مرحله ۲: کاهش سریع دما ( $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) و رساندن دما به  $650\text{ }^\circ\text{C}$

مرحله ۳: گاز به‌صورت مخلوطی از  $CO_2$  (غلظت ۳۵ درصد حجمی) و  $N_2$  تزریق شده، سپس به مدت  $5\text{ min}$  در شرایط دما ثابت باقی ماند.

به نظر می‌رسد که تعداد ساختارهای ستونی افزایش یافته و کاهش نسبی در اندازه ذرات نیز قابل مشاهده است. این تغییرات در مورفولوژی می‌تواند بر عملکرد جاذب در چرخه‌های متوالی جذب و واجذب اثر داشته باشد، زیرا نفوذ گاز CO<sub>2</sub> در ساختارهای متخلخل و باز آسان‌تر صورت می‌گیرد. در مقابل، اصلاح سنگ‌آهک با اسید فسفریک منجر به تشکیل فازهای فسفات کلسیم از جمله فسفات کلسیم و هیدروکسی‌آپاتیت (Hydroxyapatite) می‌شود که مورفولوژی کاملاً متفاوتی را نسبت به اصلاح با اسید استیک ایجاد می‌کند. در غلظت ۳ درصد، سطح نمونه عمدتاً دارای ساختاری توده‌ای، نامنظم و پف کرده است که توسط لایه‌های آمورف و فاقد نظم بلوری پوشانده شده‌اند. با افزایش غلظت اسید فسفریک به ۱۰ درصد، تراکم و چسبندگی بین ذرات به‌طور محسوسی افزایش یافته، به‌طوری‌که ساختار نهایی دارای ظاهری فشرده، همگن و تا حد زیادی غیرمتخلخل است. این پدیده احتمالاً ناشی از تشکیل فازهای پایدار ثانویه بر سطح و درون منافذ جاذب است که موجب انسداد فیزیکی حفرات فعال و کاهش قابل توجه سطح در دسترس برای جذب گاز شده است.

جاذب‌های سنگ‌آهک اصلاح شده با اسید، اعم از گروه‌های هیدروکسیلی، فسفات و کربوکسیلی، از آنالیز FTIR مدل TENSOR 27 ساخت کشور آلمان استفاده شد.

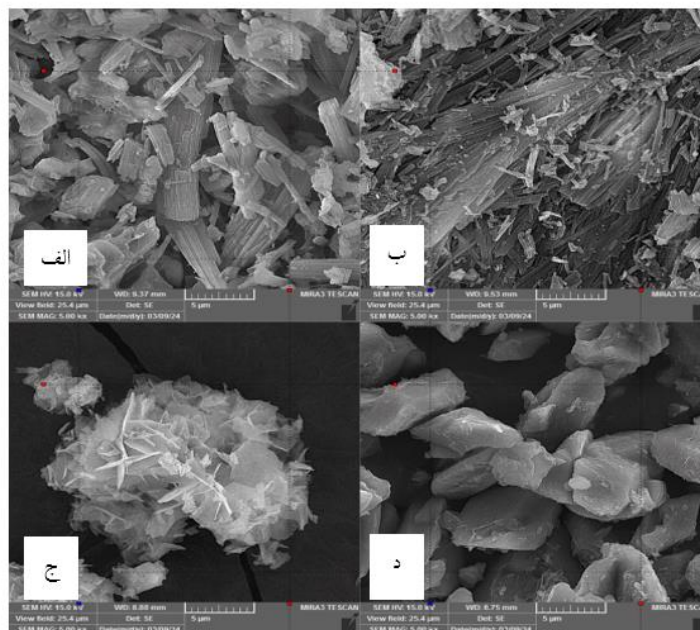
### آنالیز BET

جهت محاسبه سطح ویژه و نوع و حجم حفرات جاذب‌های سنتز شده از آنالیز BET مدل BELSORP MINI II ساخت کشور آلمان استفاده شد.

### یافته‌ها

#### نتایج آنالیز SEM

به‌منظور بررسی تغییرات مورفولوژیکی سطح سنگ‌آهک اصلاح شده با اسیدهای مختلف، تصاویر SEM در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ساختارهایی ستونی شکل و ناهموار با شباهت به ستون‌های فلوت مانند در نمونه‌های Limestone-A10% و Limestone-A40% به‌وجود آمده است که احتمالاً افزودن اسید استیک به سنگ‌آهک منجر به تشکیل استات کلسیم شده و این ساختار ایجاد شده است (۲۳، ۲۴). با افزایش غلظت اسید استیک از ۱۰ به ۴۰ درصد،

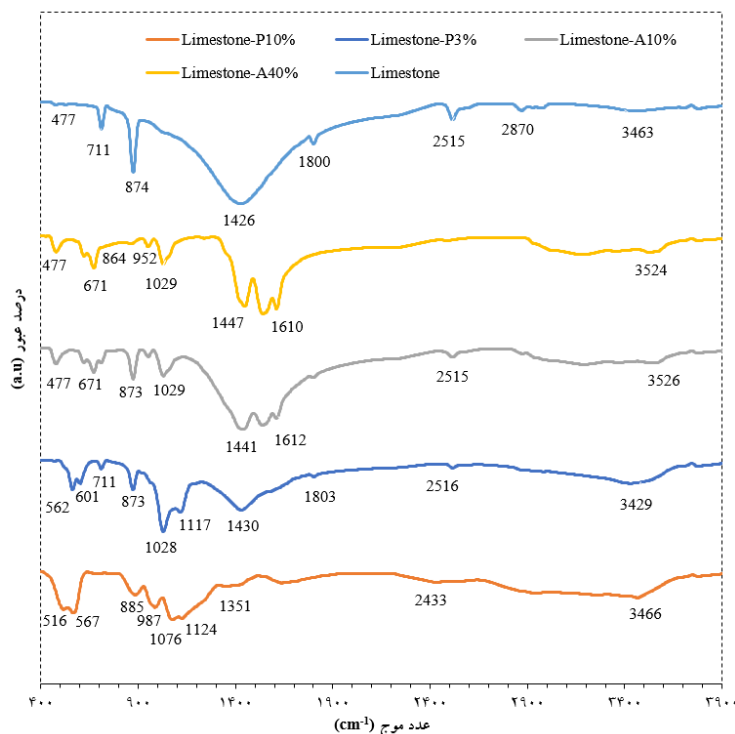


شکل ۲- تصاویر SEM از نمونه‌های: الف) Limestone-A10%، ب) Limestone-A40%، ج) Limestone-P3%، د) Limestone-P10%

### نتایج آنالیز FTIR

در حدود  $950\text{ cm}^{-1}$  نشانگر بخش C-C استات تشکیل شده و پیک در حدود  $1030\text{ cm}^{-1}$  و  $1600\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به تغییر شکل CH- آروماتیک و نمایانگر کشش گروه‌های عاملی CO- است (۲۳، ۲۶). با توجه به نمودار ۱ با افزودن اسید فسفریک به عنوان اصلاح‌کننده، پیک‌های مشاهده شده بین  $500\text{ cm}^{-1}$  و  $1400\text{ cm}^{-1}$  ممکن است عمدتاً مربوط به گروه‌های عاملی  $(\text{PO}_4)$ ، و P-OH باشند. پیک‌های موجود در حدود  $520\text{ cm}^{-1}$  و  $590\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی در داخل و خارج صفحه یون فسفات بوده و پیک  $990\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند به حضور گروه‌های عاملی  $\text{PO}_4^{3-}$  و یا  $\text{HPO}_4^{2-}$  نسبت داده شود. همچنین پیک‌های موجود در محدوده  $1022\text{ cm}^{-1}$  و  $1126\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ارتعاش کششی  $(\text{PO}_4)$  است. پیک در حدود  $1350\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند هیدروکسیل آب OH- است. پیک نشانگر کلسیت در  $711\text{ cm}^{-1}$  به غیر از نمونه اصلاح شده با ۳ درصد وزنی اسید فسفریک مشاهده نمی‌شود که مطابق با نتایج XRD است (۱۵).

نتایج آنالیز FTIR سنگ‌آهک و انواع اصلاح شده آن به منظور بررسی گروه‌های عاملی در نمودار ۱ ارائه شده است. در سنگ‌آهک پیک  $711\text{ cm}^{-1}$  خمشی داخل صفحه یون کربنات و پیک  $874\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ارتعاش خمشی خارج از صفحه کربنات و محدوده بین  $1563\text{ cm}^{-1}$  و  $1355\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده کشش نامتقارن یون‌های کربنات است (۲۵). پیک‌های طیفی که در ۲۵۱۵، ۱۸۰۰ و  $477\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند نیز نشانه‌ای از وجود کلسیت هستند. پیک‌های موجود در سنگ‌آهک عمدتاً از کلسیم به شکل کلسیت، تشکیل شده است. همچنین به دلیل وجود آب یا عناصری مانند Si، Al ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل سطحی در  $3463\text{ cm}^{-1}$  یافت می‌شود (۲۴). با اصلاح سنگ‌آهک با دو نوع اسید ضعیف و قوی، الگوی طیف FTIR سنگ‌آهک تغییر کرده و پیک‌های جدیدی نمایان می‌شود. در نمونه‌های اصلاح شده با اسید استیک پیک  $671\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش گروه‌های عاملی COO- و پیک



نمودار ۱- طیف FTIR تهیه شده از نمونه‌های سنگ‌آهک اصلاح شده با اسید استیک و اسید فسفریک

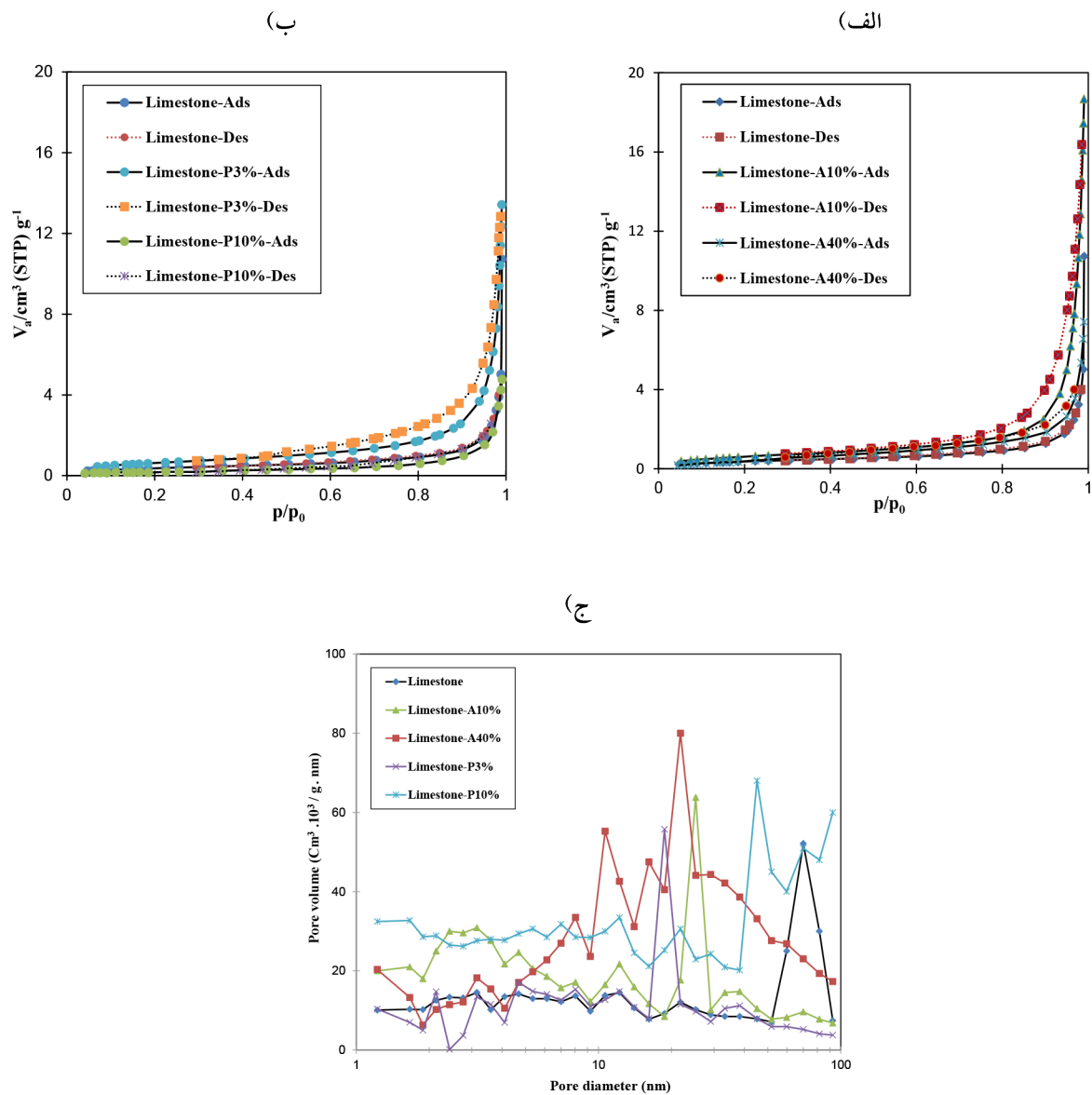
## نتایج آنالیز BET

نمودارهای جذب-وا جذب گاز نیتروژن و همچنین منحنی‌های توزیع حفرات BJH برای کلیه نمونه‌ها در نمودار ۲ ارائه شدند. همانطور که در نمودارهای ۲ الف و ب مشاهده می‌شود ایزوترم جذب همه نمونه‌ها از نظر شکل مشابه هستند و می‌توان آنها را از نوع II طبقه‌بندی کرد که در نگاه اول معمولاً نشان‌دهنده ساختار غیرمتخلخل یا ریزمتخلخل است. وجود حلقه هیستریزیس از نوع H3 که ناشی از میعان موئینه نیتروژن در مزوحفره‌ها در مرحله‌ی فشار بالا ( $1 \leq P/P_0 \leq 0.8$ ) است، مشاهده می‌شود. این رفتار با تجمع ذرات صفحه‌ای شکل مرتبط بوده و منجر به تشکیل حفرات شکاف مانند می‌شود. در بازه فشار نسبی  $0.2 \leq P/P_0 < 0.4$ ، ایزوترم‌ها به دلیل جذب تک لایه‌ای یا چندلایه‌ای بر روی سطح داخلی تقویت می‌شوند که از ویژگی‌های بافت ریزمتخلخل مزوحفره به شمار می‌آید. علاوه بر این، یک هیستریزیس مشخص در مرحله کاهش فشار مشاهده می‌شود که ناشی از نفوذ آهسته نیتروژن در ریزحفره‌ها است. با مقایسه دو نمودار ۲ الف و ب نیز به نظر می‌رسد که میزان هیستریزیس برای نمونه‌های جاذب اصلاح شده با اسید استیک بیشتر قابل مشاهده است که می‌تواند دلیلی بر بیشتر بودن میزان حفرات مزو در ساختار جاذب‌های اصلاح شده با اسید در مقایسه با نمونه‌های اصلاح شده با اسید فسفریک باشد که در ادامه نیز تایید می‌شود. نبود حلقه هیستریزیس مشخص در خصوص نمونه Limestone حاکی از ماکرو بودن حفرات سنگ‌آهک اولیه می‌باشد که با نتایج مقالات نیز همخوانی دارد.

توزیع اندازه حفرات بر اساس روش BJH برای جاذب‌های اصلاح شده نیز در نمودار ۲ ج نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این جاذب‌ها دارای توزیع گسترده اندازه حفرات در بازه ۱ تا ۱۰۰ nm هستند؛ با این حال، نمونه سنگ‌آهک اولیه دارای بیشترین اندازه قطر حفرات در حدود ۷۰ nm است که ماکرو بودن حفرات این جاذب اولیه را تایید می‌کند. با استفاده از روش اسیدزنی، اندازه قطر حفرات در

مورد تمامی نمونه‌های اصلاح شده کاهش یافته و به محدوده اندازه مزوحفره ( $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$ ) رسیده است. بیشترین کاهش اندازه حفرات در مورد نمونه‌های Limestone-A10%، Limestone-A40% و Limestone-P3% بوده است که با نتایج تصاویر SEM این نمونه‌ها همخوانی دارد.

در نهایت، نتایج آنالیز BET نمونه‌های سنگ‌آهک‌های اولیه و اصلاح شده، در جدول ۱ خلاصه شده است. سنگ‌آهک اصلاح شده با ۴۰ درصد اسید استیک و ۱۰ درصد اسید فسفریک به ترتیب دارای بیشترین و کمترین مساحت سطح معادل ۱۲/۹۱ و  $1/54 \text{ m}^2/\text{g}$  هستند. البته قابل ذکر است که افزودن ۴۰ درصد اسید استیک، افزایش قابل توجهی در مساحت سطح جاذب سنگ‌آهک نسبت به نمونه تیمار شده با ۱۰ درصد از این اسید ایجاد نکرده است. این در حالیست که در تصاویر SEM به نظر می‌رسید تغییر قابل ملاحظه باشد. این امر می‌تواند حاکی از تخریب نسبی برخی از حفرات با افزودن اسید استیک بیشتر باشد. این کاهش در مورد نمونه اصلاح شده با اسید فسفریک کاملاً قابل مشاهده است، به طوری که مساحت سطح نمونه Limestone-P10% نسبت به نمونه Limestone-P3% حدود ۷۶ درصد کاهش یافته است که با تصاویر SEM نیز همخوانی دارد. حجم منافذ محاسبه شده از ایزوترم‌های نیتروژن برای دو نمونه Limestone-A40% و Limestone-P3% به ترتیب  $0.2032 \text{ cm}^3/\text{g}$  و  $0.0225 \text{ cm}^3/\text{g}$  است. همچنین با توجه به اندازه قطر حفرات ارائه شده در جدول ۱ برای نمونه‌های مختلف، می‌توان تایید نمود که اندازه قطر حفرات ذرات سنگ‌آهک در مقیاس ماکرو بوده و روش اسیدزنی باعث تشکیل حفرات مزو در ساختار جاذب‌ها شده است. می‌توان پیش‌بینی نمود که با ایجاد این حفرات مزو در نمونه‌های اصلاح شده، میزان نفوذپذیری گاز دی‌اکسیدکربن به درون حفرات افزایش یافته و جذب شیمیایی بین این گاز و سطح جاذب افزایش یابد که در ادامه مورد بررسی خواهد گرفت.



نمودار ۲- ایزوترم فیزیکی جذب-واجذب نیتروژن برای نمونه‌های سنگ آهک اصلاح شده با الف) اسید استیک، ب) اسید فسفریک و ج) منحنی‌های توزیع اندازه حفرات جاذب‌ها

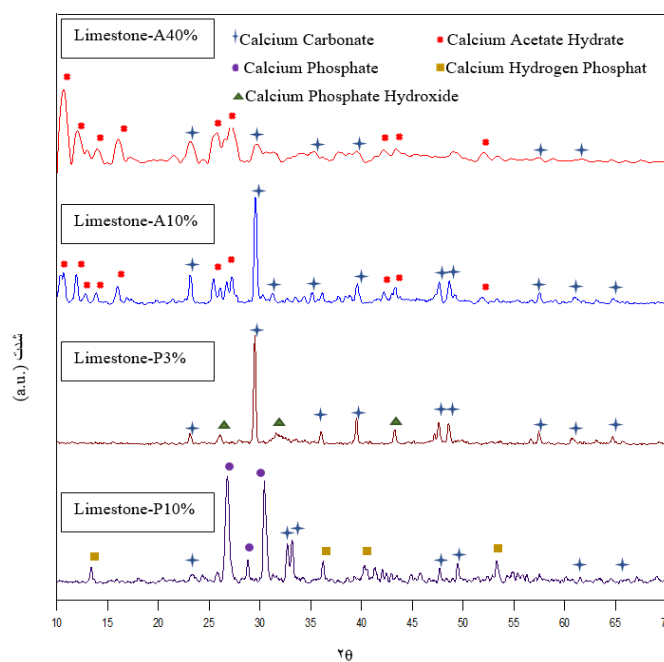
جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز BET برای نمونه‌های سنگ‌آهک اصلاح شده به روش اسیدزنی

نمونه ها	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_T$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ (nm)
Limestone	۱/۵۳	۰/۰۰۸۵	۶۲/۳۹
Limestone-A10%	۱۰/۸۴	۰/۰۲۹۳	۲۷/۸۷
Limestone-A40%	۱۲/۹۱	۰/۲۰۳۲	۲۲/۶۲
Limestone-P3%	۶/۴۹	۰/۰۲۲۵	۱۸/۳۶
Limestone-P10%	۱/۵۴	۰/۰۰۷۰	۴۵/۷۸

به فسفات کلسیم (PDF# 09-0348) است. افزایش غلظت اسید منجر به تشکیل فازهای بیشتر و متنوع‌تر فسفات شده که بیانگر افزایش میزان واکنش شیمیایی بین اسید فسفریک و ترکیبات کلسیم‌دار موجود در سنگ‌آهک است. اصلاح با اسید فسفریک منجر به تشکیل فازهای فسفات شده. این فازهای فسفات در مقایسه با کربنات کلسیم، پایداری حرارتی بالاتری دارند، در نتیجه به راحتی تجزیه نمی‌شوند و میزان ظرفیت جذب  $CO_2$  را کاهش می‌دهند.

## نتایج آنالیز XRD

آنالیز پراش پرتو ایکس جهت مطالعه الگوهای مربوط به جاذب‌های سنگ‌آهک اصلاح شده انجام شد که نتایج در نمودار ۳ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پیک‌های اصلی در سنگ‌آهک معدنی مربوط به کربنات کلسیم است که نشان‌دهنده ساختار کریستالی کلسیت (PDF# 72-1652) است. از سوی دیگر، پراش سنگ‌آهک اصلاح شده با اسید استیک عمدتاً مربوط به استات کلسیم (PDF# 29-1496) و پراش سنگ‌آهک اصلاح شده با اسید فسفریک عمدتاً مربوط



نمودار ۳- الگوهای XRD سنگ‌آهک‌های اصلاح شده با اسید

## بحث

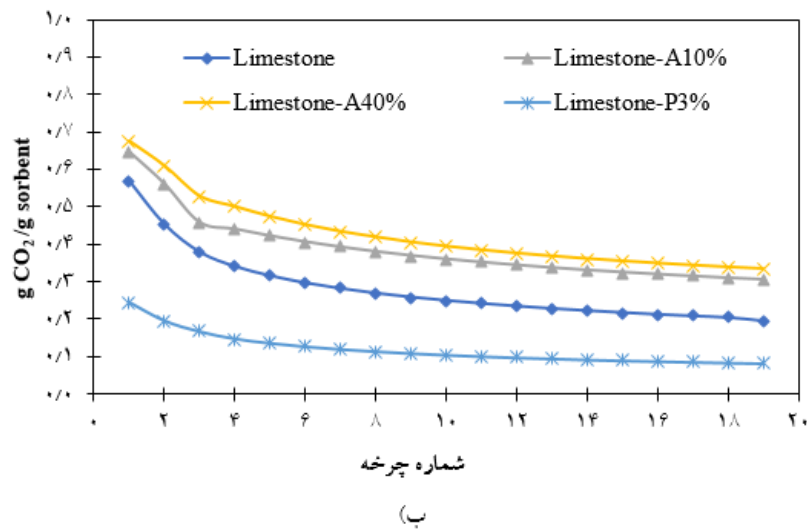
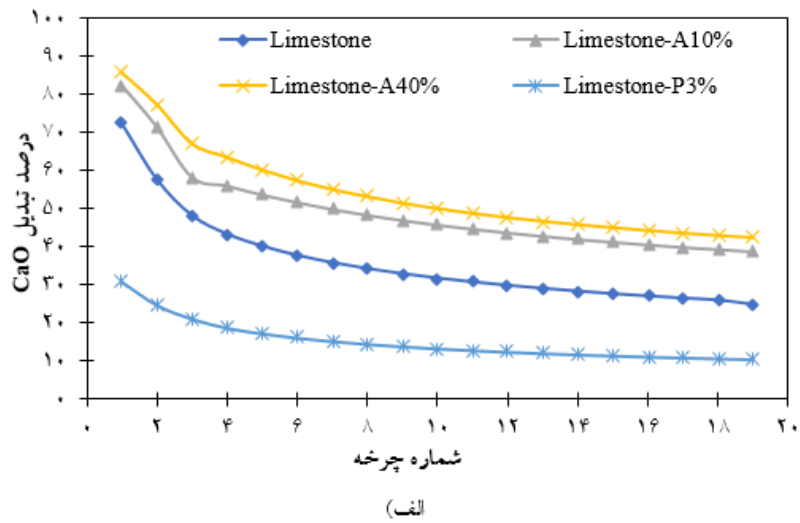
### بررسی عملکرد جذب

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، در این مطالعه، به‌منظور ارزیابی ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن توسط جاذب‌های سنتز شده، از آنالیز حرارتی TGA استفاده شد. شایان ذکر است که آزمون‌های TGA در یک سیستم بسته و بدون در نظر گرفتن رفتار سیالیتی جاذب انجام می‌شوند. در چنین شرایطی، تماس گاز-جامد محدود است و پدیده‌های مربوط به سیال‌سازی، که نقش مهمی در بهبود انتقال جرم و افزایش کارایی جذب دارند، بازتولید نمی‌شوند. بنابراین انتظار می‌رود عملکرد جاذب در یک بستر سیال واقعی بهتر از نتایج حاصل از TGA باشد؛ زیرا در فرآیند سیال‌سازی، تماس مؤثر ذرات با گاز و اختلاط یکنواخت، راندمان جذب را افزایش می‌دهد. از این‌رو، انجام آزمایش‌ها در یک بستر سیال آزمایشگاهی که به‌صورت چرخه‌ای شرایط راکتورهای کربناتور و کلسین را شبیه‌سازی کند، می‌تواند به دستیابی به نتایج واقعی‌تر و نزدیک‌تر به کاربرد صنعتی کمک کند.

نتایج حاصل از آنالیز TGA در نمودار ۴، نشان می‌دهد که سنگ‌آهک اصلاح شده با اسید استیک، در مقایسه با سنگ‌آهک خالص و همچنین نمونه‌های اصلاح شده با اسید فسفریک، دارای ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> بیشتری است. همچنین، افزایش غلظت اسید استیک به‌طور کلی منجر به بهبود ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> گردیده است. در چرخه اول، ظرفیت جذب نمونه Limestone-A10% حدود ۰/۵۵ g CO<sub>2</sub>/g sorbent بوده، که بالاترین مقدار در میان سایر نمونه‌ها محسوب می‌شود. این مقدار در مقایسه با سنگ‌آهک اولیه ۰/۴۷ g CO<sub>2</sub>/g sorbent بیشتر است. همچنین در Limestone-A40%، ظرفیت جذب اولیه به حدود ۰/۶۵ g CO<sub>2</sub>/g sorbent رسید. اگرچه نسبت به نمونه Limestone-A10% اندکی بیشتر است، اما روند کاهش ظرفیت در چرخه‌های بعدی سریع‌تر بوده و پس از حدود ۱۵ چرخه، مقادیر هر دو نمونه Limestone-A40% و Limestone-A10% نزدیک به ۰/۴۰ g CO<sub>2</sub>/g sorbent

رسید. این امر نشان می‌دهد که غلظت ۱۰ درصد برای اصلاح ساختار و بهبود پایداری ظرفیت جذب کفایت می‌کند. در مقابل، استفاده از اسید فسفریک به‌مقدار ۳ درصد اثر منفی بر روی عملکرد جذب داشت؛ به‌طوری‌که ظرفیت اولیه Limestone-P3% تنها حدود ۰/۲۲ g CO<sub>2</sub>/g sorbent بود که حتی از سنگ‌آهک اولیه نیز کمتر است. علاوه‌براین، پس از چند چرخه، ظرفیت جذب این نمونه به حدود ۰/۱۵ g CO<sub>2</sub>/g sorbent کاهش یافته و تقریباً ثابت ماند. این افت عملکرد به تشکیل فازهای پایدار فسفات‌مانند فسفات کلسیم و هیدروکسی آپاتیت نسبت داده می‌شود که از نظر حرارتی پایدار بوده و در دمای جذب، تمایل اندکی به واکنش با CO<sub>2</sub> دارند. این موضوع با تحلیل‌های مروری Manovic و همکاران (۲۷) نیز همخوانی دارد که پایداری حرارتی بالای فازهای فسفات‌ها را علت کاهش چشمگیر فعالیت CaO معرفی کرده‌اند. همچنین با توجه به طیف XRD نمونه‌های تیمار شده با اسید فسفریک، شدت پیک‌های فازهای دیگر غیر از کربنات کلسیم شدیدتر بوده و نشان می‌دهد بخش قابل توجهی از فاز جذب CO<sub>2</sub> تبدیل به فازهایی شده است که مشارکتی در جذب این گاز نداشته و در نتیجه افت قابل توجهی در میزان جذب CO<sub>2</sub> با افزودن اسید فسفریک ات‌فراق افتاده است.

به‌منظور مقایسه عملکرد جاذب‌های این مطالعه با گزارش‌های موجود در مطالعات دیگر، جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که عملکرد نمونه Limestone-A40% در چرخه نخست، بالاتر از بسیاری از جاذب‌های معرفی شده است، در حالی که عملکرد ضعیف نمونه‌های فسفات‌ها نیز کاملاً با نتایج گزارش شده در منابع معتبر هم‌سو است (۲۸).



نمودار ۴- تاثیر غلظت‌های مختلف اسید در میزان جذب CO<sub>2</sub> (الف) میزان تبدیل، (ب) ظرفیت جذب جاذب‌ها

جدول ۲- مقایسه ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> جاذب‌های مطالعه حاضر با مطالعات مشابه

منبع	ظرفیت جذب CO <sub>2</sub> /g sorbent	نوع جاذب
مطالعه حاضر	۰/۴۷	سنگ آهک اولیه
مطالعه حاضر	۰/۵۵	Limestone-A10%
مطالعه حاضر	۰/۶۵	Limestone-A40%
مطالعه حاضر	۰/۲۲	Limestone-P3%
(۲۷)	۰/۴۵	CaO طبیعی
(۲۹)	۰/۵ - ۰/۵۷	CaO اصلاح شده با انواع اسیدهای آلی
(۳۰)	۰/۶	CaO اصلاح شده با اسید فرمیک
(۲۸)	۰/۲۲	CaO اصلاح شده با اسید استیک

در ناحیه سیال‌سازی سریع (Fast fluidization) است، اما بررسی قابلیت سیال شدن نمونه‌ها در بسترهای آزمایشگاهی و در سرعت‌های گاز پایین (در حد  $cm/s$ ) نیز می‌تواند برای به‌دست آوردن درکی از میزان جریان‌پذیری نمونه‌های تهیه شده مفید باشد (۱۷، ۳۲). با این حال به‌طور کامل قابلیت تعمیم به شرایط راکتورهای صنعتی را ندارند.

آزمایش‌های سیال‌سازی بر روی سنگ‌آهک معدنی اولیه و نمونه‌های اصلاح شده آن با استفاده از اسید استیک و اسید فسفریک، پیش و پس از افزودن ذرات سیلیکا، در یک بستر سیال آزمایشگاهی انجام شد که سرعت گاز در محدوده ۰ تا  $7\text{ cm/s}$  بود. نتایج انبساط بستر در نمودار ۵ ارائه شده است. جاذب کربنات کلسیم که پودری با چسبندگی بسیار بالا است، در گروه ذرات گلدات C طبقه‌بندی می‌شود (۳۳، ۳۴). سیال‌سازی این جاذب، به‌علت چسبندگی بالا مشکل بوده و با کانالیزه شدن همراه است (۱۷). در حالت عادی تشکیل کانال‌های گازی با ثبات در حین سیال‌سازی جاذب کربنات کلسیم، مانع انبساط بستر و تماس مؤثر فاز گاز با این جاذب می‌گردد. زمانی که سیال‌سازی آغاز می‌شود لایه‌ای از پودر به‌صورت یکپارچه از میان بستر بالا می‌رود، زمانی که این لایه فرو می‌ریزد کانال‌های پایداری ایجاد می‌شود که مانع گسترش بستر و تماس مؤثر فاز گاز با فاز جامد می‌شود. با توجه به نتایج حاصل در نمودار ۵، اصلاح با هر دو اسید باعث افزایش میزان سیالیت شده است، به‌طور مثال در سرعت  $5\text{ cm/s}$  میزان انبساط بستر در نمونه اصلاح شده با اسید فسفریک نسبت به سنگ‌آهک اولیه،  $26/5$  درصد افزایش پیدا کرده است. این امر می‌تواند به کاهش میزان چسبندگی ذرات سنگ‌آهک تیمار شده با اسید نسبت داده شود (۲۳). با این حال، همچنان سنگ‌آهک اصلاح شده با اسید دارای سیالیت مناسبی نبوده و به‌همین دلیل برای بهبود سیالیت آن از درصدهای وزنی مختلف ذرات سیلیکای آب‌گریز شامل  $1/5$  و  $2/5$  و  $5$  درصد وزنی استفاده شد. لازم به توضیح است که ذرات سیلیکای آب‌گریز به‌دلیل کم بودن نیروی وان‌دروالسی بین ذرات، دارای

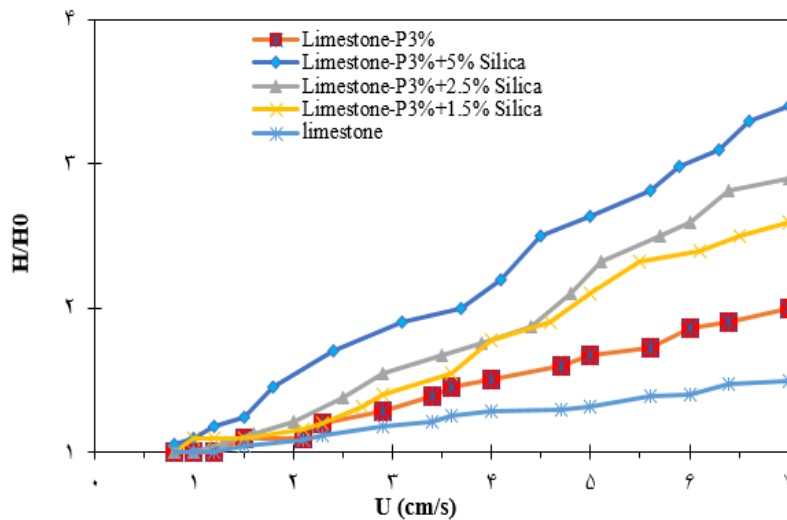
مطالعات پیشین نشان داده‌اند که اصلاح اسیدی جاذب‌های  $CaO/CaCO_3$  موجب افزایش سطح ویژه و حجم منافذ می‌شود؛ به‌خصوص افزایش تعداد منافذ ریز میکروحفره و متوسط مزوحفره که شرایط نفوذ و انتقال  $CO_2$  به سطح فعال را تسهیل می‌کنند. همچنین طبق نتایج گزارش شده در منابع دیگر (۳۱)، واکنش کربناسیون در دو مرحله انجام می‌گیرد: ابتدا واکنش سریع سطحی و سپس واکنش کندتر تحت کنترل نفوذ  $CO_2$  از میان لایه  $CaCO_3$  تولید شده. بنابراین اصلاح اسیدی که منجر به ساختار متخلخل می‌شود، می‌تواند مقاومت نفوذی را کاهش دهد و دسترسی گاز به  $CaO$  فعال را افزایش دهد، امری که احتمالاً عامل بهبود ظرفیت جذب و پایداری جاذب در چرخه‌های متعدد است. برهمن اساس، می‌توان نتیجه گرفت که تغییر مورفولوژی و ساختار جاذب (افزایش منافذ داخلی و کاهش دانسیته ذرات) عامل مهمی در بهبود عملکرد جذب  $CO_2$  پس از اصلاح با اسید است (۱۷، ۳۲). این مکانیسم با نتایج حاصل از آنالیز BET نیز همخوانی دارد، به‌طوری که سنگ‌آهک اولیه دارای اندازه قطر حفرات حدود  $62\text{ nm}$  است که حاکی از ماکرو بودن حفرات موجود است؛ این در حالیست که اصلاح نمونه‌ها با مقدار مناسب از اسید، منجر به کاهش قابل توجه در اندازه قطر حفرات و تشکیل حفرات مزو شده که به‌معنای افزایش سطح قابل دسترس در ساختار جاذب است.

#### بررسی رفتار سیالیت

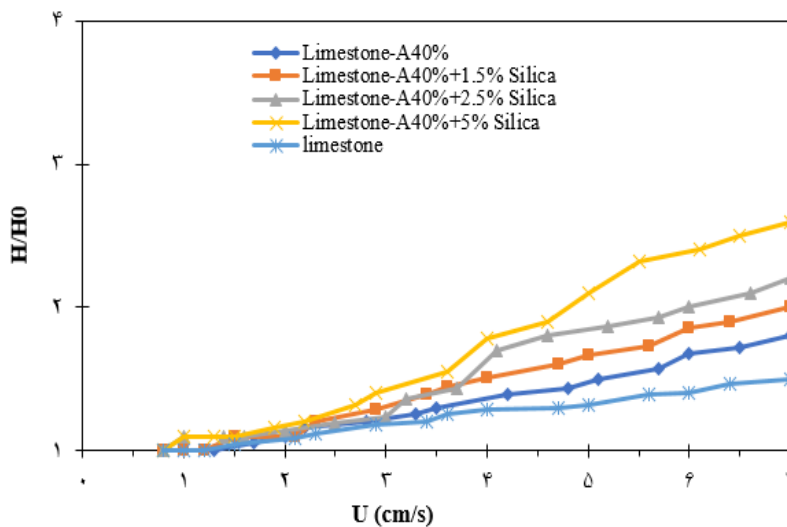
همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد، رفتار سیالیت جاذب‌های مبتنی بر کلسیم نیز یکی از عوامل اساسی برای دستیابی به راندمان مناسب جذب دی‌اکسیدکربن در فرآیند چرخه خورشیدی کلسیم است؛ زیرا تماس بهتر گاز و جامد (قابلیت سیال شدن بهتر) منجر به انتقال جرم و حرارت بالا بین گاز و ذرات می‌شود و سرعت واکنش را در بستر سیال افزایش می‌دهد. موضوعی که در آزمایش‌های TGA به آن پرداخته نمی‌شود و قابل تفسیر نیست. لازم به ذکر است گرچه شرایط واقعی فرآیند چرخه کلسیم برای جذب  $CO_2$ ، لزوماً شامل کار

افزایش میزان انبساط بستر داشت که در تمامی نمونه‌ها قابل ملاحظه است. برای مثال با توجه به نمودار ۵، در سرعت ۵ cm/s، بعد از اضافه کردن ۵ درصد از ذرات سیلیکا به نمونه اصلاح شده با اسید فسفریک، میزان انبساط بستر نسبت به سنگ‌آهک اولیه ۵۰ درصد افزایش پیدا کرد. همچنین با افزودن ۵ درصد از ذرات سیلیکا به نمونه اصلاح شده با اسید استیک، میزان انبساط بستر آن ۳۲ درصد افزایش یافت.

رفتار سیالیت بسیار خوبی بوده و می‌توانند به‌عنوان حامل ذرات با سیالیت نامناسب (کربنات کلسیم) مورد استفاده قرار گیرند. در واقع با افزودن درصدی از ذرات سیلیکا، آنها میان ذرات سنگ‌آهک قرار گرفته و زمینه را برای پراکندگی مناسب و در نتیجه بهبود سیال سازی کربنات کلسیم فراهم می‌کنند (۳۶، ۳۵). همانطور که در نمودار ۵ مشخص است، افزودن ذرات سیلیکا در درصدهای مختلف وزنی (حتی کم) تاثیر به‌سزایی در



(الف)



(ب)

نمودار ۵- نسبت انبساط بستر در درصدهای وزنی مختلف سیلیکا (الف) سنگ‌آهک اصلاح شده با اسید فسفریک، (ب) سنگ‌آهک اصلاح شده با اسید استیک

## نتیجه‌گیری

گرفته نشده است. علاوه بر این، مدلسازی سینتیکی و تعادلی فرآیند جذب مورد بررسی قرار نگرفته و تأثیر برخی پارامترهای عملیاتی نظیر فشار جزئی  $\text{CO}_2$  و نرخ جریان گاز به صورت مستقل مطالعه نشده است. در مطالعات آینده، پیشنهاد می‌شود عملکرد جاذب‌های اصلاح شده در بسترهای سیال آزمایشگاهی و تحت شرایط چرخه‌ای نزدیک به کاربرد صنعتی بررسی شود. همچنین توسعه مدل‌های سینتیکی مبتنی بر مکانیسم‌های واکنش سطحی و نفوذ می‌تواند به درک عمیق‌تر فرآیند جذب و پیش‌بینی بهتر عملکرد جاذب‌ها در مقیاس‌های بزرگتر کمک کند.

## ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

## تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) پایان‌نامه با عنوان "بهبود عملکرد جذب دی‌اکسیدکربن جاذب‌های مبتنی بر اکسید کلسیم و کربن‌فعال با بررسی همزمان اصلاح ساختار و رفتار سیالیت" در مقطع کارشناسی ارشد (در سال ۱۴۰۴) است که با حمایت دانشگاه تبریز اجرا شده است.

در این مطالعه، اثر اصلاح شیمیایی سنگ‌آهک با دو نوع اسید شامل اسید استیک و اسید فسفریک، به همراه بررسی رفتار سیالیت پس از افزودن ذرات سیلیکا، بر عملکرد جذب دی‌اکسیدکربن در فرآیند چرخه کلسیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیزهای SEM، FTIR، BET و XRD نشان داد که نوع اسید و غلظت آن نقش تعیین‌کننده‌ای در تغییر مورفولوژی، ساختار فازی و ویژگی‌های سطحی جاذب دارند که این تغییرات مستقیماً بر ظرفیت و پایداری جذب  $\text{CO}_2$  تأثیر می‌گذارد. اصلاح سنگ‌آهک با اسید استیک منجر به تشکیل ساختارهای ستونی شکل و افزایش قابل توجه سطح ویژه و حجم منافذ، به‌ویژه در محدوده مزوحفرات شد. این تغییرات ساختاری باعث تسهیل نفوذ گاز  $\text{CO}_2$ ، کاهش مقاومت‌های نفوذی در لایه  $\text{CaCO}_3$  تشکیل شده و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب در چرخه‌های متوالی گردید. در حالی که اصلاح با اسید فسفریک به دلیل تشکیل فازهای پایدار فسفات، عملکرد جذب  $\text{CO}_2$  را محدود می‌کند. همچنین بهبود سیالیت ذرات به‌عنوان یک عامل کلیدی در قابلیت کاربرد صنعتی جاذب‌ها شناسایی شد. با این حال، مطالعه حاضر دارای محدودیت‌هایی است. آزمون‌های جذب و واجذب  $\text{CO}_2$  با استفاده از TGA و در یک سیستم بسته انجام شده‌اند و بنابراین اثر رفتار هیدرودینامیکی بستر و تماس واقعی گاز-جامد در شرایط سیال‌سازی در نظر

## References

1. Burger M, Tigre MA. Global climate litigation report: 2023 status review. Cloumbia: United Nations Environment Programme; 2023. Report No.: DEL/2550/NA.
2. Leung DY, Caramanna G, Maroto Valer MM. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014;39:426-43.
3. Shayesteh K, Gharibi S, Attaiean B. Estimation of greenhouse gases emissions from urban traffic: a case study of Hamadan city. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;13(4):653-68 (in Persian).
4. Mohammadi Moinalzoafa O, Tahmasebpour M. Synthesis, characterization, and modification of hairy nanocrystalline cellulose adsorbent for using in carbon dioxide adsorption process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2025;14(4):809-26 (in Persian).
5. Shimizu T, Hiramata T, Hosoda H, Kitano K, Inagaki M, Tejima K. A twin fluid-bed reactor for removal of CO<sub>2</sub> from combustion processes. *Chemical Engineering Research and Design*. 1999;77(1):62-68.
6. Zoveydavi A, Glishkhani M, Maasoomi A. CO<sub>2</sub> estimation of national Iranian south oil company gas sweetening plants by using fuel analysis method. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;4(3):321-30 (in Persian).
7. Coppola A, Montagnaro F, Salatino P, Scala F. Attrition of limestone during fluidized bed calcium looping cycles for CO<sub>2</sub> capture. *Combustion Science and Technology*. 2012;184(7-8):929-41.
8. Ortiz C, Valverde JM, Chacartegui R, Perez Maqueda LA, Gimenez Gavarrell P. Scaling-up the calcium-looping process for CO<sub>2</sub> capture and energy storage. *KONA Powder and Particle Journal*. 2021;38:189-208.
9. Li B, Li Y, Dou Y, Wang Y, Zhao J, Wang T. SiC/Mn co-doped CaO pellets with enhanced optical and thermal properties for calcium looping thermochemical heat storage. *Chemical Engineering Journal*. 2021;423:130305.
10. Behtash Ramezan H, Tahmasebpour M. Evaluation of the structure modification of mineral limestone sorbent on its performance in CO<sub>2</sub> capture during the calcium looping process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2024;17(2):359-76 (in Persian).
11. Coppola A, Sattari A, Montagnaro F, Scala F, Salatino P. Performance of limestone-based sorbent for sorption-enhanced gasification in dual interconnected fluidized bed reactors. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*. 2023;69(1):e17588.
12. Coppola A, Scala F, Itkos G, Grammelis P, Pawlak Kruczek H, Antiohos SK, et al. Performance of natural sorbents during calcium

- looping cycles: a comparison between fluidized bed and thermo-gravimetric tests. *Energy & Fuels*. 2013;27(10):6048-54.
13. Radfarnia HR, Iliuta MC. Metal oxide-stabilized calcium oxide CO<sub>2</sub> sorbent for multicycle operation. *Chemical Engineering Journal*. 2013;232: 280-89.
14. Wu J, Liu X, Zhang R, Zhang J, Si H, Wu Z. A novel (CaO/CeO<sub>2</sub>)@ CeO<sub>2</sub> composite adsorbent based on microinjection titration-calcination strategy for CO<sub>2</sub> adsorption. *Chemical Engineering Journal*. 2023;454:140485.
15. Ridha FN, Manovic V, Macchi A, Anthony MA, Anthony EJ. Assessment of limestone treatment with organic acids for CO<sub>2</sub> capture in Ca-looping cycles. *Fuel Processing Technology*. 2013;116:284-91.
16. Valverde J, Raganati F, Quintanilla M, Ebri J, Ammendola P, Chirone R. CO<sub>2</sub> Capture by CaO in a Sound Assisted Fluidized Bed at Ca-Looping Conditions. *The 14th International Conference on Fluidization- From Fundamentals to Products; Noordwijkerhout, Netherlands: Engineering Conferences International; 2013. p. 1-10.*
17. Azimi B, Tahmasebpour M, Sanchez Jimenez PE, Perejon A, Valverde JM. Multicycle CO<sub>2</sub> capture activity and fluidizability of Al-based synthesized CaO sorbents. *Chemical Engineering Journal*. 2019;358:679-90.
18. Zhang Y, Sun J, Tan Y, Shi Y, Zhou Z, Zhao C, et al. Hydrophobic layer assisting-casted dark Ca-based CO<sub>2</sub> sorbent pellets for solar-driven calcium looping: Insights into pellet configuration and properties. *Chemical Engineering Journal*. 2025;504:158808.
19. Guo S, Tian X, Xu Y, Yan J, Ju S, Zhao C. Ca/Co-based composites with improved cyclic stability and optical absorption for advanced thermochemical energy storage systems. *Chemical Engineering Journal*. 2023;468:143691.
20. Pascual S, Romeo L, Lisbona P. Optimized Ca-looping thermochemical energy storage under dynamic operation for concentrated solar power. *Journal of Energy Storage*. 2023;68:107587.
21. Yang L, Huang G, Huang Z. Optimized design of Ca-based thermochemical heat storage materials for concentrated solar power. *Journal of Energy Storage*. 2021;43:103236.
22. Xu R, Sun J, Zhang X, Jiang L, Zhou Z, Zhu L, et al. Strengthening performance of Al-stabilized, CaO-based CO<sub>2</sub> sorbent pellets by the combination of impregnated layer solution combustion and graphite-moulding. *Separation and Purification Technology*. 2023;315:123757.
23. Imani M, Tahmasebpour M, Sanchez Jimenez PE, Valverde JM, Moreno V. Improvement in cyclic CO<sub>2</sub> capture performance and fluidization behavior of eggshell-derived CaCO<sub>3</sub> particles modified with acetic acid used in calcium looping process. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*.

- 2022;65:102207.
24. Hwidi RS, Izhar TNT, Saad FNM. Characterization of limestone as raw material to hydrated lime. International Conference on Civil and Environmental Engineering; Penang, Malaysia: E3S Web of Conferences; 2017. p. 02042.
25. Jimenez PES, Perejon A, Guerrero MB, Valverde JM, Ortiz C, Maqueda LAP. High-performance and low-cost macroporous calcium oxide based materials for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants. Applied Energy. 2019;235:543-52.
26. Nobre LC, Santos S, Palavra AM, Calvete MJ, De Castro CAN, Nobre BP. Supercritical antisolvent precipitation of calcium acetate from eggshells. The Journal of Supercritical Fluids. 2020;163:104862.
27. Manovic V, Anthony EJ. Lime-based sorbents for high-temperature CO<sub>2</sub> capture- a review of sorbent modification methods. International Journal of Environmental Research and Public Health. 2010;7(8):3129-40.
28. Miranda Pizarro J, Perejon A, Valverde JM, Perez Maqueda LA, Sanchez Jimenez PE. CO<sub>2</sub> capture performance of Ca-Mg acetates at realistic Calcium Looping conditions. Fuel. 2017;196:497-507.
29. Sun R, Li Y, Wu S, Liu C, Liu H, Lu C. Enhancement of CO<sub>2</sub> capture capacity by modifying limestone with propionic acid. Powder Technology. 2013;233:8-14.
30. Afandi N, Satgunam M, Mahalingam S, Manap A, Nagi F, Liu W, et al. Review on the modifications of natural and industrial waste CaO based sorbent of calcium looping with enhanced CO<sub>2</sub> capture capacity. Heliyon. 2024;10(5):e27119.
31. Arias B, Abanades J, Grasa G. An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves. Chemical Engineering Journal. 2011;167(1):255-61.
32. Heidari M, Tahmasebpour M, Antzaras A, Lemonidou AA. CO<sub>2</sub> capture and fluidity performance of CaO-based sorbents: Effect of Zr, Al and Ce additives in tri-, bi- and mono-metallic configurations. Process Safety and Environmental Protection. 2020;144:349-65.
33. Valverde JM, Duran FJ, Pontiga F, Moreno H. CO<sub>2</sub> capture enhancement in a fluidized bed of a modified Geldart C powder. Powder Technology. 2012; 224:247-52.
34. Lee JR, Lee KS, Hasolli N, Park YO, Lee KY, Kim YH. Fluidization and mixing behaviors of Geldart groups A, B and C particles assisted by vertical vibration in fluidized bed. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. 2020;149:107856.
35. Chen Y, Yang J, Dave RN, Pfeffer R. Fluidization of coated group C powders. American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal.

2008;54(1):104-21.

36. Habte L, Shiferaw N, Mulatu D, Thenepalli T, Chilakala R, Ahn JW. Synthesis of nano-calcium oxide from waste eggshell by sol-gel method. Sustainability. 2019;11(11):3196.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Enhancing the stability and fluidization of calcium oxide sorbent in solar calcium looping process

Maryam Tahmasebpoor\*, Hossein Akhtarivand, Fatemeh Mohammadi

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

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 9 February 2026

**Revised:** 20 April 2026

**Accepted:** 25 April 2026

**Published:** 16 June 2026

**Keywords:** CO<sub>2</sub> capture, Solar calcium looping, Acid treatment, Fluidization

**\*Corresponding Author:**  
tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), as the main greenhouse gas, plays a critical role in global warming. One of the effective methods for CO<sub>2</sub> capture is the solar-driven calcium looping process. The stable performance and good fluidity of CaO-based sorbents are crucial for the efficiency and durability of this process. This study aims to investigate and enhance the stability and fluidization characteristics of CaO sorbents to improve the performance of solar calcium looping process.

**Materials and Methods:** To enhance the stability of CaO sorbents, chemical modification with phosphoric and acetic acids was applied. To improve the sorbent's fluidity, silica particles were added. The performance of modified sorbents was evaluated over 19 cycles for CO<sub>2</sub> capture and regeneration to assess the quantitative and qualitative effects of these treatments on stability and fluidization.

**Results:** Regarding stability, sorbents modified with acetic acid showed better performance than those modified with phosphoric acid. In contrast, phosphoric acid modification was more effective in improving fluidization behavior. Limestone modified with 10% acetic acid retained a CO<sub>2</sub> uptake of 0.3 g CO<sub>2</sub>/g sorbent after 19 cycles, corresponding to a 57% increase compared to the unmodified limestone. Additionally, at a superficial gas velocity of 5 cm/s, bed expansion of the phosphoric acid-modified sample increased by 27% compared to the raw limestone. By adding 5% silica particles to the acetic acid-modified sample, bed expansion increased by 32%.

**Conclusion:** Acid modification combined with silica particles addition provides an effective strategy to enhance the performance of CaO sorbents in solar calcium looping processes.

Please cite this article as: Tahmasebpoor M, Akhtarivand H, Mohammadi F. Enhancing the stability and fluidization of calcium oxide sorbent in solar calcium looping process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2026;19(1):37-56.

