

## بهبود رفتار سیال سازی جاذب $\text{Ca(OH)}_2$ با استفاده از نانوذرات سیلیکا و نقش آن در میزان جذب $\text{CO}_2$ در بستر سیال

امید امجدی، مریم طهماسب پور\*، حسن اقدسی نیا

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

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۳ آبان ۱۳۹۵

دریافت پس از اصلاح: ۳ اردیبهشت ۱۳۹۶

پذیرش نهایی: ۱۶ شهریور ۱۳۹۶

کلمات کلیدی:

جذب

دی اکسید کربن

جاذب کلیسم هیدروکسید

نانو ذرات سیلیکا

بستر سیال

### چکیده

جذب  $\text{CO}_2$  به عنوان مهمترین گاز گلخانه‌ای و اصلی ترین عامل گرم شدن کره‌ی زمین، از اهمیت بسزائی در صنایع مختلف برخوردار است. در این تحقیق، اصلاح جاذب  $\text{Ca(OH)}_2$  با نانوذرات سیلیکای آب دوست و آب گریز برای بهبود فرایند جذب  $\text{CO}_2$  مورد بررسی قرار می‌گیرد. با انجام آزمایشهای سیال سازی درون بستر سیال گاز-جامد، الکل‌های متانول و ۲-پروپانول به عنوان موثرترین الکلها در بهبود میزان انبساط بستر جاذب اصلاح شده با ذرات سیلیکای آب دوست انتخاب می‌شوند. آزمایشهای مربوط به جذب  $\text{CO}_2$  با استفاده از تغییرات pH آب خالص نشان می‌دهند که فرایند اصلاح مدت زمان جذب  $\text{CO}_2$  را تا حدود ۳ برابر افزایش می‌دهد. همچنین جاذب اصلاح شده با نانو ذرات سیلیکای آب دوست در حضور الکل میزان جذب بیشتری نسبت به جاذب اصلاح شده با ذرات سیلیکای آب گریز دارد. برای بررسی بیشتر جاذبها از تصاویر SEM و همچنین معادله ریچاردسون-زاکی استفاده می‌شود.

\* عهده دار مکاتبات

حقوق ناشر محفوظ است.

tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

## ۱- مقدمه

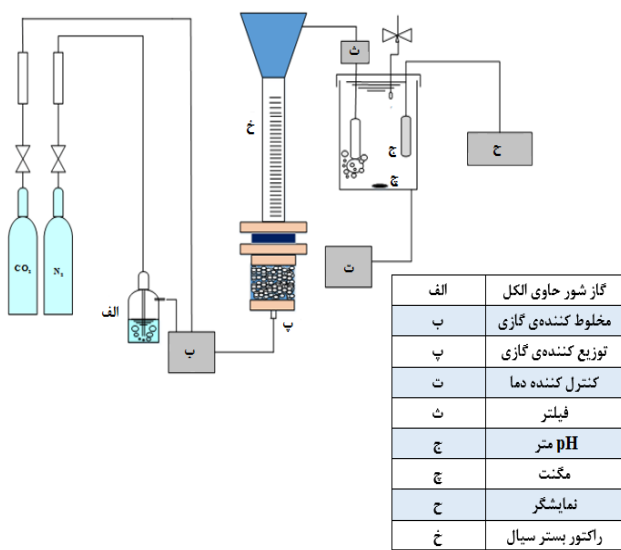
میزان بالای CO<sub>2</sub> خروجی از واحدهای سوزاندن هیدروکربن (شامل واحدهای تولید فولاد، سیمان و نیروگاه-های حرارتی) به مساله و مشکل مهمی در جهان تبدیل شده است. زیرا CO<sub>2</sub> یکی از گازهای گلخانه‌ای است که باعث گرم شدن کره‌ی زمین شده و مشکلات زیست محیطی عمده‌ای را ایجاد می‌کند [۲،۱]. بنابراین انجام هرگونه تحقیق بنیادی و کاربردی در این زمینه می‌تواند گام موثری در کنترل میزان CO<sub>2</sub> و متعاقباً کاهش میزان گرمایش زمین باشد [۳]. تکنولوژی جذب و ذخیره‌سازی CO<sub>2</sub> تحت عنوان CCS<sup>۱</sup> معرفی می‌گردد که فرآیند جذب بعد از احتراق یکی از مهمترین زیر شاخه‌های این تکنولوژی می‌باشد. فرآیند جذب بعد از احتراق به چهار دسته‌ی تقطیر در دمای پایین، روش غشایی، روش جذب شیمیایی یا فیزیکی توسط مایع و جذب سطحی تقسیم بندی می‌شود. روش تقطیر در دمای پایین که از روش‌های قدیمی‌تر برای جذب CO<sub>2</sub> می‌باشد، به دلیل پایین بودن درصد CO<sub>2</sub> جذب شده مقرون به صرفه نمی‌باشد. روش غشایی با توجه به ویژگی تخلخل بالای برخی از مواد برای جدا کردن گازهای خاصی مانند CO<sub>2</sub> استفاده می‌شود و علی‌رغم جدید بودن و قابلیت استفاده در دما و فشار بالا، با توجه به هزینه‌ی بالای ساخت غشاها و استفاده از جاذب‌های بر مبنای آمین در آنها کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵،۴]. روش جذب شیمیایی یا فیزیکی توسط مایع که در آن از حلال‌های مایعی مانند مونو اتانول آمین، دی اتانول آمین و متیل دی اتانول آمین برای حذف CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S استفاده می‌شود، با توجه به سرعت بالای خوردگی تجهیزات و انرژی مورد نیاز برای آماده‌سازی دوباره‌ی حلال روش بهینه‌ای نمی‌باشد [۴]. استفاده از جامدات متخلخل به عنوان جاذب، جزء روش‌های جدید جداسازی CO<sub>2</sub> بوده و با توجه به ظرفیت جذب بالا و انرژی پایین‌تر مورد نیاز برای بازسازی و آسان و مقرون به صرفه بودن فرآیندهای آماده‌سازی امروزه از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشند [۳]. در طی چند سال اخیر، جاذب Ca(OH)<sub>2</sub> به دلیل ظرفیت جذب بالا، هزینه‌ی پایین تجزیه‌ی سنگ آهک و همچنین دمای عملیاتی پایین توجهات زیادی را به خود جلب کرده است و این در حالیست که فلزات قلیایی خاکی دیگر مانند Ba، Sr، Mg و Be به دلیل دمای عملیاتی زیاد برای جذب CO<sub>2</sub>، سینتیک آهسته‌ی کربناته شدن و نیز مسایل مربوط به سلامتی کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند

[۶]. عمل جذب CO<sub>2</sub> توسط جاذب Ca(OH)<sub>2</sub> طی یک فرآیند چرخه‌ای کلسیم در دو راکتور بستر سیال متصل به هم با عناوین کربناتور<sup>۲</sup> و کلسیناتور<sup>۳</sup> انجام می‌گیرد. کربناتور یک راکتور بستر سیال بازگشتی است که عمل جذب در آن طی فرآیند کربناته شدن در دمای ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود و کلسیناتور نیز یک راکتور بستر سیال برای بازسازی جاذب در دمای ۹۰۰ الی ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد [۷، ۸]. سیال‌سازی جاذب Ca(OH)<sub>2</sub> که پودری با چسبندگی بسیار بالا و جز ذرات گروه گلدات C می‌باشد مشکل بوده و با کانالیزه شدن همراه است. در حالت عادی تشکیل کانال‌های گازی با ثبات در حین سیال‌سازی جاذب Ca(OH)<sub>2</sub> مانع انبساط بستر و تماس مؤثر فاز گاز CO<sub>2</sub> با این جاذب می‌گردد [۹]. آزمایش‌های اخیر نشان داده‌اند بهبود سیال‌سازی Ca(OH)<sub>2</sub>، منجر به افزایش جذب CO<sub>2</sub> توسط آن می‌شود که این مساله اهمیت بهبود سیال‌سازی این جاذب را نشان می‌دهد [۱۰].

یکی از روش‌های رایج مورد استفاده به منظور بهبود سیال‌سازی ذرات گلدات C پوشش‌دهی این ذرات با ذراتی است که سیال‌سازی خوبی دارند. این کار باعث افزایش زبری سطح ذرات و در نتیجه کاهش نیروهای واندروالس بین آنها می‌شود. همچنین پوشش سطح ذره با چسبندگی بالا با نانو ذرات باعث کاهش لایه‌ی تماس بین دو ذره مجاورت هم و در نتیجه کاهش نیروی چسبندگی بین آنها می‌شود [۱۱]. والورده<sup>۴</sup> و همکارانش طی پژوهش‌هایی که در سال‌های ۲۰۱۱ [۱۲] و ۲۰۱۳ [۱۳] انجام دادند رفتار سیال‌سازی ذرات Ca(OH)<sub>2</sub> را با اصلاح توسط نانوذرات سیلیکای آب‌گریز بهبود دادند که این امر منجر به افزایش قابل توجه تماس فاز گاز و فاز جامد و در نتیجه افزایش نرخ جذب CO<sub>2</sub> می‌شود. طی فرآیند پوشش‌دهی، ذرات سیلیکای حامل ذرات جاذب Ca(OH)<sub>2</sub> می‌شوند و زمینه را برای پراکندگی مناسب ذرات جاذب و در نتیجه بهبود سیال‌سازی آنها فراهم می‌کنند. نانو ذرات سیلیکای آب‌گریز از ذرات مشابه آب‌دوست آن با انجام یک فرآیند آماده‌سازی هزینه‌بر تهیه می‌شوند. براساس گزارش طهماسب پور<sup>۵</sup> و همکارانش [۱۴] با استفاده از بخار ایزوپروپانول درگاز ورودی به بستر سیال، رفتار نانو ذرات سیلیکای آب

<sup>۲</sup>Carbonator<sup>۳</sup>Calcinator<sup>۴</sup>Valverde<sup>۵</sup>Tahmasebpour<sup>۱</sup>Carbon Capture and Storage

مشاهده‌ی میزان جذب با استفاده از تغییرات pH می‌باشد در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل (۱) نمای بستر سیال و تجهیزات جانبی مورد استفاده در آزمایش

فرآیند جذب درون بستری به قطر داخلی ۲۶ و ارتفاع ۸۰۰ میلی‌متر انجام می‌گیرد. برای حداقل کردن تولید و انباشت بارهای الکتریکی در محیط آزمایش، بستر از جنس شیشه کوارتز ساخته می‌شود. دلیل استفاده از گاز نیتروژن با خلوص بالا از بین بردن تاثیر بخار آب در سیستم و جلوگیری از تشکیل پل مایع بین ذرات است. توزیع یکنواخت گاز ورودی به بستر توسط صفحه شیشه‌ای متخلخلی به ضخامت ۲ میلی‌متر و قطر متوسط حفرات ۲۰ میکرومتر انجام می‌شود که به عنوان صفحه توزیع کننده در بخش ورودی بستر قرار داده می‌شود. به منظور اطمینان از توزیع یکنواخت گاز، قسمتی از محفظه زیرین صفحه توزیع کننده به طول ۵۰ میلی‌متر توسط گلوله‌های شیشه‌ای به قطر متوسط ۲/۸ میلی‌متر پر می‌شود. گاز نیتروژن بعد از عبور از محفظه‌ای (گازشور) حاوی الکل با گاز  $CO_2$  مخلوط شده (با نسبت ۲/۵ درصد) و توسط توزیع کننده به بستر حاوی ذرات جاذب  $Ca(OH)_2$  وارد می‌شود و عمل سیال‌سازی و نهایتاً جذب درون بستر صورت می‌گیرد. به منظور جلوگیری از ورود ذرات  $Ca(OH)_2$  به داخل محلول مایع از فیلتر استفاده می‌شود. لازم به ذکر است که از گاز شور حاوی الکل فقط در مورد ذرات سیلیکای آب‌دوست استفاده می‌گردد. کیفیت سیالیت با معیارهای میزان ارتفاع نهایی

دوست شبیه به نانو ذرات سیلیکای آب‌گریز می‌شود. این محققین نشان دادند که مولکول‌های ایزوپروپانول به صورت فیزیکی روی سطح نانوذرات جذب می‌شوند و نوع پیوند بین سطحی ذرات را تغییر می‌دهند [۱۴]. بنابراین به نظر می‌رسد استفاده از نانوذرات سیلیکای آب‌دوست در حضور الکل برای بهبود سیال‌سازی ذرات جاذب  $Ca(OH)_2$  به دلیل نداشتن هزینه‌ی آماده‌سازی اولیه از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر بوده و بتواند جایگزینی برای نانوذرات سیلیکای آب‌گریز باشد. از ذرات سیلیکای آب‌دوست تاکنون در فرایند بهبود سیال‌سازی  $Ca(OH)_2$  و عملکرد آن به عنوان جاذب  $CO_2$  استفاده نشده است. در همین راستا هدف این پژوهش بهبود سیال‌سازی جاذب  $Ca(OH)_2$  با استفاده از نانو ذرات سیلیکای آب‌دوست در حضور الکل‌های مختلف و مقایسه‌ی آن با نتایج سیال‌سازی جاذب اصلاح شده با نانو ذرات سیلیکای آب‌گریز می‌باشد. همچنین نقش این دو جاذب در میزان جذب  $CO_2$  به صورت آزمایشگاهی مورد مقایسه قرار می‌گیرد.

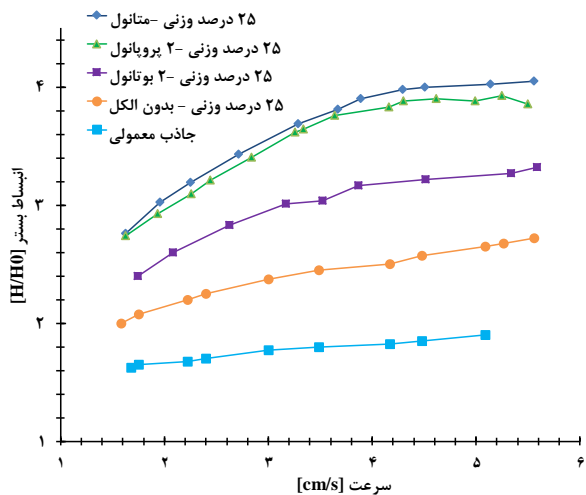
## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد

ماده‌ی  $Ca(OH)_2$  با دانسیته  $2400 \text{ kgm}^{-3}$  به عنوان جاذب  $CO_2$  انتخاب شده و بدلیل سیالیت بسیار پایین این جاذب، از دو گونه نانو ماده‌ی سیلیکا شامل ذرات آب‌دوست (Aerosil R130) و آب‌گریز (Aerosil R974) با اندازه ذرات ۱۶nm نانومتر و دانسیته  $2200 \text{ kgm}^{-3}$  برای بهبود سیالیت در نتیجه افزایش میزان راندمان جذب استفاده می‌شود. به منظور جدا کردن کلوخه‌های بزرگ سیلیکا از غرابال با اندازه‌ی مش ۳۰۰ میکرون استفاده می‌شود. الکل‌های متانول، ۲-پروپانول و ۲-بوتانول نیز به منظور افزایش سیالیت ذرات سیلیکای آب‌دوست مورد استفاده قرار می‌گیرند. به منظور آماده‌سازی نمونه‌های آزمایش با روش پوشش‌دهی از مخلوط کردن دستی ذرات در هاون چینی استفاده می‌شود. نمونه‌های آزمایشی در هاون چینی به مدت ۳۰ دقیقه به منظور پوشش خوب با یکدیگر مخلوط شده و سپس به منظور انجام آزمایش‌های سیال‌سازی و جذب وارد سیستم می‌گردند.

### ۲-۲- تجهیزات مورد استفاده و روش انجام آزمایش

دستگاه مورد استفاده برای جذب  $CO_2$  که شامل سیستم بستر سیال جامد- گاز برای جذب و محلول مایع برای



شکل (۲) میزان انبساط سطح آزاد بستر برای جاذب معمولی و اصلاح شده با نانوذرات سیلیکای آب دوست در حضور الکل‌های مختلف

همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود انبساط بستر برای جاذب معمولی در غیاب افزودنی سیلیکای آب دوست بسیار پایین بوده و بستر به حدود  $1/4$  برابر ارتفاع اولیه در بالاترین سرعت گاز  $5 \text{ cm/s}$  گسترش می‌یابد. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد انبساط کم بستر ذرات برای جاذب معمولی را می‌توان به چسبندگی زیاد بین این ذرات نسبت داد. همچنین ارتفاع سطح آزاد بستر برای جاذب اصلاح شده با نانوذرات سیلیکای آب دوست بدون حضور الکل در سرعت حدود  $5 \text{ cm/s}$  نسبت به ارتفاع اولیه آن حدود  $1/9$  برابر است. این در حالیست که ارتفاع سطح آزاد بستر در سرعت حدود  $5 \text{ cm/s}$  برای جاذب اصلاح شده در حضور الکل‌های متانول، ۲- پروپانول و ۲- بوتانول، به ترتیب حدود  $3/4$ ،  $3/2$  و  $2/5$  برابر ارتفاع اولیه بستر افزایش یافته است. بعلاوه، همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، میزان انبساط بستر در حضور الکل‌های متانول و ۲- پروپانول تقریباً یکسان بوده و می‌توان الکل بهینه را با توجه به کیفیت سیال سازی ذرات جاذب اصلاح شده در حضور این الکلها انتخاب کرد که الکل متانول به دلیل سبک بودن رفتار سیال سازی بهتری را نسبت به ۲- پروپانول از خود نشان می‌دهد. در نهایت به نظر می‌رسد الکل‌های متانول و ۲- پروپانول در مقایسه با الکل ۲- بوتانول تاثیر بیشتری بر کیفیت سیال سازی این نانوذرات داشته و به عبارت بهتر اندازه کلوخه‌های این ذرات را بیشتر تحت تاثیر قرار می‌دهند.

برای توجیه چگونگی تاثیرگذاری الکلها بر میزان اندازه کلوخه‌ها و کیفیت سیال سازی ذرات، از دو عامل تعیین کننده

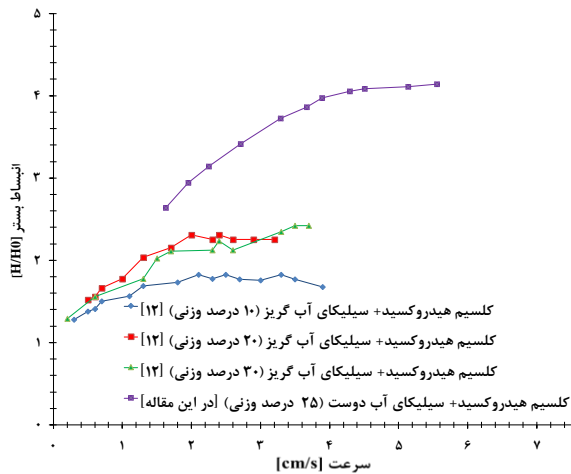
سطح بستر به ارتفاع اولیه آن و مشاهداتی از نظر حضور یا عدم حضور حباب و کانالی شدن یا نشدن در سیستم بررسی می‌گردد. به منظور بررسی مقدار جذب، گاز خروجی از راکتور بستر سیال به طور پیوسته وارد مخزنی محتوی  $120$  میلی‌لیتر آب مقطر (با  $\text{pH}$  حدود  $6/45$ ) شده و با مشاهده تغییراتی که در  $\text{pH}$  اتفاق می‌افتد میزان جذب در شرایط مختلف مورد مقایسه قرار می‌گیرد. به منظور توزیع یکنواخت و همگن سازی در مخزن آب از یک همزن و به منظور اندازه گیری  $\text{pH}$  از دستگاه  $\text{pH}$  متر استفاده می‌شود. قبل از هر گونه جذب تمامی قسمت‌های دستگاه شامل خطوط عبور گاز، بستر و حتی خود جاذب‌ها توسط نیتروژن خالص شسته می‌شوند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تاثیر الکل‌های مختلف

به منظور مشاهده تاثیر استفاده از الکل‌های مختلف در نحوه سیال سازی جاذب اصلاح شده با سیلیکای آب دوست و مقایسه‌ی آن با جاذب معمولی، آزمایشهایی در حضور الکل‌های متانول، ۲- پروپانول و ۲- بوتانول انجام می‌شود الکلها بدلیل تاثیر بر پیوندهای سطحی موجود بین ذرات آب دوست، سیالیت این ذرات را تحت تاثیر قرار می‌دهند [۱۴]. در صورت افزودن بخار الکل به گاز ورودی این مولکولها از سر قطبی خود بر روی نانو ذرات سیلیکای آب دوست جذب شده و به واسطه کاهش اثر نیروهای هیدروژنی قوی بین این نانوذرات باعث تغییر رفتار سیالیت کلوخه‌ها می‌شوند. همین امر می‌تواند توجیه افزایش انبساط بستر سیلیکای آب دوست در حضور الکل‌های مختلف باشد [۱۴]. حال زمانی که ذرات  $\text{Ca(OH)}_2$  بر روی نانو ذرات سیلیکای آب دوست پوشانده می‌شوند نیز تاثیر الکلها بر ذرات سیلیکا پابرجا بوده و با بهبود سیال سازی این ذرات در مجموع رفتار سیالیت جاذب اصلاح شده نیز بهبود یافته و انبساط بستر بیشتر می‌شود. نتایج میزان افزایش ارتفاع سطح آزاد بستر نسبت به ارتفاع اولیه آن برای جاذب اصلاح شده و اصلاح نشده در حضور الکل‌های مختلف و در سرعت‌های مختلف گاز در شکل ۲ نشان داده شده است.

مقدار ۳۰٪: چهار اندکی کاهش می‌شود (شکل ۳). این پژوهشگران نهایتاً با توجه به رابطه‌ی درصد لازم برای پوشش دهی (SAC)<sup>۶</sup>، درصد وزنی ۱۵ از ذرات سیلیکای آب‌گریز را به عنوان درصد وزنی بهینه برای بهبود سیال‌سازی ذرات  $Ca(OH)_2$  انتخاب نمودند [۱۷].



شکل (۳) مقایسه‌ی نتایج رفتار سیالیت جاذب اصلاح شده با سیلیکای آب‌دوست در حضور الکل متانول و جاذب اصلاح شده با سیلیکای آب‌گریز (این پژوهش) با پژوهش قبل.

همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود میزان انبساط بستر نمونه‌ی اصلاح شده با ۲۵٪ سیلیکای آب‌دوست در حضور الکل متانول (این پژوهش) در تمام سرعت‌ها نسبت به میزان انبساط بستر نمونه‌ی اصلاح شده با سیلیکای آب‌گریز در پژوهش این محققین [۱۲] تفاوت قابل توجهی داشته و رفتار سیالیت بهتری نشان می‌دهد. این نتیجه جایگاه استفاده از ذرات سیلیکای آب‌دوست را جایگزین ذرات سیلیکای آب-گریز در بهبود سیال‌سازی جاذب  $Ca(OH)_2$  بخوبی مشخص می‌نماید. لازم به ذکر است که دلیل نتیجه بهتر سیال‌سازی برای جاذب اصلاح شده با سیلیکای آب‌گریز در این پژوهش با نمونه مشابه پژوهش قبلی [۱۲] را می‌توان به استفاده از غربال با اندازه‌ی مش ۳۰۰ میکرون نسبت داد که باعث حذف کلوخه‌های اولیه بزرگ نانوذرات شده است.

به منظور نشان دادن نحوه‌ی پوشش‌دهی نمونه‌ی اصلاح شده با سیلیکای آب‌دوست در حضور متانول و نمونه‌ی اصلاح شده با سیلیکای آب‌گریز از آنالیز SEM استفاده شد که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است.

پتانسیل سطحی ( $\Psi_0$ ) و ضریب دی‌الکتریک ( $\epsilon$ ) که در مورد پایداری محلول‌های کلوئیدی نانوذرات نقش اصلی ایفا می‌کنند استفاده شد. پتانسیل سطحی معیاری برای مشخص کردن پایداری محلول‌های کلوئیدی می‌باشد بطوریکه هر چه پتانسیل سطحی یک محلول کمتر باشد، ذرات تمایل بیشتری برای به هم چسبیدن و کلوخه شدن دارند، در عوض هر چه قدر این مقدار بیشتر باشد، ذرات تمایلی به تجمع و کلوخه شدن ندارند، در نتیجه کلوخه‌ها ریزتر بوده و محلول کلوئیدی پایدارتر است [۱۵]. از طرف دیگر توانایی حلال در جداسازی یون‌های مثبت و منفی از یکدیگر با استفاده از مفهومی به نام ضریب دی‌الکتریک مشخص می‌شود که هر چه مقدار آن بیشتر باشد حلال قطبی‌تر خواهد بود [۱۶]. با توجه به این توضیحات، الکی که بالاترین مقدار پتانسیل سطحی و ضریب دی‌الکتریک را داراست، مناسب‌ترین الکل برای پایداری محلول‌های کلوئیدی نانو ذرات می‌باشد. با همین توجیه، به نظر می‌رسد در فاز گازی نیز مولکول‌های بخار الکی که بیشترین مقادیر پتانسیل سطحی و ضریب دی‌الکتریک را دارند، تاثیر بهتری در کاهش اندازه کلوخه‌های نانوذرات سیلیکای آب-دوست و در نتیجه رفتار بهتری برای سیالیت جاذب اصلاح شده خواهند داشت. برای سه الکل متانول، ۲- پروپانول و ۲- بوتانول، مقادیر پتانسیل سطحی به ترتیب برابر  $40 \pm 0.6$ ،  $54 \pm 0.5$ ،  $31 \pm 1.4$  و مقادیر ضریب دی‌الکتریک به ترتیب برابر ۳۲، ۱۸٫۶، ۱۵٫۷ می‌باشد [۱۳]. بالاترین مقدار پتانسیل سطحی در بین الکل‌ها به ترتیب متعلق به ۲- پروپانول و متانول بوده و همچنین بالاترین ضریب دی‌الکتریک در بین این الکل‌ها به ترتیب متعلق به متانول و ۲- پروپانول می‌باشد. بنابراین انتظار می‌رود این دو الکل رفتار سیال‌سازی بهتری را در مقایسه با الکل ۲- بوتانول ارائه دهند که نتایج آزمایشگاهی ارائه شده در نمودار شکل ۲ نیز این نظریه را تایید می‌نماید.

### ۲-۳- مقایسه‌ی رفتار سیالیت جاذب اصلاح شده با پژوهش‌های قبلی

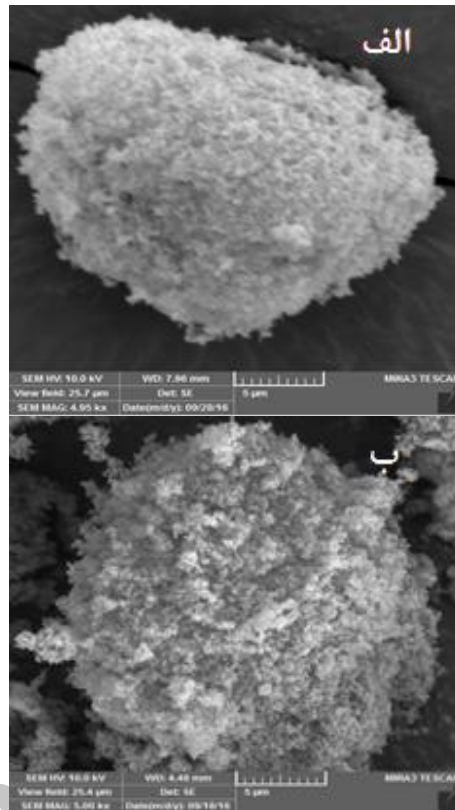
شکل ۳ میزان انبساط بستر جاذب‌های مورد استفاده در این پژوهش را در مقایسه با پژوهش‌های قبلی نشان می‌دهد. در پژوهشی که والورده و همکارانش در بررسی رفتار سیالیت جاذب  $Ca(OH)_2$  اصلاح شده با ذرات سیلیکای آب‌گریز انجام دادند [۱۲] مشاهده کردند با افزایش درصد وزنی این نانو مواد تا مقدار ۲۰٪ انبساط بستر بهبود یافته ولی با افزایش بیشتر به

<sup>۶</sup>Surface Area Coverage (SAC)

با لگاریتم گرفتن از رابطه‌ی ۱ رابطه‌ی بین نسبت سرعت ظاهری گاز ( $U_g$ ) به سرعت نهایی گاز ( $U_t$ ) توسط معادله‌ی خطی زیر بدست می‌آید [۱۸، ۱۹].

$$\log U_g = \log U_t + n \log \varepsilon_b \quad (2)$$

به منظور یافتن دلیل تفاوت در سیال‌سازی نمونه‌های مختلف به کمک معادله‌ی ریچاردسون-زاکی می‌توان نمودار  $\log U_g$  نسبت به  $\log \varepsilon_b$  را رسم کرد. با رسم این نمودار مقادیر  $n$  و  $U_t$  بدست می‌آید که از روی مقدار  $n$  در معادله‌ی R-Z می‌توان رفتار سیال‌سازی را توجیه کرد. در معادله‌ی R-Z، تخلخل اولیه‌ی بستر ( $\varepsilon_0$ ) برای بستر حاوی نانو ذرات سیلیکای آب‌دوست با توجه به منابع مختلف در محدوده‌ی ۰٫۲ تا ۰٫۲۵ در نظر گرفته می‌شود که در این پژوهش تخلخل ۰٫۲۲ برای محاسبات انتخاب می‌شود [۱۸]. همچنین برای بستر حاوی ذرات  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  با توجه به بالا بودن دانسیته‌ی بالک و چگالی آنها، مقدار  $\varepsilon_0$  حدود ۰٫۱۴ انتخاب شد [۱۸]. نتیجه به عنوان مثال برای نمونه جاذب اصلاح شده با ۲۵ درصد وزنی سیلیکا از مقدار  $\varepsilon_0$  با استفاده از رابطه  $0.25 \times \varepsilon_{0, \text{SiO}_2} + 0.75 \times \varepsilon_{0, \text{Ca}(\text{OH})_2}$  برابر ۰٫۱۶ محاسبه می‌شود. به همین ترتیب برای نمونه‌های اصلاح شده با سیلیکای آب‌گریز مقدار  $\varepsilon_0$  برای درصدهای وزنی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ به ترتیب برابر ۰٫۱۴۸، ۰٫۱۵۶ و ۰٫۱۶۴ انتخاب می‌شود. نتایج نمودار لگاریتمی سرعت ظاهری گاز در مقابل تخلخل بستر برای نمونه‌های مورد استفاده در این پژوهش و پژوهش قبلی در شکل ۵ ارائه شده است. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که شیب نمودار در حالت نمونه‌ی اصلاح شده با سیلیکای آب‌دوست در حضور الکل متانول بیشتر از نمونه‌ی اصلاح شده با سیلیکای آب‌گریز است. مقادیر  $n$  محاسبه شده از معادله‌ی R-Z در جدول ۱ ارائه شده است. همانطور که در این جدول نیز مشاهده می‌شود مقدار  $n$  با بهبود سیال‌سازی افزایش می‌یابد بطوریکه این مقدار برای جاذب اصلاح شده با سیلیکای آب‌دوست در حضور الکل متانول بیشترین مقدار و برای نمونه‌ی اصلاح شده با سیلیکای آب‌گریز در پژوهش‌های قبلی [۱۲] کمترین مقدار را دارد. مطابق با پژوهشی که وانگ و گلدارت [۱۹] انجام داده‌اند هرچه مقدار  $\frac{n}{4.65}$  نزدیک به ۱ و بیشتر از آن باشد سیالیت ذرات بهتر بوده و به رفتار سیالیت ذره‌ای<sup>۹</sup> نزدیکتر است که به مفهوم میزان انبساط بیشتر، عدم



شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های جاذب پوشش داده شده با (الف) ۲۵ درصد وزنی سیلیکای آب-دوست (ب) ۲۵ درصد وزنی سیلیکای آب‌گریز

همانطور که در این اشکال دیده می‌شود در هر دو نمونه ذرات  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  و سیلیکا به خوبی بر روی هم پراکنده شده‌اند و پوشش یکنواختی از ذرات  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  بر روی نانو ذرات سیلیکا در هر دو شکل مشاهده می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تفاوت در انبساط بستر این دو نمونه به دلیل نحوه‌ی پوشش ذرات نبوده و شاید بتوان این تفاوت را به تاثیر قابل توجه الکل متانول بر روی کلوخه‌های ذرات سیلیکای آب‌دوست نسبت داد.

ریچاردسون و زاکی در سال ۱۹۵۴ در تحقیقات خود درباره فرآیند سیالیت، وجود رابطه‌ای نمایی بین درصد فضای خالی بستر ( $\varepsilon_b$ ) و نسبت سرعت ظاهری گاز<sup>۷</sup> ( $U_g$ ) به سرعت نهایی<sup>۸</sup> ( $U_t$ ) را تایید کردند و آن را به صورت معادله زیر نشان دادند:

$$U_g = U_t \varepsilon_b^n \quad (1)$$

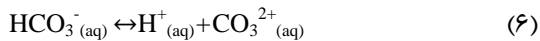
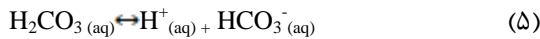
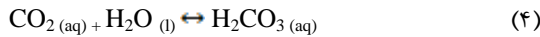
<sup>۹</sup>Agglomerate Particulate Fluidization (APF)

<sup>۷</sup>Superfacial Gas Velocity

<sup>۸</sup>Terminal Velocity

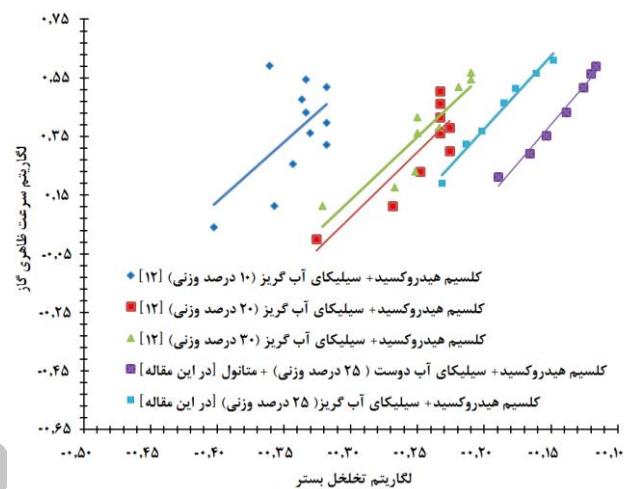
## بهبود رفتار سیال‌سازی جاذب $Ca(OH)_2$ با استفاده از نانوذرات سیلیکا و نقش آن در میزان جذب $CO_2$ در بستر سیال

مقدار pH در حدود عدد ۴٫۷۵ ثابت خواهد ماند که این مقدار ثابت برابر حلالیت  $CO_2$  در فشار اتمسفری و دمای آزمایش است.



برای مقایسه جذب  $CO_2$  توسط دو نوع جاذب اصلاح شده با سیلیکای آب‌دوست و آب‌گریز و همچنین این موضوع که آیا ارتباطی بین نوع سیالیت و میزان جذب وجود دارد نمونه‌هایی انتخاب شده و مورد بررسی قرار می‌گیرند. نمونه های انتخاب شده شامل؛ نمونه ۱: عدم حضور جاذب، نمونه ۲: جاذب اصلاح نشده، نمونه ۳: جاذب اصلاح شده با سیلیکای آب‌دوست با بهترین رفتار سیالیت (درصد وزنی ۲۵ در حضور الکل متانول) و نمونه ۴: جاذب اصلاح شده با سیلیکای آب-گریز (با شرایط مشابه نمونه قبل) هستند. شکل ۶ میزان ارتفاع سطح آزاد بستر نسبت به ارتفاع اولیه را برای این نمونه ها نشان می‌دهد. همچنین نتایج آنالیز جذب برای این نمونه‌ها در شکل ۷ ارائه شده است.

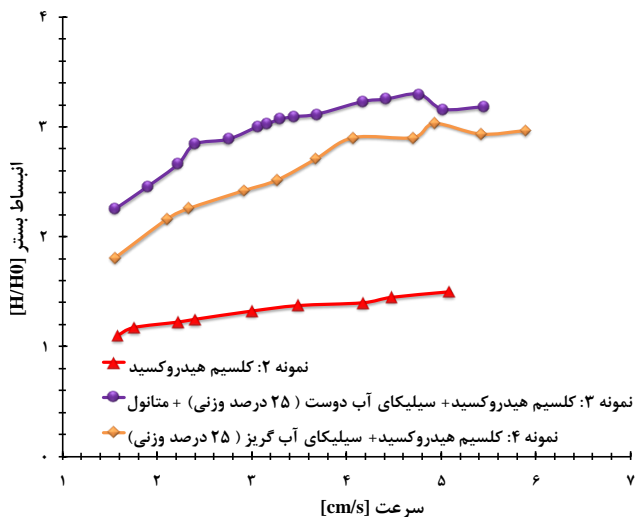
حضور جابه‌های گازی در بستر و نیز توزیع یکنواختی از اندازه ذرات جاذب در طول بستر می‌باشد. همانطور که واضح است مقدار  $\frac{n}{4.65}$  جاذب اصلاح شده با سیلیکای آب‌دوست در حضور الکل متانول و نیز جاذب اصلاح شده با سیلیکای آب‌گریز در این پژوهش نزدیک به ۱ بوده در صورتیکه برای جاذب اصلاح شده در پژوهش‌های قبلی از ۱ کمتر است. بنابراین نتایج حاصل از مدل R-Z نیز تاثیر مثبت الکل متانول را در بهبود سیال‌سازی جاذب اصلاح شده با سیلیکای آب‌دوست بخوبی نشان می‌دهد.



شکل (۵) نمودار لگاریتمی سرعت ظاهری گاز در مقابل تخلخل بستر (R-Z) برای جاذبهای مختلف

جدول (۱) مقادیر n محاسبه شده از معادله R-Z برای جاذبهای مختلف مورد بررسی

جاذب اصلاح شده	٪ ۱۰ آب‌گریز (۱۱۲)	٪ ۲۰ آب‌گریز (۱۱۲)	٪ ۳۰ آب‌گریز (۱۱۲)	٪ ۲۵ آب‌گریز (۴۹۸)	٪ ۲۵ آب‌دوست (۵۳۰)
n	۳٫۸۳	۴٫۴۶	۴٫۳۰	۴٫۹۸	۵٫۳۰



شکل (۶) نمودار میزان انبساط سطح آزاد بستر برای نمونه های مختلف

### ۳-۳- نتایج جذب

واکنشهایی که حین جذب  $CO_2$  در داخل آب اتفاق می‌افتد می‌توان به صورت واکنش‌های ۳ الی ۶ [۲۰] خلاصه نمود که منجر به کاهش تدریجی pH می‌گردند. زمانی که  $CO_2$  در آب حل می‌شود به اسید کربنیک ( $H_2CO_3$ ) تبدیل می‌شود. با افزایش حضور اسید کربنیک در آب میزان هیدروژن آزاد بالا رفته و در نتیجه میزان pH کاهش پیدا می‌کند (واکنش‌های ۵ و ۶). تغییرات pH تا زمانی ادامه می‌یابد که آب به حد اشباع خود از  $CO_2$  در دمای آزمایش برسد و بعد از آن

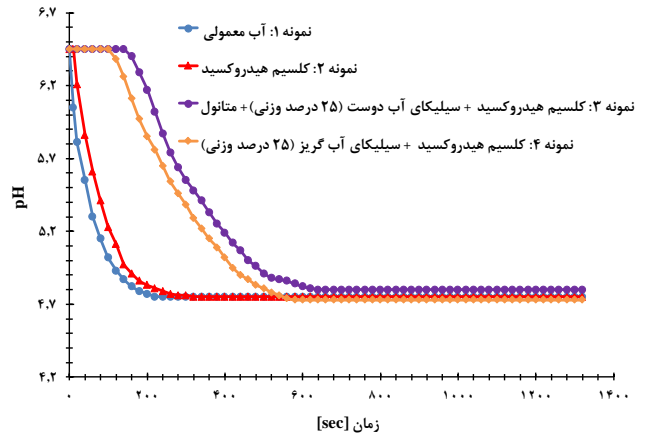
جذب  $\text{CO}_2$  توسط آن جاذب به کمک روش pH متری نشان داد. این نتایج بخوبی اهمیت استفاده از جاذب اصلاح شده با نانوذرات سیلیکای آبدوست در حضور الکل جایگزین جاذب اصلاح شده با نانوذرات سیلیکای آب گریز را تایید می‌نمایند.

#### ۴- جمع بندی

در این تحقیق فرایند جذب  $\text{CO}_2$  توسط جاذب بر پایه  $\text{Ca(OH)}_2$  مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور ابتدا رفتار سیالیت جاذبهای  $\text{Ca(OH)}_2$  و نیز جاذب اصلاح شده با نانوذرات سیلیکای آبدوست و آب گریز در یک بستر سیال گاز-جامد مطالعه می‌شود. نتایج سیال سازی حاکی از تاثیر قابل ملاحظه الکلهای متانول و ۲-پروپانول بر افزایش انبساط بستر برای جاذب اصلاح شده با نانوذرات سیلیکای آبدوست بود. این تاثیر به مقدار بالای دو خصوصیت پتانسیل سطحی و ضریب دی الکتریک برای این دو الکل نسبت داده شد. تصاویر SEM تهیه شده از دو نمونه جاذب اصلاح شده با نانوذرات سیلیکای آبدوست و آب گریز اختلاف قابل ملاحظه‌ای را در نحوه پوشش بین ذرات نشان نداده و این امر نقش قابل توجه الکلها را در بهبود کیفیت سیالیت نمونه پوشش داده شده با ذرات سیلیکای آبدوست نشان می‌دهد. برای بررسی میزان جذب  $\text{CO}_2$  توسط جاذبهای مورد بررسی، از روش تغییرات pH آب خالص استفاده می‌شود. این آزمایشها به وضوح رابطه‌ی کیفیت سیال سازی جاذب را با میزان جذب  $\text{CO}_2$  توسط آن جاذب نشان دادند. بطوریکه هیدروکسید کلسیم اصلاح شده با نانو ذرات سیلیکای آبدوست رفتار جذب بهتری را در مقایسه با جاذبهای دیگر داشته و تغییرات pH آب خالص در حضور این جاذب در زمانهای بیشتری آغاز می‌شود. کلیه نتایج حاصل از این تحقیق و مقایسه آن با تحقیقات گذشته، اهمیت استفاده از جاذب اصلاح شده با نانو ذرات سیلیکای آبدوست جایگزین جاذب اصلاح شده با نانو ذرات سیلیکای آب گریز را تایید می‌نماید، زیرا این جاذبها هم میزان جذب بیشتری داشته و هم از نظر اقتصادی هزینه تهیه کمتری دارند.

#### تشکر و قدردانی

بدینوسیله نویسندگان این مقاله از آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز برای انجام تست SEM و نیز آزمایشگاه راکتور و کاتالیست دانشکده‌ی مهندسی شیمی و نفت این دانشگاه بخاطر ارایه‌ی امکانات برای انجام آزمایشهای مربوط به جذب تشکر می‌نمایند.



شکل (۷) نمودار تغییرات pH با گذر زمان برای نمونه‌های مختلف

همانطور که در این شکل دیده می‌شود رفتار تغییرات pH در نمونه جاذب اصلاح نشده بسیار مشابه جذب درون آب خالص در عدم حضور جاذب در بستر می‌باشد. در بررسی نمونه اول، مخلوط گازی نیتروژن و  $\text{CO}_2$  از درون یک بستر خالی از جاذب گذشته و وارد آب خالص می‌شود و تغییرات pH با گذر زمان ثبت می‌شود. به عبارت بهتر با ورود  $\text{CO}_2$  موجود در مخلوط گازی به درون آب، بلافاصله واکنشهای ذکر شده اتفاق افتاده و تغییر در pH آغاز می‌گردد. جاذب اصلاح نشده نیز دلیل رفتار بسیار نامطلوب سیالیت (کانالیزه شدن) قادر به جذب  $\text{CO}_2$  نبوده و گاز عبوری به راحتی از درون این کانالها گذر کرده و به درون آب وارد می‌شود و در نتیجه آب خیلی سریع و در حدود ۲۰۰ ثانیه (مشابه با نمونه ۱) به حالت اشباع می‌رسد. در مورد نمونه شماره ۳ که بهترین رفتار سیالیت را دارد pH تا مدت زمان تقریباً ۲۰۰ ثانیه بدون تغییر باقی می‌ماند که این امر نشان دهنده عدم ورود گاز  $\text{CO}_2$  به درون آب خالص و در نتیجه جذب توسط این نمونه در حین سیالیت می‌باشد. به عبارت بهتر چون در این نمونه تماس بین گاز و جامد در درون بستر سیال بیشتر می‌باشد در نتیجه خروج گاز  $\text{CO}_2$  از بستر سیال در مدت زمان طولانی‌تری اتفاق می‌افتد و زمان رسیدن pH به حد ثابت اشباع در انتهای آزمایش نیز بیشتر می‌گردد. با مقایسه رفتار جذب نمونه‌های آبدوست و آب گریز (نمونه‌های شماره ۳ و ۴) نیز می‌توان ملاحظه کرد که به دلیل سطح تماس بهتر بین گاز و ذرات ناشی از زیاد بودن انبساط بستر (شکل ۶)، زمان ثابت ماندن pH در ابتدای آزمایش برای این نمونه‌ها بیشتر بوده و pH انتهایی نیز دیرتر به حالت ثابت می‌رسد. در مجموع می‌توان به وضوح رابطه‌ی کیفیت سیال سازی یک جاذب را با میزان



- [13] J. M. Valverde, F. J. Duran, F. Pontiga and H. Moreno (2012) "CO<sub>2</sub> capture enhancement in a fluidized bed of a modified Geldart C powder, Powder technology, 224, 247-252.
- [14] M. Tahmasebpoor, L. de Martín, M. Talebi, N. Mostoufi, J. R. vanOmmen (2013) "The role of the hydrogen bond indense nanoparticle–gas suspensions", Physical Chemistry Chemical Physics, 15, 5788-5793.
- [15] F. Barbagini (2009) "A Fundamental Study of Particle-Substrate Interactions in Liquids of Low Polarity (Een fundamentele studie van deeltjes-substraat interacties in vloeistof met lage polariteit)".
- [16] H. J. Butt, M. Kappl (2009) "Surface and Interfacial Forces" ,Wiley -VCH.
- [17] J. Perez-Vaquero, J. M. Valverde, S. Quintanilla (2013) "Flow properties of CO<sub>2</sub> sorbent powders modified with nano silica", Powder technology, 249, 443-455.
- [18] X. Liang, Y. Zhou, L. Zou, j. Kong, J. Wang, T. Zhou (2016) "Fluidization behavior of binary iron-containing nanoparticle mixtures in a vibro-fluidized bed", Powder Technology.
- [19] D. Geldart, A.C.Y. Wong (1984) "Fluidization of powders showing degrees of cohesiveness—I. Bed expansion", Chemical Engineering Science, 39, 1481–1488.
- [20] H. Sang-Jun, M. Yoo, D-W. Kim, and J. Ho Wee (2011) "Carbon dioxide capture using calcium hydroxide aqueous solution as the absorbent", Energy & Fuels, 25, 3825-3834.
- [1] D. Aaron, C. Tsouris (2005) "Separation of CO<sub>2</sub> from flue gas: a review", Separation Science and Technology, 40, 321-348.
- [2] C. M. White, B. R. Strazisar, E.J. Granite, J. S. Hoffman, H. W. Pennline (2003) "Separation and capture of CO<sub>2</sub> from large stationary sources and sequestration in geological formations- coalbeds and deep saline aquifers", Journal of the Air & Waste Management Association, 53, 645-715.
- [3] علیرضا. سودمنداصلی، اسماعیل. فاتحی فر، (۱۳۸۳)، " بررسی روش‌های مختلف جذب کربن دی اکسید از گازهای خروجی نیروگاه‌ها، انتخاب روش بهینه جذب و طراحی واحدی برای تولید کربن دی اکسید موردنیاز در صنایع نوشابه سازی " ، نهمین کنگره ی مهندسی شیمی و نفت ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران.
- [4] C. H. Yu ,C.-H. Huang, C. S. Tan (2012) "A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption", Aerosol Air Qual. Res, 12, 745-769.
- [5] A. E. Creamer, B. Gao (2015), Carbon Dioxide Capture: An Effective Way to Combat Global Warming: Springer.
- [6] A.H. Lu, G.P. Hao (2013) "Porous materials for carbon dioxide capture, Annual Reports Section A "Inorganic Chemistry, 109, 484-503.
- [7] N. Phalak, W. Wang, L. S. Fan (2013) "Ca(OH)<sub>2</sub>-Based Calcium Looping Process Development at The Ohio State University", Chemical Engineering & Technology, 36, 1451-1459.
- [8] C.Hawthorne, H. Dieter, A. Bidwe, A. Schuster, G. Scheffknecht, S. Unterberger, M. Käß (2011) "CO<sub>2</sub> capture with CaO in a 200 kWth dual fluidized bed pilot plant", Energy Procedia, 4, 441-448.
- [9] P. Chiesa, S. Consonni, (1999), "Shift reactors and physical absorption for low-CO<sub>2</sub> emission IGCCs", Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 121, 295-305.
- [10] G.T. Rochelle (2009) "Amine scrubbing for CO<sub>2</sub> capture, Science", 325, 1652-1654.
- [11] M. Schmidt, C. Roßkopf, M. Linder, A. Wörner (2014) "Operation modes and process integration of a thermochemical heat storage system based on CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>".
- [12] J. M. Valverde, F. Pontiga, M. A. Soria-Hoyo, S. Quintanilla, H. Moreno, F. J. Duran and M. J. Espin (2011) "Improving the gas–solids contact efficiency in a fluidized bed of CO<sub>2</sub> adsorbent fine particles", Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 14906-14909.

## Improving the fluidization behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adsorbent by $\text{SiO}_2$ nanoparticles and its role on $\text{CO}_2$ adsorption in fluidized bed

Omid Amjadi, Maryam Tahmasebpour\*, Hassan Aghdasinia

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

---

### ABSTRACT

$\text{CO}_2$  adsorption as the most important greenhouse gas and the main cause of global warming has recently become as one of the major issues in the world. In this research, modification of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sorbent by adding hydrophilic and hydrophobic silica nanoparticles to improve the  $\text{CO}_2$  adsorption process is investigated. The experiments which are carried out in a gas-solid fluidized bed show that using the vapor of methanol and 2-propanol alcohols have the most significant effect on fluidization behavior of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -hydrophilic silica adsorbent.  $\text{CO}_2$  adsorption experiments by monitoring pH of pure water shows that modification increases the adsorption period to 3 times. In addition, the adsorbent modified by hydrophilic silica in the presence of alcohol shows more  $\text{CO}_2$  adsorption in comparison with adsorbent modified by hydrophobic silica. For more investigations SEM analysis and also Richardson-Zaki equation are used.

All right reserved.

---

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: October 24, 2016

Received in revised form: April 23, 2017

Accepted: September 7, 2017

---

Key words:

Adsorption,

$\text{CO}_2$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  adsorbent

Silica nanoparticles

Fluidized bed

\* Corresponding author

tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

---