

كلسيم

حميدرضا رمضان بهتاش، مريم طهماسب پور*

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

چکــــیده	ه مقــــــــــاله:	اطلاعان
زمینه و هدف: یکی از چالشهای بزرگ فرایند 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	14+7/11/8+ 14+8/+7/19 14+8/+7/74 14+8/+8/78	تاریخ دریافت: تاریخ ویرایش: تاریخ پذیرش: تاریخ انتشار:
اسیدزنی، برای اطمینان از آمادهسازی صحیح جاذبها و بررسی ساختار جاذبهای بدست آمده، از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس و برونر-امیت-تلر 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 سنگ آهک اولیه و نوع اصلاح شده آن با روش اسیدزنی و هیدراسیون در انتهای چرخه اول بهترتیب ۵۷، ۸۶ و ۲۳ درصد و در انتهای چرخه بیستم بهترتیب ۲۴، ۳۸ و ۲۶ درصد بوده که نشان از بهبود ظرفیت جذب جاذب بهدلیل تشکیل استاتکلسیم و به طبع آن، تشکیل ساختار پایدارتر و متخلخل تر جاذب مورد استفاده است. نتایج تاثیر استفاده از جاذبهای سنگ آهک اولیه و نوع	یــه کلســیم، جذب اســیون، اســیدزنی،	واژگان کلیـــدی: چر- دیاکســید کربن، هیدر کربناسیون
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. نتیجه گیری: 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.	ىندە مسئول: tahmasebpoor@ta	پست الکترونیکی نویس brizu.ac.ir

Please cite this article as: Ramezan Behtash H, Tahmasebpoor M. Evaluation of the structure modification of mineral limestone sorbent on its performance in CO2 capture during the calcium looping process. Iranian Journal of Health and Environment. 2024;17(2):359-76.

Copyright © 2024 Iranian Association of Environmental Health, and Tehran University of Medical Sciences. Published by Tehran University of Medical Sciences. This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International license (https://

مقدمه

تبدیل شده، سپس تحت دمای بالا به صورت بر گشت پذیر مجددا به کلسیم اکسید تبدیل شده و درنتیجه دی اکسید کربن جذب شده از گازهای خروجی تأسیسات و نیروگاهها آزاد شده و آماده انتقال و ذخیره سازی می گردد (۱۷):

$$CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow CaCO_{3(s)}$$
; (1)
 $\Delta H_{298K} = -178 \text{ kJ/mol}$

مطالعات مربوط به فرایند چرخه کلسیم را میتوان در سیستم راکتور بسترسیال یا توسط آنالیز وزنسنج گرمایی (Thermogravimetric Analyzer (TGA)) انجام داد (۱۸). صرفنظر از اینکه فرآیند مذکور در چه دستگاهی انجام شود، در حالت کلی دو مرحله تحت عناوین کربناسیون و کلسیناسیون در فرآیند چرخه کلسیم وجود دارد که به ترتیب در دو راکتور با نامهای کربناتور (Carbonator) و کلسینر (Calciner) انجام می گیرند. در کربناتور، ذرات جاذب با غلظت کم دیاکسیدکربن در دمای حدود C°۶۵۰۰۶۰۰۶ واکنش میدهند. سیس ذرات کربناته شده به داخل کلسینر فرستاده می شوند که در آنجا جریانی از اکسیژن خالص به $^{
m oC}$ همراه سوخت دوم برای تامین گرمای مورد نیاز در دمای ۸۵۰-۱۰۰۰ سوزانده شده که درنتیجه آن جاذبها برای چرخه جدید بازیابی شده و به کربناتور بازگردانده می شوند. همزمان با خروج مواد اضافی، درصد جزئی از جاذب غیرفعال شده به همراه آنها از سیستم خارج می شود. بدین منظور جریانی از كلسيم كربنات خالص جهت جبران جاذب ازدسترفته تحت عنوان جریان جبرانی (Makeup flow) به این راکتور وارد می شود (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 قرارگرفته و پس از انجام واکنش با آن، کلسیم کربنات تولید میشود. از آنجاییکه سرعت واکنش در لحظات اولیه زیاد است، در مدتزمان کوتاهی، درصد تبدیل بالایی از کلسیم کربنات حاصل میشود. با انجام

گرمایش کره زمین به یکی از مهم ترین مشکلات زیستمحیطی در قرن بیست و یکم تبدیل شده است، چراکه در دنیای صنعتی امروز، نیروگاههای سوخت فسیلی غلظت زیادی از گاز دی کسیدکربن (CO₂) را وارد محیط می کنند 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 (۸-۵). به همین دلیل، توسعه پایدار سیستمهای انرژی به عنوان یکی از اولویتهای اصلی شناخته می شود. 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 زیست محیطی، به ویژه با توجه به کاهش انتشار گازهای گلخانهای است (۱۱-۹). بسته به نوع سوخت، فشار جزئی دی کسید کربن و فشار جریان گاز، از فناوریهای مختلفی برای جذب دیاکسیدکربن از گازهای خروجی نیروگاههای فسیلی استفاده میشود که آنها را می توان 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 قبيل مصرف انرژى پايين، هزينه عملياتي 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 امیدوار کننده ترین سیستمها به دلیل مزایای اقتصادی و کارایی مناسب آن در مقایسه با سیستمهای مشابه که هم اکنون در مقیاس صنعتی کار میکنند، معرفی شده است. این فرآیند 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، مطلوب ترین روش برای جذب دی اکسید کربن در نیروگاههای سوخت فسیلی است (۱۶). فرآیند چرخه کلسیم بر اساس واکنش بر گشت پذیر ۱ (معادله ۱) و به صورت کربناسیون كلسيم اكسيد توسعهيافته است؛ بدينصورت كه كلسيم اکسید بعد از واکنش با گاز دی کسیدکربن به کلسیم کربنات

> مرا مریق و محمل مناره دوم/ تلبستان ۱۴۰۳ فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران ijhe.tums.ac.ir

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 كربناسيون/ كلسيناسيون به دليل افزايش تفجوشي (Sintering) است. این مسئله باعث کاهش واکنش پذیری جاذبها با گذشت زمان می شود. مکانیسم تفجوشی باعث افزایش فعالیت و توزیع پذیری کلسیم اکسید می شود، که درنتیجه با کربناسیون ناقص، دانههای کلسیم اکسید بهصورت اسكلتى سفتوسخت تشكيل مىشوند. اين وضع باعث افزايش نياز به جاذب و افزايش اندازه سيستم راكتور مىشود و هزینههای عملیاتی و سرمایه گذاری را افزایش میدهد (۲۲). به علاوه، در واکنش کربناسیون (معادله ۱)، به دلیل متفاوت بودن حجم مولى كلسيم اكسيد و كلسيم كربنات توليد شده، تشكيل كلسيم كربنات منجر به تشكيل لايهاى با حجم مولى زياد می شود که باعث انسداد منافذ جاذب می شود (۲۳)؛ همچنین دمای بالایی که در طی کلسیناسیون اعمال میشود، منجر به تجمع ذرات و تفجوشی قابل توجه می شود (۲۴)؛ کاهش سطح فعال و ظرفیت جذب دی کسید کربن 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. یایداری 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 می توان به مواردی از قبیل استفاده از روش هیدراسیون (۲۶)، استفاده از بخار آب (۲۷)، استفاده از اسید (۲۸) و ترکیب با مواد بی اثر (۲۹) اشاره نمود.

استفاده از روش هیدراسیون به عنوان یکی از روشهای آسان و ارزان بهشمار میرود (۳۰). Wang و همکاران (۳۱) سنگ آهک طبيعي كلسينه شده با آب مقطر را به روش هيدراسيون اصلاح كردند. نتايج نشان داد كه ميزان تبديل نمونه هيدراته شده در چرخه اول بالاتر از کلسیم اکسید اولیه است و نمونه بدون هیدراسیون بهسرعت فعالیت خود را از دست می دهد، بهطوریکه در پایان چرخه ۱۹ ام میزان تبدیل نمونه هیدراته شده به حدود ۴۹ درصد میرسد؛ درحالی که 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، درحالی که تبدیل دی کسید کربن به دست آمده توسط سنگآهک بدون هیدراسیون در همان شرایط عملیاتی ۴۰ درصد بود. این افزایش در جذب دی کسید کربن به چگالی پايينتر سنگآهک هيدراته نسبت به سنگآهک معدنی اوليه که منجر به بهبود فضاهای منافذ و مساحت سطح شده بود، نسبت داده شد.

جاذبهای دی اکسید کربن را می توان 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 (۴۳) عملکرد جذب دی اکسید کربن 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 0° ۹۰۰ در حضور فشار جزئی دی اکسید کربن بالا و همچنین کاهش دمای کلسینر تایید کردند. هنای ماند در دمای 0° ۹۰۰ در حضور فشار جزئی خرفت دی اکسید کربن بالا و همچنین کاهش دمای کلسینر تایید فراوری شده با محلول استیک اسید مساحت سطح و حجم منافذ قابل توجهی نسبت به نمونه اصلاح نشده دارد. علاوه بر

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

از مهم ترین و پر کاربردترین روش های اصلاح ساختار جاذب های پایه کلسیم به منظور افزایش مقاومت جاذب و کاهش سرعت عمل تفجوشی، افزودن مواد پایدارکننده فلزی و اکسید فلزی TiO₂ ای د Wu و همکاران (۳۵) از TiO₂ به داخل ساختار آن ها است. Wu و همکاران (۳۵) از tio بهعنوان یک افزودنی برای بهبود عملکرد جذب نانو جاذب مقدار ظرفیت جذب برابر با ۵/۳ 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 هرابه در تحقیق دیگر خود (۳۶) نشان دادند که ظرفیت جذب هرابه در تحقیق دیگر خود (۳۶) نشان دادند که ظرفیت جذب محقان از طریق افزودن آلومینا به

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 سنگآهک طبیعی استخراج شده از معدن قم بررسی شده و سنگآهک طبیعی استخراج شده از معدن قم بررسی شده و مورفولوژی سطح جاذب و ظرفیت جذب، از آنالیزهای برونر-امیت-تلر ((Brunauer-Emmett-Teller (BET))، پراش مورفولوژی روبشی ((Xray diffraction (XRD))، میکروسکوپ پرتو ایکس ((Scanning electron microscope (SEM))، میکروسکوپ و وزنسنج 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 ۱۰۰-۹۹ درصد) بهعنوان یک اصلاحکننده استفاده گردیده و در تمامی

مراحل نیز از آب مقطر در آزمایشها استفاده شد. _ رو*شهای 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 کوچک تر از ۳۳ ۴۵ هستند. در مرحله بعدی بهمنظور از بین بردن نمکهای احتمالی موجود در ساختار ذرات سنگ آهک و نیز حذف آلودگیهای ممکن پس از سه مرتبه شستشوی ذرات با آب مقطر، در آون و در دمای 2°۶۰ به مدت یک شبانهروز خشک شد. پودرهای بهدست آمده از این مرحله بهعنوان جاذب پایه سنگ آهک در نظر گرفته شدند.

برای اصلاح جاذب به روش اسیدزنی جرم معینی از ذرات جاذب بهدست آمده از سنگآهک معدنی در مقدار TA۰ mL از محلول استیک اسید ۲۰ W/V حل شد. محلول بهدست آمده به مدت min ۲۰ در دمای اتاق همزده شد و سپس دوغاب بهدست آمده در آون در دمای ۲۰°۲۱ قرار داده شد تا کاملاً بهدست آمده در آون در دمای ۲۰°۲۰ قرار داده شد تا کاملاً خشک شود (۳۷). برای اصلاح جاذب به روش هیدراسیون نیز، خشک شود (۳۷). برای اصلاح جاذب به روش هیدراسیون نیز، جاذبهای با پایه سنگآهک معدنی در دمای ۲۰°۶ به مدت جاذبهای با پایه سنگآهک معدنی در دمای ۲۵°۶ به مدت قرار گرفتند. نمونههای سنگآهک طبیعی، اصلاح شده به روش قرار گرفتند. نمونههای سنگآهک طبیعی، اصلاح شده به روش اسیدزنی و اصلاح شده به روش هیدراسیون به ترتیب با نامهای CaCO₃-Hydrated و CaCO₃-Acidiated .CaCO₃ معرفی شدند.

_ آناليز خصوصيات جاذبها

برای ارزیابی ساختار سطح و مورفولوژی جاذبهای آماده شده قبل و بعد از فرایند جذب، از دستگاه SEM استفاده شد. تمام آنالیزهای مورفولووژیکی با استفاده از دستگاه HITACHI S4800 انجام شد. در این دستگاه، تمام نمونهها با یک لاییه نازک طالا توسط دستگاه Sputter-coating Emitech K550 Telstar در mA به مدت ۲۰ هر و بعد از چرخههای کربناسیون/ کلسیاسیون توسط CRD و با استفاده از پراش سنج Rigaku Miniflex در محدوده زاویهای بین ۲۰ تا ۲۰ در

۴۰ kv و ۲۵ mA تعیین شد. با استفاده از تجزیه و تحلیل نتایج XRD، اندازه کریستالیت جاذبها با استفاده از معادله ۲ (معادله شرر) محاسبه شد (۳۸).

$$D = \frac{(K \times \lambda)}{\beta \cos \theta} \tag{(7)}$$

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 می کند، Λ طول موج پرتوایکس، β پهنای پیک در نصف شدت حداکثر برحسب رادیان و θ زاویه براگ برحسب درجه است.

_ روش انجام آنالیزهای جذب در چرخههای مختلف به منظور اندازه گیری ظرفیت جذب دی کسید کربن 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 C/min°۳۰۰ تا دمای ۵۰۰° تحت نیتروژن خالص، گرم شده و سپس به مدت min ۵ در شرایط همدما نگهداری شد. این عمل به جهت اطمینان از تبدیل کامل ذرات به کلسیم اکسید صورت گرفت. سپس مرحله کربناسیون در دمای C° ۶۵۰ به مدت min ۵ در حضور ۱۵ درصد دی کسید کربن و ۸۵ درصد نیتروژن انجام شد. پس از کربناسیون کامل، محیط گازی به نیتروژن تغییر یافت و دما مجدداً با نرخ C/min°C، به ۲۰۰°۸ افزایش یافت و به مدت min ۵ بهصورت 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 دی کسید کربن در نمودارها نمایش داده شد که میزان تبدیل مؤثر کلسیم اکسید با استفاده از معادله ۳ محاسبه می شود (۳۹):

$$X_{eff CaO, N} = \frac{m(t) - m}{m} \times \left(\frac{56}{44}\right) \tag{(7)}$$

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.

يافتهها

_ خصوصيت 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، سنے گآھے ک معدنی با اندازه ذره کوچـکتـر از ۴۵ ۴۵ دارای مساحـت سطح ۱/۶۳۱۳ m²/g و حجم منافذ ۱/۶۳۱۳ ۳۵ ۰/۰۰ 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 قابل توجهی در مورفولوژی آن ایجاد نکرده و همچنان ساختاری فشرده و صلب همانند آنچه در مورد ذرات سنگآهک معدنی اولیه دیده می شود، قابل مشاهده است. انتظار می رود که این تغییر اندک در مورفولوژی سطح در اثر اعمال روش هیدراسیون در عملکرد جذب، چندان مؤثر واقع نشود که احتمالاً مي توان دليل آن را به تبديل سريع آب و يونهاي 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 می کند، بطوریکه مساحت سطح و حجم منافذ نمونه هیدراته (به ترتیب 1/۷۱۲۳ m²/g و ۰/۰۰۴۰۱۴ cm³/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

مام ، ومحط رت فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر اُن ijhe.tums.ac.ir

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

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 از مقدار سطح بیشتر و مرم حفرات کمتر (به ترتیب ۶/۵۰۳۳ m²/g و ۶/۵۰۳۳ ۲۰۲۵ (است. با استیک اسید در مقایسه با دو نمونه دیگر است.



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

با مقایسه الگوهای XRD سنگآهکهای CaCO₃-Acidiated و CaCO₃-Acidiated، تشکیل کلسیم استات و کلسیم هیدروکسید به طور مشخص نمایان است. همان طور که مشاهده می شود، الگوی XRD سنگآهک CaCO₃-Acidiated بیشتر شامل کلسیم استات بوده و تعداد بسیار کمتری از کلسیم کربنات را شامل می شود. از طرفی، تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس برای مطالعه سنگآهک 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 می شود، پیکهای اصلی در سنگآهک معدنی مربوط به کلسیم کربنات است که نشان دهنده ساختار کریستالی کلسیم کربنات است.

> مرا می و گرد. دوره هندهم/ شعاره دوم/ تبستان ۱۴۰۳ فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر ان ijhe.tums.ac.ir

دکننده اعمال اسیدزنی به ترتیب برابر با ۳۶/۷ و ۳۹/۲ محاسبه شد. با به عبارت دیگر مقایسه اندازه کریستالی حاصل شده از سنگ آهکهای CaCO، لسیم کربنات CaCO₃-Hydrated و CaCO₃-Acidiated می توان نتیجه س معادله ۲، گرفت که اندازه بلور سنگ آهک CaCO₃-Acidiated از سایر بر معادله ۲، موارد یاد شده بیشتر بوده و همین موضوع می تواند تاثیر قابل سید و کلسیم تورین فر آیند، بگذارد.

ظهور تعداد بیشتر پیکهای کلسیم هیدروکسید تأییدکننده اعمال صحیح روش هیدراسیون در ذرات سنگآهک است. بهعبارت 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 سنگآهک معدنی برابر ۳۳ بدست آمد و به طور مشابه اندازه بلور کلسیم هیدروکسید و کلسیم استات برای سنگآهکهای اصلاحشده به روش هیدراسیون و



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

نتايج جذب

_الگوی افت وزنی جاذب در شرایط مختلف نمودار ۲، پروفایل کاهش وزن نرمالایز را در طول تجزیه حرارتی برای سنگآهک اولیه، سنگآهک اصلاح شده با روش هیدراسیون و اسیدزنی نشان میدهد. پس از قرار دادن نمونهها در TGA، تحت فشار اتمسفر و در حضور N_2 خالص، دما با نرخ TGA، تحت فشار اتمسفر و در حضور یو N خالص، دما با نرخ ۳۰۰۰°C/min تا $2^{\circ} \cdot \cdot \cdot$ افزایش یافت. همان طور که در نمودار ۲ مشاهده می شود، با افزایش دما، پروفایل کاهش وزن سنگآهک اولیه و سنگآهک اصلاح شده با روش هیدراسیون در مقایسه با جاذب اصلاح شده با روش اسیدزنی،

از الگوهای متفاوتی برخوردار هستند؛ به طوری که کاهش وزن جاذبهای $_{c}CaCO_{3}$ -Hydrated و CaCO_{3}-cuco در یک مرحله انجام می پذیرد که این موضوع به دلیل واکنش کلسیناسیون کلسیم کربنات در چرخه کلسیم بوده است که از $^{\circ}$ ۲۵۵۶ آغاز شده و در دمای $^{\circ}$ ۲۰۰۸ تکمیل می گردد. در طی این مرحله، سنگ آهک اولیه حدود ۴۲ درصد وزن اولیه خود را تا مقدار سنگ آهک اولیه حدود ۴۲ درصد وزن اولیه خود را تا مقدار کلسیم کربنات به کلسیم اکسید (۱۵/۹) از تطابق خوبی برخوردار است (۴۳). برای نمونه ۲۵/۹۰ از تطابق کوبی نیز این مقدار برابر با ۵۹/۸ $= w/w_{0}$ بدست آمده است که

ملام ہے وکچھ فصلنامه علمى پژوهشى انجمن علمى بهداشت محيط اير اُن ijhe.tums.ac.ir

معادل از دست دادن حدود ۴۰ درصد از وزن اولیه است. این موضوع درحالی است که الگوی کاهـش وزن بـرای جـاذب CaCO₃-Acidiated در سه مرحله انجام می پذیرد. اولین تجزیه در حدود دمای 2° ۰۱۰ اتفاق می افتد که می توان این عامل را به فرآیند آبزدایی نسبت داد که طی آن آب موجود از ساختارهای جاذب جدا شده و منجر به تشکیل کلسیم استات بدون آب می شود. این پدیده در درصد وزنی ۹۹۹/۰ تا ۹۵/۰ رخ می دهد و حدود ۴ درصد از کل جرم از دست رفته را شامل می شود. کاهش وزن دوم که از حدود دمای 2° ۰۶۳ با جرم نسبی تقریبی 2° ۰/۰ رخ می دهد، حدود ۴ درصد از کل کاهش جرم را به خود اختصاص می دهد که درنتیجه آن

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

$$CaC_4H_6O_4 \rightarrow CaCO_3 + C_3H_6O$$
 (*)

درنهایت با افزایش دما از حدود ۵°۶۲۵ تا ۵°۸۰۰، آخرین تجزیه حرارتی جاذب با ۳۸/۵=%w/w 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).



CaCO3 — CaCO3-Acidiated — CaCO3-Hydrated — Temperature

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 استفادهشده است. همانطور که مشاهده میشود، میزان تبدیل موثر در انتهای همانطور که مشاهده میشود، میزان تبدیل موثر در انتهای Acidiated و Acidiated و CaCO₃-Hydrated به ترتیب ۲۵/۰ و ۸/۰ _ ارزیابی عملکرد میزان تبدیل کربناسیون در چرخه اول برای ارزیابی دقیق تر تأثیر شرایط مختلف بر میزان عملکرد جاذب سنگ آهک، میزان تبدیل موثر جذب دی اکسید 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 Xeff میزان تبدیل موثر است و با معادله ۳ محاسبه می شود. تبدیل موثر همواره دارای مقادیر کمتری نسبت به میزان تبدیل کلسیم اکسید است، اما

مام ، ومحط فصلنامه علمى پژوهشى انَجَمَن علمى بهداشت محيط اير ان ijhe.tums.ac.ir

کربن دی اکسید می شود. به علاوه، زمان گذاراز مرحله سریع به مرحله کند در جاذب _مCaCO₃-Acidiated ،CaCO₃ و و CaCO₃-Hydrated به ترتیب در حدود ۰/۷۳ و ۰/۶۵ و ۰/۹۰ min بانده نسهم بالای مرحله نفوذ در جاذب اصلاح شده 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 می دهد که جاذب اصلاح شده با روش اسیدزنی میزان تبدیل بالاتری را برای دی اکسید کربن 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

_ارزیابی میزان تبدیل کربناسیون و ظرفیت جذب دی|کسیدکربن در چرخههای مختلف

دادههای میزان تبدیل مؤثر و ظرفیت جذب دی اکسید کربن برای سنگ آهک معدنی اولیه و نوع اصلاح شده آن با روش های هیدراسیون و اسیدزنی در ۲۰ چرخه کربناسیون / کلسیناسیون در نمودار ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، روند نزولی کاهش تبدیل موثر کربناسیون و ظرفیت جذب دی اکسید کربن برای تمامی نمونه ها به دلیل پدیده تف جوشی و به طبع آن، کاهش سطح موثر واکنش بدلیل انعقاد و پیوند کلوخه های تشکیل شده توسط نیروه ای واندروالسی است (۴۵).

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 نهتنها 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 دیاکسید کربن جذب شده است، واضح است که تقریباً در تمام چرخهها، کربناسیون کلسیم استات به دست آمده از سنگآهک

مام د ولحط فصلنامه علمى پژوهشى انجمن علمى بهداشت محيط اير اُن ijhe.tums.ac.ir

CaCO₃-Acidiated و CaCO₃-hydrated است که نشان دهنده CaCO₃ و CaCO₃-Hydrated است که نشان دهنده کارایی و جذب بهتر جاذبهای CaCO₃-Acidiated د 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 Xr میزان تبدیل مؤثر باقیمانده یا همان مقدار باقیمانده جاذب پس از گذراندن تعداد بسیار زیادی چرخه است که با برازش معادله ۵ محاسبه می شود:

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

در این معادله، N تعداد چرخه، k ثابت نرخ غیرفعال شدن، X_{eff1} و X_{eff1} به ترتیب تبدیلهای مؤثر در چرخه اول و چرخه اس معتند. مقادیر Xr برای سنگآهک اولیه، اصلاحشده با روش اسیدزنی و هیدراسیون به ترتیب برابر ۱۸۶۸، ۲۴۱، ۷۲۴۱ ورش امیدزنی و هیدراسیون به ترتیب برابر ۱۸۶۸، ۱۹۸۰ و جاذب ایمانده 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 می دهد که تف جوشی هیدراته و میدراته و میدراته و میدراته معدنی اولیه نشان می دهد که تف جوشی هیدراته و منگ

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، بهطوری که در پایان چرخه ۱۰ و ۲۰ ام میزان تبدیل مؤثر سنگ آهک هیدراته شده تنها در حدود ۰/۰۲۶ و ۰/۰۲۱ نسبت به سنگ آهک معدنی بیشتر است.

مطابق نمودار ۴-ب، ظرفیت جذب دی کسید کربن در چرخه اول برای جاذب سنگ آهک 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 دی اکسید کربن معادل ۹/۳۴ 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 دی کسیدکربن در چرخه اول g/g ۰/۳۸ 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 تاثیر مثبت استفاده از روش اسیدزنی به عنوان یکی از روشهای موثر برای اصلاح جاذب سنگ آهک معدنی با هدف افزایش میزان جذب دیاکسیدکربن در فرایند چرخه كلسيم است.



----- CaCO3 ------ CaCO3-Hydrated ---------- CaCO3-Acidiated

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

ے و کھ

فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر ان ijhe.tums.ac.ir



···· CaCO3 ··· · CaCO3-Acidiated ···· CaCO3-Hydrated

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

بحث

کارایی میزان تبدیل در فرآیند چرخه کلسیم تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار دارد، از جمله دما، زمان ماند و ترکیب مواد جذب کننده. با پیشرفت واکنش، درصد تبدیل CaO به CaCO₃ با گذر زمان تغییر میکند و بر کارایی کلی جذب و دفع دی کسید کربن تأثیر می گذارد. در ابتدا، در مرحله کربناسیون، تبدیل CaO به CaCO به سرعت انجام می شود زیرا ماده جذب کننده با دی کسید کربن واکنش داده و کلسیم کربنات را تشکیل میدهد. این نرخ تبدیل سریع برای به دست آوردن CO₂ به طور موثر از گازهای دودکش ضروری است. با این حال، همانطور که واکنش پیش می رود، نرخ تبدیل ممکن است به دلیل عواملی مانند بلوکه شدگی منافذ یا تفجوشی ذرات جذب کننده کاهش یابد که منجر به کاهش کارایی تبدیل در طول زمان می شود. از همین رو، اهمیت استفاده از جاذبهایی با ظرفیت جذب بالا و پایداری بیشتر در طول چرخههای مختلف، مشخص می شود. 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

تحقیق با تحقیقات Ridha و همکاران (۲۸)، مشخص می شود 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 ظرفيت جذب جاذب نشده است. با وجود ارزان قيمت 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)، می توان 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 می شود. درک رابطه بین تبدیل و زمان در فرآیند چرخه کلسیم برای بهینهسازی کارایی فناوریهای جذب و دفع دی کسید کربن و کاهش گازهای گلخانه ای بسیار حياتي است. بعلاوه، تلاش براي محاسبه دقيق نقطه گذار و کاهش آن، می تواند به عنوان یکی از عوامل اصلی افزایش میزان تبدیل کربناسیون مطرح شود؛ زیرا سهم بالایی از میزان تبدیل

ملام في ولخط فصلنامه علمى پژوهشى انجمن علمى بهداشت محيط اير اُن ijhe.tums.ac.ir

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 مرصوم 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.

نتيجهگيرى

جاذب سنگ آهک معدنی با اندازه کوچکتر از mμ ۴۵ 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 سنگ آهک معدنی اولیه دارای ساختاری چگال و با تخلخل بسیار کم به همراه کریستالهایی با لبههای تیز و سطح صاف است. به علاوه بر خلاف سنگ آهک اصلاح شده با روش هیدراسیون که موجب تغییرات اندکی در مورفولوژی سطح جاذب شده است، مورفولوژی ساختاری سنگ آهک اصلاح شده مانند با سطوح ناهموار است. نتایج حاصل از میزان تبدیل مانند با سطوح ناهموار است. نتایج حاصل از میزان تبدیل موای جاذبهای سنگ آهک اصلاح شده توسط روش اسیدزنی و سنگ آهک اصلاح شده

هیدراسیون به ترتیب ۸۵/۰۵ و ۷۳/۰ بدست آمد. به علاوه، زمان گذار از مرحله سریع به مرحله کند در این سه جاذب به ترتیب در حدود ۰/۷۳، ۸۶/۰ و min ۰/۹۰ 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، درحالی که اثر روش هیدراسیون چندان محسوس نبود؛ به طوریکه 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 اخلاقي

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 کربناتور چرخه کلسیم در فرایند جذب دیاکسیدکربن" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۴۰۲ است که با حمایت دانشگاه تبریز اجرا شده است.

ما من و کی دوره عندمم/ شماره دوه

فمىلنامە علمى پژوھشى انجمن علمى بھداشت محيط ايران ijhe.tums.ac.ir

References

- 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 CO2 capture. Journal of CO2 Utilization. 2020;39:101167.
- Imani M, Tahmasebpoor M, Sánchez Jiménez
 P.E. Metal-based eggshell particles prepared via successive incipient wetness impregnation method as a promoted sorbent for CO2 capturing in the calcium looping process. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023;11(5):110584.
- Otitoju O, Oko E, Wang M. Modelling, scale-up and techno-economic assessment of rotating packed bed absorber for CO2 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)
- Ding H, Zhang Y, Dong Y, Wen Ch, Yang Y. High-pressure supersonic carbon dioxide (CO2) 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).

- 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).
- 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).
- Heidari M, Tahmasebpoor M, Mousavi SB, Pevida C. CO2 capture activity of a novel CaO adsorbent stabilized with (ZrO2+ Al2O3+ CeO2)based additive under mild and realistic calcium looping conditions. Journal of CO2 Utilization. 2021;53:101747.
- Nobarzad MJ, Tahmasebpoor M, Imani M, Pevida C, Heris SZ. Improved CO2 adsorption capacity and fluidization behavior of silicacoated amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021;9(4):105786.
- Barckholtz TA, Taylor KM, Narayanan
 S, Jolly S, Ghezel Ayagh H. Molten carbonate fuel cells for simultaneous CO2 capture, power

دوره هذدهم/ شماره دوم/ تابستان ۱۴۰۳ می و کی صلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایر اُن ijhe.tums.ac.ir

generation, and H2 generation. Applied Energy. 2022;313:118553.

- Tizfahm M, Tahmasebpoor 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, Tahmasebpoor M, Azimi B, Heidari M, Pevida C. The novel SiO2-decorated highly robust waste-derived activated carbon with homogeneous fluidity for the CO2 capture process. Separation and Purification Technology. 2023;306:122625.
- 14. Heidari M, Tahmasebpoor M, Antzaras A, Lemonidou AA. CO2 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 CO2 capture in calcium looping process in the presence of sulfur dioxide based on random pore and fractallike models. Amirkabir Journal of Mechanical Engineering. 2023;55(5):659-74 (in Persian).
- Shimizu T, Hirama T, Hosoda H, Kitano K, Inagaki M, Tejima K. A twin fluid-bed reactor for removal of CO2 from combustion processes. Chemical Engineering Research and Design.

1999;77 62-68.

- Sun Z, Xu C, Chen S, Xiang W. Improvements of CaO-based sorbents for cyclic CO2 capture using a wet mixing process,. Chemical Engineering Journal. 2016;286:320–28.
- 18. Imani M, Tahmasebpoor M, Sánchez Jiménez PE, Valverde JM, Moreno V. A novel, green, cost-effective and fluidizable SiO2-decorated calcium-based adsorbent recovered from eggshell waste for the CO2 capture process. Separation and Purification Technology. 2023;305:122523.
- Azimi B, Tahmasebpoor M, Sanchez Jimenez PE, Perejon A, Valverde J M. Multicycle CO2 capture activity and fluidizability of Al-based synthesized CaO sorbents. Chemical Engineering Journal. 2019;358:679-90.
- 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.
- Cai J, Wang S, Kuang C. Modeling of carbonation reaction for CaO-based limestone with CO2 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 oxidestabilized calcium oxide CO2 sorbent for multicycle operation. Chemical Engineering Journal. 2013;232

Downloaded from journals.tums.ac.ir on 2025-01-07

دوره عندهم/ شعاره دوم/ تابستان زر معندهم/ شعاره دوم/ تابستان فصلنامه علمى پژوهشى انَجَمَن علمى بهداشت محيط اير ان ijhe.tums.ac.ir

280-89.

- 24. Nobarzad MJ, Tahmasebpoor M, Imani M, Pevida C, Heris SZ. Improved CO2 adsorption capacity and fluidization behavior of silicacoated 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 CO2 from large stationary sources and sequestration in geological formations. Air and Waste Management Association's Magazine for Environmental Managers. 2003;53(6):29–34.
- 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 SO2 and H2O during the carbonation stage of fluidised bed calcium looping on the performance of sorbents of different nature. Chemical Engineering Journal. 2019;377:120626.
- Ridha FN, Manovic V, Macchi A, Anthony MA, Anthony EJ. Assessment of limestone treatment with organic acids for CO2 capture in Ca-looping cycles. Fuel Processing Technology. 2013;116:284-91.

- Albrecht KO, Wagenbach KS, Satrio JA, Shanks BH, Wheelock TD. Development of a CaObased CO2 sorbent with improved cyclic stability. Industerial & Enginerring Chemistry Research 2008;47 7841–48.
- Geng Y, Guo Y, Biao F, Cheng F, Cheng H.
 Research progress of calcium-based adsorbents for CO2 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 CO2 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 limestonederived sorbents for in situ capture of CO2 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 CO2 capture capacity of limestone by discontinuous addition of hydrogen chloride in carbonation at calcium looping conditions. Chemical Engineering Journal. 2017;316:438-48.
- Pizarro JM, Perejón A, Valverde JM, Sánchez Jiménez PE, Pérez Maqueda LA. Use of steel slag for CO2 capture under realistic calciumlooping conditions. RCS advances. 2016;6 37656-37663.

- 35. Wu SF, Zhu YQ. Behavior of CaTiO3/Nano-CaO as a CO2 reactive adsorbent. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2010;49 2701.
- Wu SF, Zhu YQ. Properties of a nano CaO/ Al2O3 CO2 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-LaFeO3-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.
- Rajamathi R, Bhojaraj, Nethravathi C.
 Porous CaO–MgO nanostructures for CO2 capture.
 ACS Applied Nano Materials. 2021;4(10):10969-75.
- Arcenegui Troya J, Sánchez Jiménez PE, Perejón A, Valverde JM, Chacartegui R, Pérez Maqueda LA. Calcium-looping performance of biomineralized CaCO3 for CO2 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. Highperformance and low-cost macroporous calcium oxide based materials for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants. Applied energy. 2019;235:543-52.

- Liu CF, Yang CH, Shih SM. CO2 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 CO2 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, Tahmasebpoor M, Valverde JM, Ortiz C, Mohammadpourfard M. Modelling of a fluidized bed carbonator reactor for post-combustion CO2 capture considering bed hydrodynamics and sorbent characteristics. Chemical Engineering Journal. 2021;406:126762.
- 45. Charoenchaipet J, Piumsomboon P, Chalermsinsuwan B. Development of CO2 capture capacity by using impregnation method in base condition for K2CO3/Al2O3. Energy Reports. 2020;6:25-31.
- 46. Tahmasebpoor 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.

Downloaded from journals.tums.ac.ir on 2025-01-07

حمیدرضا رمضان بهتاش و همکار

Engineering Conferences International.

47. Grasa GS, Abanades JC. CO2 capture capacity of CaO in long series of carbonation/ calcination cycles. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006;45(26):8846-51.

دوره هندهم/ شماره دوم/ تابستان ۱۴۰۳ سل من و گرار . فصلنامه علمی پژوه شی انجمن علمی بهداشت محیط ایر آن ijhe.tums.ac.ir

Iran. J. Health & Environ., 2024, Vol. 17, No.2





Available online: https://ijhe.tums.ac.ir Orginal Article



Evaluation of the structure modification of mineral limestone sorbent on its performance in CO_2 capture during the calcium looping process

Hamidreza Ramezan Behtash, Maryam Tahmasebpoor*

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

ARTICLE INFORMATION:		ABSTRACT	
Received: Revised: Accepted: Published:	19 February 2024 08 May 2024 13 May 2024 16 September 2024	 Background and Objective: One of the major challenges in the calcium looping process is the loss of CO₂ 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 	
Keywords: Calcium looping, Carbon dioxide capture, Hydration, Acidification, Carbonation		 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 	
*Correspon tahmasebpoo	ding Author: pr@tabrizu.ac.ir	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, Tahmasebpoor M. Evaluation of the structure modification of mineral limestone sorbent on its performance in CO2 capture during the calcium looping process. Iranian Journal of Health and Environment. 2024;17(2):359-76.

Copyright © 2024 Iranian Association of Environmental Health, and Tehran University of Medical Sciences. Published by Tehran University of Medical Sciences. This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International license (https://