



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

مقاله پژوهشی

## ارزیابی اصلاح ساختار جاذب سنگ‌آهک معدنی بر عملکرد آن در جذب دی‌اکسیدکربن طی فرآیند چرخه کلسیم

حمیدرضا رمضان بهتاش، مریم طهماسب‌پور\*

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

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

**زمینه و هدف:** یکی از چالش‌های بزرگ فرآیند چرخه کلسیم، از بین رفتن ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن جاذب‌های کلسیمی در طول چرخه‌های متوالی به دلیل افزایش مکانیسم تف‌جوشی است. در همین راستا، در مطالعه حاضر سعی شد تا با بکارگیری روش‌های هیدراسیون و اسیدزنی، به بهبود عملکرد میزان تبدیل کربناسیون در چرخه‌های مختلف پرداخته شود. **روش بررسی:** پس از تهیه جاذب‌های پایه کلسیم‌اکسید و اصلاح شده با روش هیدراسیون و اسیدزنی، برای اطمینان از آماده‌سازی صحیح جاذب‌ها و بررسی ساختار جاذب‌های بدست آمده، از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس و برون‌امیت-تلا استفاده شد. سپس، برای بررسی عملکرد میزان جذب از دستگاه وزن‌سنج گرمایی استفاده گردید. **یافته‌ها:** نتایج بدست آمده از واکنش کربناسیون نشان داد که میزان تبدیل موثر برای جاذب‌های سنگ‌آهک اولیه و نوع اصلاح شده آن با روش اسیدزنی و هیدراسیون در انتهای چرخه اول به ترتیب ۷۵، ۸۶ و ۷۳ درصد و در انتهای چرخه بیستم به ترتیب ۲۴، ۳۸ و ۲۶ درصد بوده که نشان از بهبود ظرفیت جذب جاذب به دلیل تشکیل استات کلسیم و به طبع آن، تشکیل ساختار پایدارتر و متخلخل‌تر جاذب مورد استفاده است. نتایج تاثیر استفاده از جاذب‌های سنگ‌آهک اولیه و نوع اصلاح شده آن با روش اسیدزنی و هیدراسیون نشان داد که میزان کاهش ظرفیت جذب جاذب‌ها در طول بیست چرخه به ترتیب معادل ۶۹، ۵۸ و ۶۷ درصد بوده که نشان از بهبود بیشتر پایداری جاذب در صورت استفاده از روش اسیدزنی است. **نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج بدست آمده، روش اسیدزنی را می‌توان به عنوان یکی از کارآمدترین روش‌ها برای بهبود عملکرد جاذب‌های کلسیم اکسید، مورد استفاده قرار داد.

**تاریخ دریافت:** ۱۴۰۲/۱۱/۳۰  
**تاریخ ویرایش:** ۱۴۰۳/۰۲/۱۹  
**تاریخ پذیرش:** ۱۴۰۳/۰۲/۲۴  
**تاریخ انتشار:** ۱۴۰۳/۰۶/۲۶

**واژگان کلیدی:** چرخه کلسیم، جذب دی‌اکسید کربن، هیدراسیون، اسیدزنی، کربناسیون

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

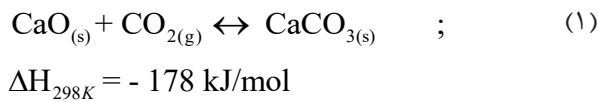
Please cite this article as: Ramezan Behtash H, Tahmasebpour M. Evaluation of the structure modification of mineral limestone sorbent on its performance in CO<sub>2</sub> capture during the calcium looping process. Iranian Journal of Health and Environment. 2024;17(2):359-76.



## مقدمه

گرمایش کره زمین به یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی در قرن بیست و یکم تبدیل شده است، چراکه در دنیای صنعتی امروز، نیروگاه‌های سوخت فسیلی غلظت زیادی از گاز دی‌اکسیدکربن ( $\text{CO}_2$ ) را وارد محیط می‌کنند که عامل اصلی گرمایش جهانی و تغییر اقلیم است (۱-۴). انتشار گازهای گلخانه‌ای (Green House Gas) و بخصوص دی‌اکسیدکربن، در حال تبدیل شدن به یک تهدید بالقوه برای زندگی انسان است (۵-۸). به همین دلیل، توسعه پایدار سیستم‌های انرژی به عنوان یکی از اولویت‌های اصلی شناخته می‌شود. چالش دوگانه‌ای که صنعت انرژی با آن مواجه است، پاسخگویی به این تقاضا با عرضه انرژی قابل اعتماد و مقرون به صرفه و در عین حال با حداقل اثرات زیست‌محیطی، به ویژه با توجه به کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای است (۹-۱۱). بسته به نوع سوخت، فشار جزئی دی‌اکسیدکربن و فشار جریان گاز، از فناوری‌های مختلفی برای جذب دی‌اکسیدکربن از گازهای خروجی نیروگاه‌های فسیلی استفاده می‌شود که آن‌ها را می‌توان به سه دسته عملیات پیش از احتراق، پس از احتراق و اکسی احتراق تقسیم کرد (۱۲-۱۴). از میان روش‌های اشاره شده، روش پس از احتراق به دلیل مزایای عمده‌ای از قبیل مصرف انرژی پایین، هزینه عملیاتی مقرون به صرفه و عدم نیاز به تجهیزات پیشرفته بیشتر مورد توجه صنایع قرار گرفته است (۱۵). در میان فناوری‌های توسعه‌یافته، فرایند پس از احتراق چرخه کلسیم (Calcium Looping) یکی از امیدوارکننده‌ترین سیستم‌ها به دلیل مزایای اقتصادی و کارایی مناسب آن در مقایسه با سیستم‌های مشابه که هم‌اکنون در مقیاس صنعتی کار می‌کنند، معرفی شده است. این فرایند که در ابتدا توسط Shimizu و همکاران در سال ۱۹۹۹ معرفی شد، به دلیل داشتن مزایای مهم از قبیل جاذب ارزان و سهولت احیای جاذب، مطلوب‌ترین روش برای جذب دی‌اکسیدکربن در نیروگاه‌های سوخت فسیلی است (۱۶). فرایند چرخه کلسیم بر اساس واکنش برگشت‌پذیر ۱ (معادله ۱) و به صورت کربناسیون کلسیم اکسید توسعه‌یافته است؛ بدین‌صورت که کلسیم اکسید بعد از واکنش با گاز دی‌اکسیدکربن به کلسیم کربنات

تبدیل‌شده، سپس تحت دمای بالا به صورت برگشت‌پذیر مجدداً به کلسیم اکسید تبدیل شده و در نتیجه دی‌اکسیدکربن جذب شده از گازهای خروجی تأسیسات و نیروگاه‌ها آزاد شده و آماده انتقال و ذخیره‌سازی می‌گردد (۱۷):



مطالعات مربوط به فرایند چرخه کلسیم را می‌توان در سیستم راکتور بسترسیمال یا توسط آنالیز وزن‌سنج گرمایی (Thermogravimetric Analyzer (TGA)) انجام داد (۱۸). صرف‌نظر از اینکه فرایند مذکور در چه دستگاهی انجام شود، در حالت کلی دو مرحله تحت عناوین کربناسیون و کلسیناسیون در فرایند چرخه کلسیم وجود دارد که به ترتیب در دو راکتور با نام‌های کربناتور (Carbonator) و کلسینر (Calciner) انجام می‌گیرند. در کربناتور، ذرات جاذب با غلظت کم دی‌اکسیدکربن در دمای حدود  $600-650^\circ\text{C}$  واکنش می‌دهند. سپس ذرات کربنات شده به داخل کلسینر فرستاده می‌شوند که در آنجا جریانی از اکسیژن خالص به همراه سوخت دوم برای تامین گرمای مورد نیاز در دمای  $1000-850^\circ\text{C}$  سوزانده شده که در نتیجه آن جاذب‌ها برای چرخه جدید بازیابی شده و به کربناتور بازگردانده می‌شوند. هم‌زمان با خروج مواد اضافی، درصد جزئی از جاذب غیرفعال شده به همراه آن‌ها از سیستم خارج می‌شود. بدین منظور جریانی از کلسیم کربنات خالص جهت جبران جاذب ازدست‌رفته تحت عنوان جریان جبران (Makeup flow) به این راکتور وارد می‌شود (۱۹).

واکنش کربناسیون شامل دو مرحله کنترل‌کننده شیمیایی (سینتیک سریع) و مرحله کنترل‌کننده نفوذ (سینتیک کند) است (۲۰). در لحظات ابتدایی واکنش، گاز کربن دی‌اکسید بر روی سطح آزاد کلسیم اکسید قرار گرفته و پس از انجام واکنش با آن، کلسیم کربنات تولید می‌شود. از آنجایی که سرعت واکنش در لحظات اولیه زیاد است، در مدت زمان کوتاهی، درصد تبدیل بالایی از کلسیم کربنات حاصل می‌شود. با انجام

استفاده از روش هیدراسیون به عنوان یکی از روش‌های آسان و ارزان به‌شمار می‌رود (۳۰). Wang و همکاران (۳۱) سنگ‌آهک طبیعی کلسینه شده با آب مقطر را به روش هیدراسیون اصلاح کردند. نتایج نشان داد که میزان تبدیل نمونه هیدراته شده در چرخه اول بالاتر از کلسیم اکسید اولیه است و نمونه بدون هیدراسیون به‌سرعت فعالیت خود را از دست می‌دهد، به‌طوری‌که در پایان چرخه ۱۹ ام میزان تبدیل نمونه هیدراته شده به حدود ۴۹ درصد می‌رسد؛ درحالی‌که مقدار متناظر برای نمونه اولیه حدود ۳۱ درصد گزارش شد و به عبارت بهتر، پس از طی چرخه‌های متوالی کربناسیون/کلسیناسیون، میزان تبدیل نمونه بدون هیدراسیون به میزان بیشتری کاهش یافت. در مطالعه‌ای که توسط Hughes و همکاران (۳۲) انجام شد، از روش هیدراسیون برای بهبود خواص جاذب استفاده شد. بر اساس گزارش این محققین، جاذب فرآوری شده با روش هیدراسیون در چرخه بیستم تبدیل بالای ۵۲ درصد داشت، درحالی‌که تبدیل دی‌اکسیدکربن به‌دست‌آمده توسط سنگ‌آهک بدون هیدراسیون در همان شرایط عملیاتی ۴۰ درصد بود. این افزایش در جذب دی‌اکسیدکربن به چگالی پایین‌تر سنگ‌آهک هیدراته نسبت به سنگ‌آهک معدنی اولیه که منجر به بهبود فضاهای منافذ و مساحت سطح شده بود، نسبت داده شد.

جاذب‌های دی‌اکسیدکربن را می‌توان با انواع مختلفی از اسیدهای آلی مثل استیک اسید، فورمیک اسید، پروپانوئیک اسید و سیتریک اسید نیز اصلاح کرده و ساختار حفره‌های آن‌ها را ارتقا داد (۳۳). در همین راستا، Pizaro و همکاران (۳۴) عملکرد جذب دی‌اکسیدکربن جاذب کلسیم اکسید حاصل از سرباره فولاد را پس از تصفیه آن با استیک اسید بررسی کردند. نتایج حاصل کارایی بالای جاذب تهیه شده را از نظر کاهش زمان ماند در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  در حضور فشار جزئی دی‌اکسیدکربن بالا و همچنین کاهش دمای کلسینر تایید کردند. Ridha و همکاران (۲۸) عملکرد سنگ‌آهک را در حضور استیک اسید بررسی کردند و دریافتند که سنگ‌آهک فرآوری شده با محلول استیک اسید مساحت سطح و حجم منافذ قابل‌توجهی نسبت به نمونه اصلاح نشده دارد. علاوه بر

واکنش کربناسیون و رسیدن ضخامت لایه تشکیل شده کلسیم کربنات بر روی کلسیم اکسید به یک ضخامت بحرانی، مرحله کنترل‌کننده شیمیایی به مرحله کنترل‌کننده نفوذ تبدیل می‌شود (۲۱).

یکی از چالش‌های اصلی در فرآیند چرخه کلسیم، کاهش ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن با افزایش تعداد چرخه‌های کربناسیون/کلسیناسیون به دلیل افزایش تفجوشی (Sintering) است. این مسئله باعث کاهش واکنش‌پذیری جاذب‌ها با گذشت زمان می‌شود. مکانیسم تفجوشی باعث افزایش فعالیت و توزیع‌پذیری کلسیم اکسید می‌شود، که در نتیجه با کربناسیون ناقص، دانه‌های کلسیم اکسید به‌صورت اسکلتی سفت‌وسخت تشکیل می‌شوند. این وضع باعث افزایش نیاز به جاذب و افزایش اندازه سیستم راکتور می‌شود و هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری را افزایش می‌دهد (۲۲). به علاوه، در واکنش کربناسیون (معادله ۱)، به دلیل متفاوت بودن حجم مولی کلسیم اکسید و کلسیم کربنات تولید شده، تشکیل کلسیم کربنات منجر به تشکیل لایه‌ای با حجم مولی زیاد می‌شود که باعث انسداد منافذ جاذب می‌شود (۲۳)؛ همچنین دمای بالایی که در طی کلسیناسیون اعمال می‌شود، منجر به تجمع ذرات و تفجوشی قابل‌توجه می‌شود (۲۴)؛ کاهش سطح فعال و ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن از معایب اصلی تفجوشی است که با اعمال روش‌های مناسب باید کاهش یابد. ظرفیت جذب مستقیماً به ویژگی‌های ظاهری و ساختاری ماده، به‌ویژه مساحت سطح و تخلخل بستگی دارد. پایداری چرخه‌ای جاذب نیز شرط لازم برای اجرای موفق این فرآیند در مقیاس صنعتی است. داشتن خواص مکانیکی مناسب در ذراتی که با چسبندگی، اصطکاک، انباشتگی (Agglomeration) و اثرات بارهای الکتریکی مواجه هستند نیز برای دستیابی به راندمان بالا ضروری است (۲۵). در دهه‌های گذشته تلاش‌های زیادی برای بهبود قابلیت جذب جاذب‌های مبتنی بر کلسیم باهدف افزایش تخلخل و پایداری آن‌ها انجام شده است که می‌توان به مواردی از قبیل استفاده از روش هیدراسیون (۲۶)، استفاده از بخار آب (۲۷)، استفاده از اسید (۲۸) و ترکیب با مواد بی‌اثر (۲۹) اشاره نمود.

این، اندازه دانه جاذب اصلاح‌نشده پس از ۲۰ چرخه تقریباً ۵۰ درصد کمتر از ماده اولیه گزارش شده است.

از مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌های اصلاح ساختار جاذب‌های پایه کلسیم به منظور افزایش مقاومت جاذب و کاهش سرعت عمل تفجوشی، افزودن مواد پایدارکننده فلزی و اکسید فلزی به داخل ساختار آن‌ها است. Wu و همکاران (۳۵) از  $TiO_2$  به عنوان یک افزودنی برای بهبود عملکرد جذب نانو جاذب کلسیم اکسید استفاده کردند، آن‌ها برای جاذب سنتز شده مقدار ظرفیت جذب برابر با  $5/3 \text{ mol/kg}$  را در پایان ۴۰ چرخه کربناسیون / کلسیناسیون گزارش کردند. این محققان به طور مشابه در تحقیق دیگر خود (۳۶) نشان دادند که ظرفیت جذب  $6/02 \text{ mol/kg}$  را می‌توان از طریق افزودن آلومینا به کلسیم اکسید به دست آورد.

ظرفیت جذب جاذب یکی از عوامل حیاتی و اساسی است که تاثیر بسزایی بر کارایی و پایداری فرایند چرخه کلسیم دارد. اهمیت این ظرفیت جذب در این فرایند از جهات مختلف قابل توجه است؛ از جمله بهبود عملکرد و کارایی سیستم، کاهش هزینه‌های انرژی و افزایش پایداری و کاربرد پذیری فرایند چرخه کلسیم. از همین رو، در این مطالعه تأثیر استفاده از روش‌های هیدراسیون و اسیدزنی در غلظت حجمی مشخص بر میزان عملکرد و ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن برای جاذب سنگ‌آهک طبیعی استخراج شده از معدن قم بررسی شده و نتایج حاصل مورد مقایسه و بررسی قرار گرفته است. برای بررسی مورفولوژی سطح جاذب و ظرفیت جذب، از آنالیزهای برون-امیت-تلا (Brunauer-Emmett-Teller (BET))، پراش پرتو ایکس ((X-ray diffraction (XRD))، میکروسکوپ الکترونی روبشی ((Scanning electron microscope (SEM)) و وزن سنج گرمایی (TGA) استفاده شده است.

## مواد و روش‌ها

– مواد شیمیایی مورد استفاده

در این مطالعه از منبع اولیه سنگ‌آهک طبیعی معدن قم استفاده شد. همچنین از استیک اسید (با خلوص ۹۹-۱۰۰ درصد) به عنوان یک اصلاح‌کننده استفاده گردیده و در تمامی

مراحل نیز از آب مقطر در آزمایش‌ها استفاده شد.

– روش‌های آماده‌سازی جاذب‌های پایه و اصلاح شده

سنگ‌آهک معدنی در دو مرحله، ابتدا با استفاده از هاون و سپس با استفاده از آسیاب برقی پودر شده و با استفاده از غربال فلزی در اندازه ذره مش شماره ۳۲۰ غربال شدند که شامل ذراتی با قطر کوچک‌تر از  $45 \mu\text{m}$  هستند. در مرحله بعدی به منظور از بین بردن نمک‌های احتمالی موجود در ساختار ذرات سنگ‌آهک و نیز حذف آلودگی‌های ممکن پس از سه مرتبه شستشوی ذرات با آب مقطر، در آون و در دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت یک شبانه‌روز خشک شد. پودرهای به‌دست‌آمده از این مرحله به عنوان جاذب پایه سنگ‌آهک در نظر گرفته شدند.

برای اصلاح جاذب به روش اسیدزنی جرم معینی از ذرات جاذب به‌دست آمده از سنگ‌آهک معدنی در مقدار  $250 \text{ mL}$  از محلول استیک اسید  $10 \text{ V/V}\%$  حل شد. محلول به‌دست آمده به مدت  $20 \text{ min}$  در دمای اتاق همزده شد و سپس دوغاب به‌دست آمده در آون در دمای  $120^\circ\text{C}$  قرار داده شد تا کاملاً خشک شود (۳۷). برای اصلاح جاذب به روش هیدراسیون نیز، جاذب‌های پایه سنگ‌آهک معدنی در دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت  $6 \text{ h}$  با استفاده از سیستم ریفلکس مداوم آب، مورد فرآوری قرار گرفتند. نمونه‌های سنگ‌آهک طبیعی، اصلاح شده به روش اسیدزنی و اصلاح شده به روش هیدراسیون به ترتیب با نام‌های  $\text{CaCO}_3\text{-Acidiated}$  و  $\text{CaCO}_3\text{-Hydrated}$  معرفی شدند.

– آنالیز خصوصیات جاذب‌ها

برای ارزیابی ساختار سطح و مورفولوژی جاذب‌های آماده شده قبل و بعد از فرایند جذب، از دستگاه SEM استفاده شد. تمام آنالیزهای مورفولوژیکی با استفاده از دستگاه HITACHI S4800 انجام شد. در این دستگاه، تمام نمونه‌ها با یک لایه نازک طلا توسط دستگاه Sputter-coating Emitech K550 Telstar در  $30 \text{ mA}$  به مدت  $30 \text{ s}$  پوشش داده شدند. فاز کریستالی نمونه‌های آماده شده قبل و بعد از چرخه‌های کربناسیون / کلسیناسیون توسط XRD و با استفاده از پراش‌سنج Rigaku Miniflex در محدوده زاویه‌ای بین  $10^\circ$  تا  $70^\circ$  در

که در آن،  $m$  جرم کل جاذب،  $m(t)$  جرم جاذب در زمان  $t$ ، اعداد ۵۶ و ۴۴ نیز به ترتیب جرم‌های مولکولی کلسیم اکسید و دی‌اکسیدکربن هستند.

### یافته‌ها

#### – خصوصیت جاذب‌ها

تصاویر مربوط به ساختار مورفولوژیکی سنگ‌آهک معدنی اولیه و نمونه‌های اصلاح شده توسط روش اسیدزنی و روش هیدراسیون، تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۱ ارائه شده است. مطابق شکل ۱-الف سنگ‌آهک معدنی اولیه که عمدتاً از کلسیم کربنات تشکیل شده دارای ساختاری چگال و با تخلخل بسیار کم است. همچنین حضور کریستال‌هایی با لبه‌های تیز و سطح صاف در تصویر ارائه شده کاملاً مشهود است (۴۰). بر اساس نتایج آنالیز BET، سنگ‌آهک معدنی با اندازه ذره کوچک‌تر از  $45 \mu\text{m}$  دارای مساحت سطح  $1/6313 \text{ m}^2/\text{g}$  و حجم منافذ  $0/004235 \text{ cm}^3/\text{g}$  است. این نتایج تاییدکننده آنالیز SEM هستند، زیرا مساحت سطح تابعی از تخلخل بوده و کوچک بودن آن مؤید تخلخل کم جاذب است. با دقت در تصویر SEM بدست آمده برای سنگ‌آهک هیدراته در شکل ۱-ب، مشخص است که هیدراته کردن سنگ‌آهک تغییر قابل‌توجهی در مورفولوژی آن ایجاد نکرده و همچنان ساختاری فشرده و صلب همانند آنچه در مورد ذرات سنگ‌آهک معدنی اولیه دیده می‌شود، قابل مشاهده است. انتظار می‌رود که این تغییر اندک در مورفولوژی سطح در اثر اعمال روش هیدراسیون در عملکرد جذب، چندان مؤثر واقع نشود که احتمالاً می‌توان دلیل آن را به تبدیل سریع آب و یون‌های هیدروکسید وارد شده در ساختار سنگ‌آهک معدنی در اثر هیدراسیون، به کلسیم اکسید در شروع فرآیند چرخه کلسیم با افزایش دما نسبت داد (۴۱). نتایج آنالیز BET نیز موارد بدست آمده از آنالیز SEM را تایید می‌کند، بطوریکه مساحت سطح و حجم منافذ نمونه هیدراته (به ترتیب  $1/7123 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $0/004014 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) تفاوت قابل توجهی با نمونه اولیه سنگ آهک نشان نمی‌دهد. بنابراین پیش‌بینی می‌شود که هیدراته کردن سنگ‌آهک قادر به تأثیرگذاری چندانی در میزان جذب

۴۰ kv و ۱۵ mA تعیین شد. با استفاده از تجزیه و تحلیل نتایج XRD، اندازه کریستالیت جاذب‌ها با استفاده از معادله ۲ (معادله شرر) محاسبه شد (۳۸).

$$D = \frac{(K \times \lambda)}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

که در آن  $D$  میانگین اندازه بلورها برحسب (nm)،  $K$  ضریب شکل بدون بعد که معمولاً دارای مقداری حدود ۰/۹ است و با شکل واقعی کریستالیت تغییر می‌کند،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\beta$  پهنای پیک در نصف شدت حداکثر برحسب رادیان و  $\theta$  زاویه براگ برحسب درجه است.

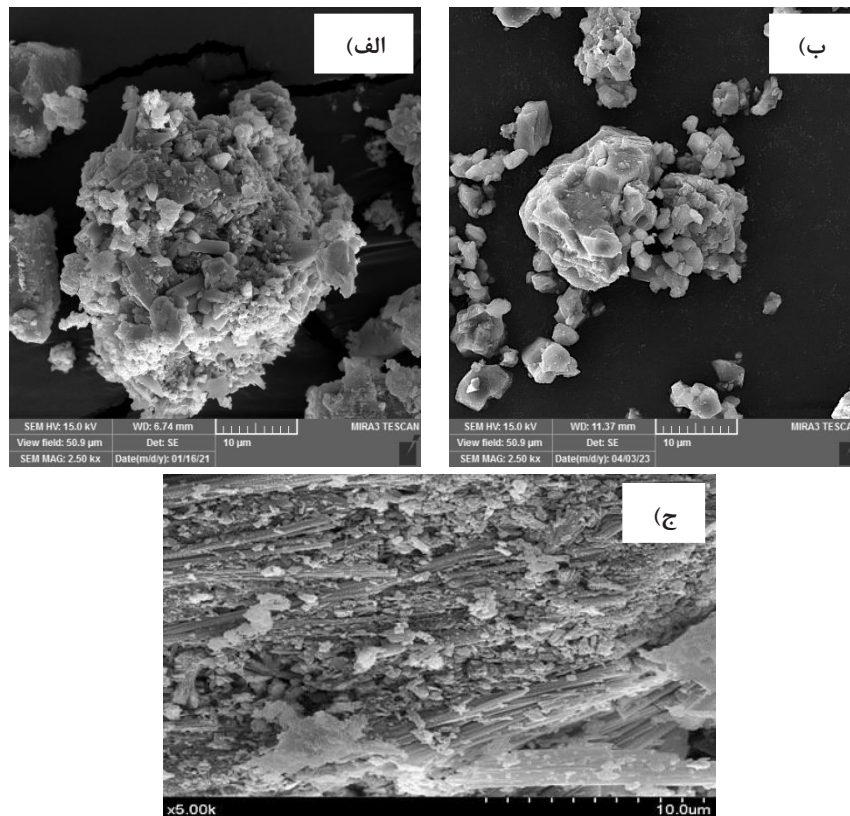
#### – روش انجام آنالیزهای جذب در چرخه‌های مختلف

به منظور اندازه‌گیری ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن توسط سنگ‌آهک در حالت خام و اصلاح شده به روش هیدراسیون و اسیدزنی از آنالایزر وزنسنج گرمایی TG5500 در بیست چرخه کربناسیون/کلسیناسیون استفاده شد. وزن نمونه بارگذاری شده در آنالایزر وزنسنج گرمایی حدود ۱۱ mg بود که در ابتدا با نرخ حرارتی  $300^\circ\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $800^\circ\text{C}$  تحت نیتروژن خالص، گرم شده و سپس به مدت ۵ min در شرایط هم‌دما نگهداری شد. این عمل به جهت اطمینان از تبدیل کامل ذرات به کلسیم اکسید صورت گرفت. سپس مرحله کربناسیون در دمای  $650^\circ\text{C}$  به مدت ۵ min در حضور ۱۵ درصد دی‌اکسیدکربن و ۸۵ درصد نیتروژن انجام شد. پس از کربناسیون کامل، محیط گازی به نیتروژن تغییر یافت و دما مجدداً با نرخ  $300^\circ\text{C}/\text{min}$  به  $800^\circ\text{C}$  افزایش یافت و به مدت ۵ min به صورت هم‌دما حفظ شد تا مرحله کلسیناسیون شروع شود. این چرخه‌ها ۲۰ بار برای همه نمونه‌ها تکرار شدند. تحلیل نتایج بر اساس میزان تبدیل مؤثر کربناسیون و همچنین ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن در نمودارها نمایش داده شد که میزان تبدیل مؤثر کلسیم اکسید با استفاده از معادله ۳ محاسبه می‌شود (۳۹):

$$X_{\text{eff CaO}, N} = \frac{m(t) - m}{m} \times \left( \frac{56}{44} \right) \quad (3)$$

کاملاً متفاوت بوده و افزودن استیک اسید به سنگ آهک معدنی، منجر به تولید بلورهای استات شبیه به ستون‌های فلوت مانند با سطوح ناهموار شده است (۴۲). نتایج آنالیز BET نیز حاکی از مقدار سطح بیشتر و حجم حفرات کمتر (به ترتیب  $6/50.33 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $0/001025 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) برای نمونه اصلاح شده با استیک اسید در مقایسه با دو نمونه دیگر است.

کربندی اکسید نباشد که در ادامه مورد بررسی قرار خواهد گرفت. تصویر SEM سنگ آهک معدنی اصلاح شده با استیک اسید، برای مطالعه مورفولوژی سطح آن در شکل ۱-ج نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مورفولوژی ساختاری سنگ آهک حاوی استیک اسید نسبت به نمونه سنگ آهک اولیه و نوع اصلاح شده آن به روش هیدراسیون



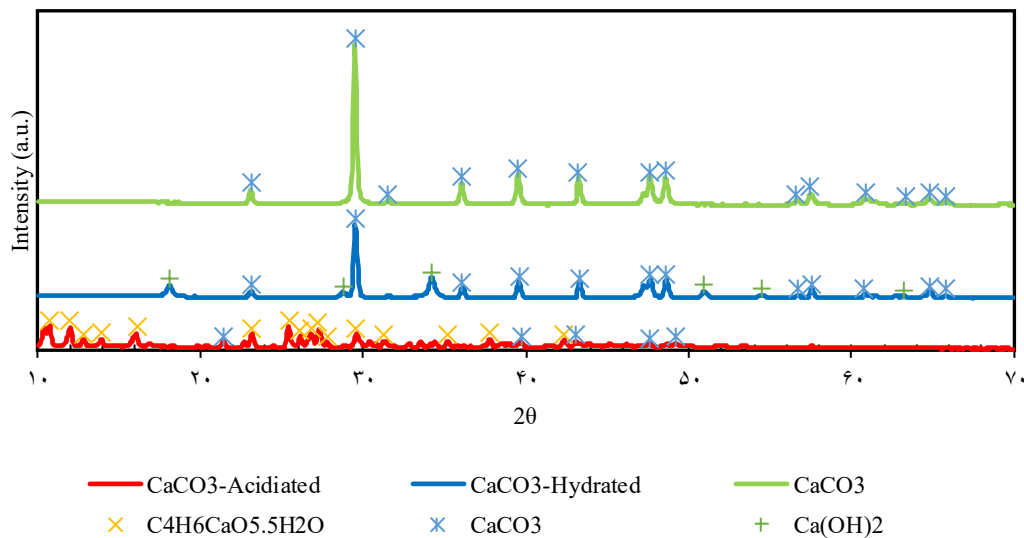
شکل ۱- تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده از الف) سنگ آهک اولیه، ب) سنگ آهک اصلاح شده با روش هیدراسیون و ج) سنگ آهک اصلاح شده با روش اسیدزنی

با مقایسه الگوهای XRD سنگ آهک‌های  $\text{CaCO}_3$ -Hydrated و  $\text{CaCO}_3$ -Acidiated، تشکیل کلسیم استات و کلسیم هیدروکسید به طور مشخص نمایان است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، الگوی XRD سنگ آهک  $\text{CaCO}_3$ -Acidiated بیشتر شامل کلسیم استات بوده و تعداد بسیار کمتری از کلسیم کربنات را شامل می‌شود. از طرفی،

تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس برای مطالعه سنگ آهک اولیه و همچنین نوع اصلاح شده آن با روش اسیدزنی و هیدراسیون مورد استفاده قرار گرفت و الگوهای مربوطه در نمودار ۱ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های اصلی در سنگ آهک معدنی مربوط به کلسیم کربنات است که نشان‌دهنده ساختار کریستالی کلسیم کربنات است.

اسیدزنی به ترتیب برابر با ۳۶/۷ و ۳۹/۲ nm محاسبه شد. با مقایسه اندازه کریستالی حاصل شده از سنگ آهک‌های  $\text{CaCO}_3$ ،  $\text{CaCO}_3$ -Hydrated و  $\text{CaCO}_3$ -Acidiated می‌توان نتیجه گرفت که اندازه بلور سنگ آهک  $\text{CaCO}_3$ -Acidiated از سایر موارد یاد شده بیشتر بوده و همین موضوع می‌تواند تاثیر قابل توجهی بر میزان جذب دی‌اکسید کربن در این فرآیند، بگذارد.

ظهور تعداد بیشتر پیک‌های کلسیم هیدروکسید تأییدکننده اعمال صحیح روش هیدراسیون در ذرات سنگ آهک است. به عبارت دیگر روش مذکور منجر به تبدیل برخی از کریستال‌های کلسیم کربنات به کلسیم هیدروکسید شده است. همچنین، بر اساس معادله ۲، اندازه بلور کلسیم کربنات برای سنگ آهک معدنی برابر ۳۶/۲ nm بدست آمد و به طور مشابه اندازه بلور کلسیم هیدروکسید و کلسیم استات برای سنگ آهک‌های اصلاح شده به روش هیدراسیون و



### نمودار ۱- الگوی XRD سنگ آهک اولیه (سبز)، سنگ آهک اصلاح شده با روش هیدراسیون (آبی) و اصلاح شده با روش اسیدزنی (قرمز)

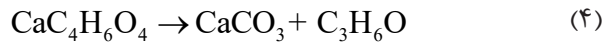
از الگوهای متفاوتی برخوردار هستند؛ به طوری که کاهش وزن جاذب‌های  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{CaCO}_3$ -Hydrated در یک مرحله انجام می‌پذیرد که این موضوع به دلیل واکنش کلسیناسیون کلسیم کربنات در چرخه کلسیم بوده است که از  $625^\circ\text{C}$  آغاز شده و در دمای  $800^\circ\text{C}$  تکمیل می‌گردد. در طی این مرحله، سنگ آهک اولیه حدود ۴۲ درصد وزن اولیه خود را تا مقدار  $w/w_0 = 0.571$  از دست می‌دهد که با میزان تبدیل نظری کلسیم کربنات به کلسیم اکسید (۰/۵۶) از تطابق خوبی برخوردار است (۴۳). برای نمونه  $\text{CaCO}_3$ -Hydrated نیز این مقدار برابر با  $w/w_0 = 0.598$  بدست آمده است که

### نتایج جذب

الگوی افت وزنی جاذب در شرایط مختلف

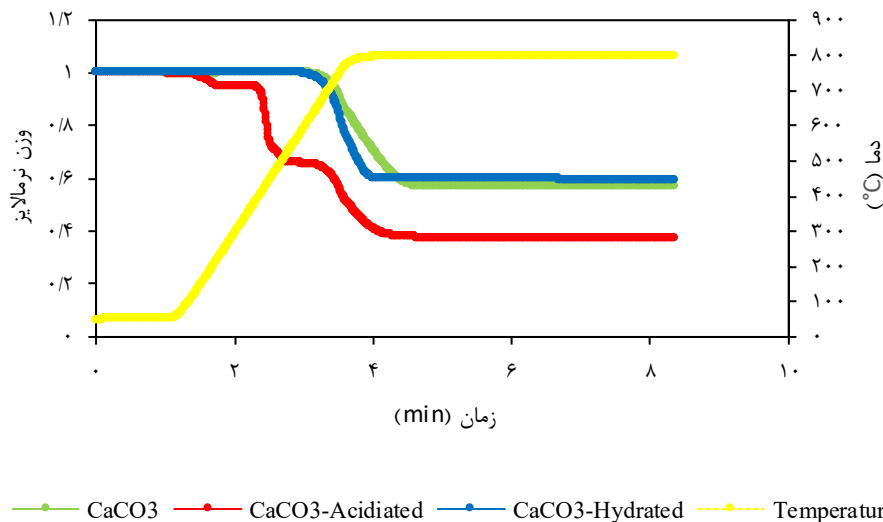
نمودار ۲، پروفایل کاهش وزن نرمالایز را در طول تجزیه حرارتی برای سنگ آهک اولیه، سنگ آهک اصلاح شده با روش هیدراسیون و اسیدزنی نشان می‌دهد. پس از قرار دادن نمونه‌ها در TGA، تحت فشار اتمسفر و در حضور  $\text{N}_2$  خالص، دما با نرخ  $300^\circ\text{C}/\text{min}$  تا  $800^\circ\text{C}$  افزایش یافت. همان‌طور که در نمودار ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش دما، پروفایل کاهش وزن سنگ آهک اولیه و سنگ آهک اصلاح شده با روش هیدراسیون در مقایسه با جاذب اصلاح شده با روش اسیدزنی،

استات ایجاد شده در مرحله قبل طبق واکنش ۴ (معادله ۴) تجزیه شده و به کلسیم کربنات و استون تبدیل می‌شود.



در نهایت با افزایش دما از حدود  $625^\circ\text{C}$  تا  $800^\circ\text{C}$ ، آخرین تجزیه حرارتی جاذب با  $w/w_0=0/38$  برای سنگ‌آهک اصلاح شده با اسید انجام می‌پذیرد که این موضوع به دلیل کلسیناسیون کلسیم کربنات و تبدیل آن به کلسیم اکسید است (معادله ۴).

معادل از دست دادن حدود ۴۰ درصد از وزن اولیه است. این موضوع در حالی است که الگوی کاهش وزن برای جاذب  $\text{CaCO}_3$ -Acidiated در سه مرحله انجام می‌پذیرد. اولین تجزیه در حدود دمای  $100^\circ\text{C}$  اتفاق می‌افتد که می‌توان این عامل را به فرآیند آبدایی نسبت داد که طی آن آب موجود از ساختارهای جاذب جدا شده و منجر به تشکیل کلسیم استات بدون آب می‌شود. این پدیده در درصد وزنی  $0/999$  تا  $0/953$  رخ می‌دهد و حدود ۴ درصد از کل جرم از دست رفته را شامل می‌شود. کاهش وزن دوم که از حدود دمای  $360^\circ\text{C}$  با جرم نسبی تقریبی  $w/w_0=0/56$  رخ می‌دهد، حدود ۴۰ درصد از کل کاهش جرم را به خود اختصاص می‌دهد که در نتیجه آن



## نمودار ۲- پروفایل کاهش وزن سنگ‌آهک معدنی اولیه و انواع اصلاح شده آن با روش هیدراسیون و اسیدزنی

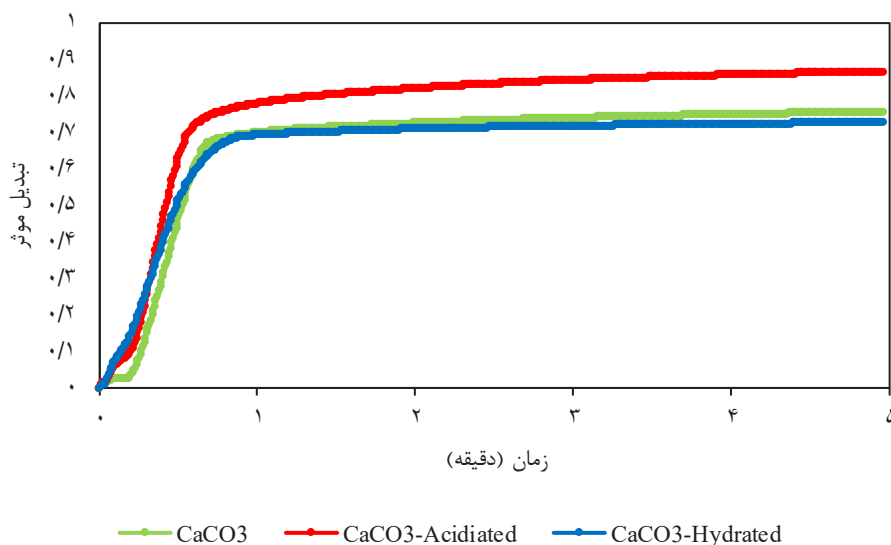
بدلیل در نظر گرفتن نقش مواد جامد غیرواکنشی، استفاده از آن به لحاظ عملیاتی به مراتب بهتر از استفاده از میزان تبدیل کلسیم اکسید است (۴۴)؛ بنابراین، در این قسمت از تبدیل موثر برای سنگ‌آهک اولیه و نمونه‌های اصلاح شده آن با استفاده از روش هیدراسیون و اسیدزنی استفاده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان تبدیل موثر در انتهای چرخه اول کربناسیون برای جاذب‌های  $\text{CaCO}_3$ -Acidiated و  $\text{CaCO}_3$ -Hydrated به ترتیب  $0/75$  و  $0/86$

ارزیابی عملکرد میزان تبدیل کربناسیون در چرخه اول برای ارزیابی دقیق‌تر تأثیر شرایط مختلف بر میزان عملکرد جاذب سنگ‌آهک، میزان تبدیل موثر جذب دی‌اکسید کربن برای جاذب‌های اولیه، اصلاح شده با روش هیدراسیون و اسیدزنی در طول اولین چرخه کربناسیون مطابق نمودار ۳ به تصویر کشیده شده است که در آن  $X_{eff}$  میزان تبدیل موثر است و با معادله ۳ محاسبه می‌شود. تبدیل موثر همواره دارای مقادیر کمتری نسبت به میزان تبدیل کلسیم اکسید است، اما



کربن دی اکسید می‌شود. به علاوه، زمان گذار از مرحله سریع به مرحله کند در جاذب  $\text{CaCO}_3$ -Acidiated،  $\text{CaCO}_3$ -Hydrated و  $\text{CaCO}_3$ -Hydrated به ترتیب در حدود ۰/۷۳، ۰/۶۵ و ۰/۹۰ min است که نشان‌دهنده سهم بالای مرحله نفوذ در جاذب اصلاح‌شده با روش اسیدزنی بوده که موجب افزایش میزان تبدیل موثر در چرخه اول کربناسیون است.

و ۰/۷۳ بدست آمده است. بررسی داده‌ها برای هر جاذب نشان می‌دهد که جاذب اصلاح شده با روش اسیدزنی میزان تبدیل بالاتری را برای دی‌اکسیدکربن نسبت به نمونه‌های دیگر در هر دو فاز کربناسیون مرحله سریع سینتیکی و مرحله کند نفوذی دارد. دلیل اصلی عملکرد بهتر جاذب اصلاح شده با روش اسیدزنی، افزایش سطح موثر ویژه آن بوده است که به دلیل تخلخل بیشتر منجر به نفوذ بیشتر



### نمودار ۳- میزان تبدیل موثر کربناسیون سنگ‌آهک معدنی اولیه و انواع اصلاح شده آن با روش هیدراسیون و اسیدزنی در چرخه اول

از آنجایی که میزان تبدیل و ظرفیت جذب وابسته به سطح ویژه است، بنابراین کمتر بودن سطح ویژه باعث افزایش تأثیر تفجوشی بر عملکرد جذب دی‌اکسیدکربن می‌شود که در نهایت موجب کاهش میزان تبدیل و ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن می‌شود (۴۶). از این رو، استفاده از استیک اسید نه تنها ویژگی ساختاری کلسیم کربنات مانند تخلخل را افزایش می‌دهد، بلکه منجر به فعالیت برتر از نظر جذب دی‌اکسیدکربن نیز می‌شود. بر اساس نمودار ۴-الف که در آن تبدیل مؤثر شاخصی از مقدار دی‌اکسیدکربن جذب شده است، واضح است که تقریباً در تمام چرخه‌ها، کربناسیون کلسیم استات به‌دست آمده از سنگ‌آهک

ارزیابی میزان تبدیل کربناسیون و ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن در چرخه‌های مختلف

داده‌های میزان تبدیل مؤثر و ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن برای سنگ‌آهک معدنی اولیه و نوع اصلاح شده آن با روش‌های هیدراسیون و اسیدزنی در ۲۰ چرخه کربناسیون/کلسیناسیون در نمودار ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، روند نزولی کاهش تبدیل موثر کربناسیون و ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن برای تمامی نمونه‌ها به دلیل پدیده تفجوشی و به طبع آن، کاهش سطح موثر واکنش بدلیل انعقاد و پیوند کلوخه‌های تشکیل شده توسط نیروهای واندروالسی است (۴۵).

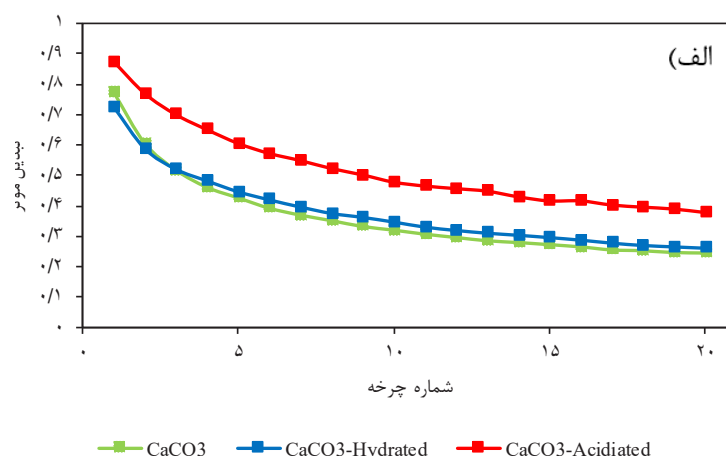
در مورد هر دو نمونه تقریباً به یک میزان رخ داده است. از طرف دیگر، نتایج نشان می‌دهند که هیدراسیون تأثیر زیادی بر تبدیل کلسیم اکسید ندارد، به طوری که در پایان چرخه ۱۰ و ۲۰ ام میزان تبدیل مؤثر سنگ‌آهک هیدراته شده تنها در حدود ۰/۲۶ و ۰/۲۱ نسبت به سنگ‌آهک معدنی بیشتر است.

مطابق نمودار ۴-ب، ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن در چرخه اول برای جاذب سنگ‌آهک اولیه معادل ۰/۳۲ g/g بوده است که به دلیل انعقاد و از بین رفتن ظرفیت جاذب در چرخه بیستم، این مقدار به ۰/۱۰ g/g کاهش پیدا کرده است که معادل از بین رفتن ۶۹ درصد از ظرفیت جاذب است. برای جاذب اصلاح شده با روش هیدراسیون نیز در چرخه اول، ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن معادل ۰/۳۴ g/g بوده است و در چرخه بیستم به عدد ۰/۱۱ g/g کاهش پیدا کرده است که در این حالت، ۶۷ درصد از ظرفیت جاذب از بین رفته است. در نهایت برای جاذب اصلاح شده با روش اسیدزنی، ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن در چرخه اول ۰/۳۸ g/g و در چرخه بیستم ۰/۱۶ g/g بدست آمده است که معادل از دست رفتن ۵۸ درصد از ظرفیت جاذب در این حالت است. این نتایج به وضوح بیانگر تأثیر مثبت استفاده از روش اسیدزنی به عنوان یکی از روش‌های مؤثر برای اصلاح جاذب سنگ‌آهک معدنی با هدف افزایش میزان جذب دی‌اکسیدکربن در فرایند چرخه کلسیم است.

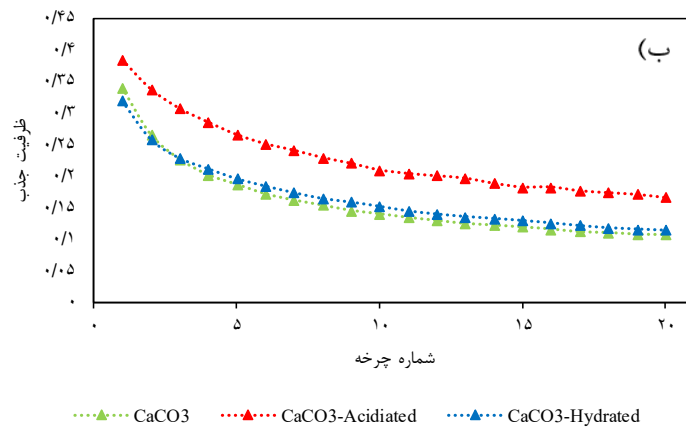
CaCO<sub>3</sub>-Acidiated، بیشتر از مقدار آن برای سنگ‌آهک CaCO<sub>3</sub>-Hydrated و CaCO<sub>3</sub> کارایی و جذب بهتر جاذب‌های CaCO<sub>3</sub>-Acidiated است. برای بررسی بهتر از بین رفتن فعالیت و ظرفیت جذب جاذب‌های مورد بررسی در این مطالعه از رابطه نیمه تجربی ارائه شده توسط Grasa و همکاران (۴۷) استفاده شد که در آن X<sub>r</sub> میزان تبدیل مؤثر باقیمانده یا همان مقدار باقیمانده جاذب پس از گذراندن تعداد بسیار زیادی چرخه است که با برآزش معادله ۵ محاسبه می‌شود:

$$X_{eff N} = X_r + \frac{X_{eff 1}}{k(N-1) + (1 - \frac{X_r}{X_{eff 1}})^{-1}} \quad (5)$$

در این معادله، N تعداد چرخه، k ثابت نرخ غیرفعال شدن، X<sub>effN</sub> و X<sub>eff1</sub> به ترتیب تبدیل‌های مؤثر در چرخه اول و چرخه N-ام هستند. مقادیر X<sub>r</sub> برای سنگ‌آهک اولیه، اصلاح شده با روش اسیدزنی و هیدراسیون به ترتیب برابر ۰/۱۶۸، ۰/۲۴۱ و ۰/۱۵۰ بدست آمد که نشان‌دهنده بالاتر بودن ظرفیت باقیمانده جاذب اصلاح شده با روش اسیدزنی نسبت به دو جاذب دیگر است. شیب تقریباً یکسان در نمودارهای مربوط به سنگ‌آهک هیدراته و سنگ‌آهک معدنی اولیه نشان می‌دهد که تفجوشی



نمودار ۴-الف) میزان تبدیل مؤثر و ب) ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن توسط سنگ‌آهک معدنی اولیه و نوع اصلاح شده آن با روش اسیدزنی و هیدراسیون



#### ادامه نمودار ۴- الف) میزان تبدیل مؤثر و ب) ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن توسط سنگ‌آهک معدنی اولیه و نوع اصلاح شده آن با روش اسیدزنی و هیدراسیون

تحقیق با تحقیقات Ridha و همکاران (۲۸)، مشخص می‌شود که میزان افزایش تبدیل و پایداری جاذب نسبت به جاذب خام در طول بیست چرخه، مشابهت داشته و استفاده از استیک اسید توانسته است که میزان تبدیل جاذب خام را تا حدود بیشتر از ۱۰ درصد افزایش دهد. از طرف دیگر، استفاده از روش هیدراسیون موجب افزایش چشمگیری در میزان تبدیل و ظرفیت جذب جاذب نشده است. با وجود ارزان قیمت بودن و سادگی روش هیدراسیون، میزان تبدیل کربناسیون در چرخه بیستم این آزمایش تنها در حدود ۲ درصد بیشتر از جاذب خام بدست آمد. از مقایسه نتایج این روش با سایر تحقیقات مشابه (۳۲)، می‌توان گفت که علت برتری روش اسیدزنی نسبت به روش هیدراسیون، تغییر ساختار و مورفولوژی جاذب و افزایش سطح موثر در جاذب است. اما در جاذب اصلاح شده به روش هیدراسیون، به دلیل بالا بودن دمای فرایند و تاثیرات حرارتی، از تاثیرات آن کاسته می‌شود. درک رابطه بین تبدیل و زمان در فرآیند چرخه کلسیم برای بهینه‌سازی کارایی فناوری‌های جذب و دفع دی‌اکسیدکربن و کاهش گازهای گلخانه‌ای بسیار حیاتی است. بعلاوه، تلاش برای محاسبه دقیق نقطه گذار و کاهش آن، می‌تواند به عنوان یکی از عوامل اصلی افزایش میزان تبدیل کربناسیون مطرح شود؛ زیرا سهم بالایی از میزان تبدیل

#### بحث

کارایی میزان تبدیل در فرآیند چرخه کلسیم تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار دارد، از جمله دما، زمان ماند و ترکیب مواد جذب‌کننده. با پیشرفت واکنش، درصد تبدیل CaO به  $\text{CaCO}_3$  با گذر زمان تغییر می‌کند و بر کارایی کلی جذب و دفع دی‌اکسیدکربن تأثیر می‌گذارد. در ابتدا، در مرحله کربناسیون، تبدیل CaO به  $\text{CaCO}_3$  به سرعت انجام می‌شود زیرا ماده جذب‌کننده با دی‌اکسیدکربن واکنش داده و کلسیم کربنات را تشکیل می‌دهد. این نرخ تبدیل سریع برای به دست آوردن  $\text{CO}_2$  به طور موثر از گازهای دودکش ضروری است. با این حال، همانطور که واکنش پیش می‌رود، نرخ تبدیل ممکن است به دلیل عواملی مانند بلوکه شدگی منافذ یا تفجوشی ذرات جذب‌کننده کاهش یابد که منجر به کاهش کارایی تبدیل در طول زمان می‌شود. از همین رو، اهمیت استفاده از جاذب‌هایی با ظرفیت جذب بالا و پایداری بیشتر در طول چرخه‌های مختلف، مشخص می‌شود. استفاده از جاذب اصلاح‌شده توسط استیک اسید یکی از روش‌های موثر بر افزایش کارایی و پایداری جاذب‌های بر پایه کلسیم اکسید است. با این وجود، بالا بودن هزینه استفاده از این روش، از معایب آن به شمار می‌رود. با مقایسه نتایج بدست آمده در این

هیدراسیون به ترتیب ۰/۷۵، ۰/۸۶ و ۰/۷۳ بدست آمد. به علاوه، زمان گذار از مرحله سریع به مرحله کند در این سه جاذب به ترتیب در حدود ۰/۷۳، ۰/۶۵ و ۰/۹۰ min بدست آمد. در نهایت میزان تبدیل کربناسیون و ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن در ۲۰ چرخه مختلف بررسی و گزارش شد. نتایج نشان داد که روش اسیدزنی منجر به افزایش چشمگیر ظرفیت جذب سنگ‌آهک معدنی شد، درحالی‌که اثر روش هیدراسیون چندان محسوس نبود؛ به‌طوری‌که میزان کاهش ظرفیت جذب برای جاذب‌های اولیه، اصلاح‌شده با روش اسیدزنی و هیدراسیون در طول بیست چرخه به ترتیب معادل ۶۹، ۵۸ و ۶۷ درصد گزارش شد که نشان از بهبود پایداری جاذب با استفاده از روش اسیدزنی است.

### 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) پایان نامه با عنوان "بررسی تأثیر حضور گاز دی‌اکسید سولفور بر روی سینتیک کربناسیون در راکتور کربن‌تور چرخه کلسیم در فرایند جذب دی‌اکسیدکربن" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۴۰۲ است که با حمایت دانشگاه تبریز اجرا شده است.

کربناسیون بر عهده مرحله سریع واکنش بوده و همانطور که از نتایج این تحقیق مشخص است، استفاده از روش اسیدزنی موجب کاهش زمان مرحله سریع و افزایش میزان تبدیل در مرحله کند واکنش، گردیده است. استفاده از سایر روش‌های مرسوم برای اصلاح جاذب‌های پایه کلسیم اکسید به همراه محاسبات آماری و بررسی اقتصادی نیز می‌تواند به عنوان موضوع مورد بررسی در ادامه این تحقیق، پیشنهاد گردد.

### نتیجه‌گیری

جاذب سنگ‌آهک معدنی با اندازه کوچکتر از  $45 \mu\text{m}$  از لحاظ عملکرد جذب دی‌اکسیدکربن در چرخه کلسیم بررسی شد. برای بهبود میزان عملکرد تبدیل کربناسیون و ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن از روش‌های مختلف اصلاح جاذب شامل اسیدزنی و هیدراسیون استفاده شد. نتایج نشان داد که سنگ‌آهک معدنی اولیه دارای ساختاری چگال و با تخلخل بسیار کم به همراه کریستال‌هایی با لبه‌های تیز و سطح صاف است. به علاوه بر خلاف سنگ‌آهک اصلاح شده با روش هیدراسیون که موجب تغییرات اندکی در مورفولوژی سطح جاذب شده است، مورفولوژی ساختاری سنگ‌آهک اصلاح شده با روش اسیدزنی دارای ساختاری شبیه به ستون‌های فلوت مانند با سطوح ناهموار است. نتایج حاصل از میزان تبدیل کربناسیون در چرخه اول واکنش نشان داد میزان تبدیل موثر برای جاذب‌های سنگ‌آهک اولیه، سنگ‌آهک اصلاح شده توسط روش اسیدزنی و سنگ‌آهک اصلاح شده توسط روش

## References

1. Dong J, Tang Y, Nzihou A, Weiss Hortala E. Effect of steam addition during carbonation, calcination or hydration on re-activation of CaO sorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2020;39:101167.
2. Imani M, Tahmasebpoor M, Sánchez Jiménez P.E. Metal-based eggshell particles prepared via successive incipient wetness impregnation method as a promoted sorbent for CO<sub>2</sub> capturing in the calcium looping process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023;11(5):110584.
3. Otitoju O, Oko E, Wang M. Modelling, scale-up and techno-economic assessment of rotating packed bed absorber for CO<sub>2</sub> capture from a 250 MWe combined cycle gas turbine power plant. *Applied Energy*. 2023;335:120747.
4. Torkaman J, Ghodskhah Daryaei M, Sahranavard Sh. Effects of climatic parameters and air pollutants of Tehran city on the growth of *Pinus eldarica* in Chitgar forest park during time series (1975-2015). *Iranian Journal of Health and Environment*. 2023;16(2):357-66 (in Persian)
5. Ding H, Zhang Y, Dong Y, Wen Ch, Yang Y. High-pressure supersonic carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) separation benefiting carbon capture, utilisation and storage (CCUS) technology. *Applied Energy*. 2023;339:120975.
6. Ordoo S AR, Karbassi A, Mohammadi A, Ghodosi J. A managerial analysis of Iran's renewable energy development strategies to reduce greenhouse gases and improve health. *Iranian Journal of Health & Environment*. 2022;14(4):643-64 (in Persian).
7. Ahmadi Orkomi A. Greenhouse gas emission inventory and quantifying regional compatible mitigation plans-horizon 2030 (case study: Guilan province, Iran). *Iranian Journal of Health and Environment*. 2022;15(1):121-36 (in Persian).
8. Ansarinasab M, Bidmal N. The impact of environmental pollutants emission (carbon dioxide) on life expectancy of men and women in Iran. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2022;14(4):747-62 (in Persian).
9. Heidari M, Tahmasebpoor M, Mousavi SB, Pevida C. CO<sub>2</sub> capture activity of a novel CaO adsorbent stabilized with (ZrO<sub>2</sub>+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ CeO<sub>2</sub>)-based additive under mild and realistic calcium looping conditions. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2021;53:101747.
10. Nobarzad MJ, Tahmasebpoor M, Imani M, Pevida C, Heris SZ. Improved CO<sub>2</sub> adsorption capacity and fluidization behavior of silica-coated amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(4):105786.
11. Barckholtz TA, Taylor KM, Narayanan S, Jolly S, Ghezel Ayagh H. Molten carbonate fuel cells for simultaneous CO<sub>2</sub> capture, power

- generation, and H<sub>2</sub> generation. *Applied Energy*. 2022;313:118553.
12. Tizfahm M, Tahmasebpour M, Behtash HR, Balsamo M, Montagnaro F. Coupled kinetic and hydrodynamic model for a carbonator reactor of calcium looping process: Sulfur dioxide effect. *Process Safety and Environmental Protection*. 2024;185:1205-18.
  13. Iranvandi M, Tahmasebpour M, Azimi B, Heidari M, Pevida C. The novel SiO<sub>2</sub>-decorated highly robust waste-derived activated carbon with homogeneous fluidity for the CO<sub>2</sub> capture process. *Separation and Purification Technology*. 2023;306:122625.
  14. 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.
  15. Ramezan Behtash H, Tahmasebpour M, Tizfahm M. Kinetic modeling of CO<sub>2</sub> capture in calcium looping process in the presence of sulfur dioxide based on random pore and fractal-like models. *Amirkabir Journal of Mechanical Engineering*. 2023;55(5):659-74 (in Persian).
  16. Shimizu T, Hirama 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;77:62-68.
  17. Sun Z, Xu C, Chen S, Xiang W. Improvements of CaO-based sorbents for cyclic CO<sub>2</sub> capture using a wet mixing process. *Chemical Engineering Journal*. 2016;286:320–28.
  18. Imani M, Tahmasebpour M, Sánchez Jiménez PE, Valverde JM, Moreno V. A novel, green, cost-effective and fluidizable SiO<sub>2</sub>-decorated calcium-based adsorbent recovered from eggshell waste for the CO<sub>2</sub> capture process. *Separation and Purification Technology*. 2023;305:122523.
  19. Azimi B, Tahmasebpour M, Sanchez Jimenez PE, Perejon A, Valverde J M. Multicycle CO<sub>2</sub> capture activity and fluidizability of Al-based synthesized CaO sorbents. *Chemical Engineering Journal*. 2019;358:679-90.
  20. Zhang Y, Liu W, Yang X, Sun J, Hu Y, Xu M. Incorporation of CaO in inert solid matrix by spray drying sol mixture of precursors. *RSC Advances*. 2016;6:57658–66.
  21. Cai J, Wang S, Kuang C. Modeling of carbonation reaction for CaO-based limestone with CO<sub>2</sub> in multitudinous calcination-carbonation cycles *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42:19744-54.
  22. Breault RW. *Handbook of Chemical Looping Technology*: John Wiley & Sons; 2018.
  23. Radfarnia HR, Iliuta MC. Metal oxide-stabilized calcium oxide CO<sub>2</sub> sorbent for multicycle operation. *Chemical Engineering Journal*. 2013;232

- 280–89.
24. Nobarzad MJ, Tahmasebpour M, Imani M, Pevida C, Heris SZ. Improved CO<sub>2</sub> adsorption capacity and fluidization behavior of silica-coated amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9 (4):105786.
25. White CM, Strazisar BR, Granite EJ, Hoffman JS, Pennline HW. Separation and capture of CO<sub>2</sub> from large stationary sources and sequestration in geological formations. *Air and Waste Management Association's Magazine for Environmental Managers*. 2003;53(6):29–34.
26. Yoosuk B, Udomsap P, Puttasawat B, Krasae P. Modification of Calcite by hydration–dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: The effects of water on properties and activity *Chemical Engineering Journal*. 2010;162 135–41.
27. Coppola A, Esposito A, Montagnaro F, De Tommaso G, Scala F, Salatino P. Effect of exposure to SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O during the carbonation stage of fluidised bed calcium looping on the performance of sorbents of different nature. *Chemical Engineering Journal*. 2019;377:120626.
28. 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.
29. Albrecht KO, Wagenbach KS, Satrio JA, Shanks BH, Wheelock TD. Development of a CaO-based CO<sub>2</sub> sorbent with improved cyclic stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008;47 7841–48.
30. Geng Y, Guo Y, Biao F, Cheng F, Cheng H. Research progress of calcium-based adsorbents for CO<sub>2</sub> capture and anti-sintering modification. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2021;49(7):998-1013.
31. Wang K, Zhao P, Guo X, Han D, Chao Y. High-temperature CO<sub>2</sub> capture cycles of hydrated limestone prepared with aluminum (hydr)oxides derived from kaolin. *Energy Conversion and Management* 2014;86 1147–53.
32. Hughes RW, Lu D, Anthony EJ, Wu Y. Improved long-term conversion of limestone-derived sorbents for in situ capture of CO<sub>2</sub> in a fluidized bed combustor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2004;43(18):5529-39.
33. Li Y, Ma X, Wang W, Chi Ch, Shi J, Duan L. Enhanced CO<sub>2</sub> capture capacity of limestone by discontinuous addition of hydrogen chloride in carbonation at calcium looping conditions. *Chemical Engineering Journal*. 2017;316:438-48.
34. Pizarro JM, Perejón A, Valverde JM, Sánchez Jiménez PE, Pérez Maqueda LA. Use of steel slag for CO<sub>2</sub> capture under realistic calcium-looping conditions. *RCS advances*. 2016;6 37656-37663.

35. Wu SF, Zhu YQ. Behavior of CaTiO<sub>3</sub>/Nano-CaO as a CO<sub>2</sub> reactive adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010;49 2701.
36. Wu SF, Zhu YQ. Properties of a nano CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CO<sub>2</sub> sorbent. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2008;47
37. Tapouk FA, Padervand S, Yaghmaeian K, Zamanzadeh M, Yousefi S, Abolli S, et al. Synthesis of PAC-LaFeO<sub>3</sub>-Cu nanocomposites via sol-gel method for the photo catalytic degradation of humic acids under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(4):105557.
38. Rajamathi R, Bhojaraj, Nethravathi C. Porous CaO-MgO nanostructures for CO<sub>2</sub> capture. *ACS Applied Nano Materials*. 2021;4(10):10969-75.
39. Arcenegui Troya J, Sánchez Jiménez PE, Perejón A, Valverde JM, Chacartegui R, Pérez Maqueda LA. Calcium-looping performance of biomineralized CaCO<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> capture and thermochemical energy storage. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020;59(29):12924-33.
40. Jiménez PES, Perejón 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.
41. Liu CF, Yang CH, Shih SM. CO<sub>2</sub> capture by fly ash/hydrated lime sorbents at low temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2022;61(14):4774-83.
42. Sun Ch, Yan X, Li Y, Zhao J, Wang Z, Wang T. Coupled CO<sub>2</sub> capture and thermochemical heat storage of CaO derived from calcium acetate. *Greenhouse Gases: Science and Technology*. 2020;10(5):1027-38.
43. Silaban A, Narcida M, Harrison DP. Calcium acetate as a sorbent precursor for the removal of carbon dioxide from gas streams at high temperature. *Resources, Conservation and Recycling*. 1992;1:139-53.
44. Sattari F, Tahmasebpour M, Valverde JM, Ortiz C, Mohammadpourfard M. Modelling of a fluidized bed carbonator reactor for post-combustion CO<sub>2</sub> capture considering bed hydrodynamics and sorbent characteristics. *Chemical Engineering Journal*. 2021;406:126762.
45. Charoenchaipet J, Piumsomboon P, Chalermssinsuwan B. Development of CO<sub>2</sub> capture capacity by using impregnation method in base condition for K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Energy Reports*. 2020;6:25-31.
46. Tahmasebpour M, de Martin L, Talebi M, Mostoufi N, van Ommen JR, editors. Fluidization of nanoparticles: the effect of surface characteristics. *The 14th international conference on fluidization - from fundamentals to products*; 2013; New York.



Engineering Conferences International.

47. Grasa GS, Abanades JC. CO<sub>2</sub> capture capacity of CaO in long series of carbonation/ calcination cycles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006;45(26):8846-51.



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

Original Article



## Evaluation of the structure modification of mineral limestone sorbent on its performance in CO<sub>2</sub> capture during the calcium looping process

Hamidreza Ramezan Behtash, Maryam Tahmasebpour\*

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

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 19 February 2024  
**Revised:** 08 May 2024  
**Accepted:** 13 May 2024  
**Published:** 16 September 2024

**Keywords:** Calcium looping, Carbon dioxide capture, Hydration, Acidification, Carbonation

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

### ABSTRACT

**Background and Objective:** One of the major challenges in the calcium looping process is the loss of CO<sub>2</sub> capture capacity of calcium-based sorbents during consecutive cycles due to increased sintering mechanism. This article aims to improve the performance of carbonation conversion in different cycles by employing hydration and acidification methods.

**Materials and Methods:** Following the preparation of both CaO-based and modified sorbents, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and Brunauer-Emmett-Teller analyses were employed to verify the proper preparation of the sorbents and examine their structures. Subsequently, the adsorption performance of different samples was assessed using a thermogravimetric analyzer device .

**Results:** The results of the carbonation reaction showed that the effective conversion rates for the raw and modified sorbents, employing acidification and hydration methods, at the end of the first cycle were 75%, 86%, and 73%, respectively. By the twentieth cycle, these rates decreased to 24%, 38%, and 26%, respectively. This decline indicates an improvement in the sorbent's capture capacity, attributed to the formation of calcium acetate, resulting in a more stable and porous structure. The findings from utilizing raw limestone sorbents and their modified versions through acidification and hydration techniques demonstrated a decrease in sorbent capture capacity by 69, 58, and 67% across twenty cycles. This highlights the enhanced sorbent stability achieved with the acidification method.

**Conclusion:** Based on obtained results, acidification method can be considered as one of the most efficient approaches for improving the performance of calcium oxide sorbents.

Please cite this article as: Ramezan Behtash 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.

