

## 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

H. R Ramezan Behtash, M. Tahmasebpoor , M. R Tizfahm

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

**ABSTRACT:** Carbon dioxide is the primary greenhouse gas and its capturing by the calcium looping process is considered as one of the most promising technologies to reduce the negative effects on climate change. Since the calcium looping process is carried out at temperature higher than 700°C, it is not always possible to perform experimental investigations of the reactions taking place in industrial scales at real conditions. Therefore, in this research, two kinetic models including random pore and fractal-like models were used for the modeling of carbonation and sulfation reactions. The results showed that due to the importance of the diffusion stage in the product layer, the difference between the experimental data and the ones predicted by the random pore model increased by passing time, and this difference was more increased under higher concentrations of sulfur dioxide. On the contrary, the fractal-like model with considering variable diffusion coefficients during the reaction time, presented a better accuracy. The fractal-like model was used to predict the carbonation and sulfation reactions conversions at cycles 5, 15, and 30, showing 60, 37, and 27% carbonation conversion, and 1.6, 1.3, and 1.1% sulfation conversion, respectively. In addition, the conversions were decreased during the consecutive cycles due to the decrease of capture capacity and specific surface area of the adsorbent.

### Review History:

Received: Nov. 06, 2022

Revised: May, 16, 2023

Accepted: Jun. 15, 2023

Available Online: Jun. 30, 2023

### Keywords:

CO<sub>2</sub> capture

carbonation

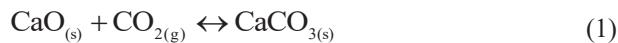
sulfation

random pore model

fractal-like model

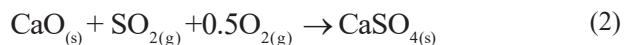
### 1- Introduction

The calcium looping process, which is based on the reversible reaction of carbonation-calcination between calcium oxide and calcium carbonate, has been recognized as a second-generation technology for CO<sub>2</sub> capture [1]. This process consists of two interconnected circulating fluidized bed reactors, namely a carbonator and a calciner. The carbonation reaction (Eq. (1)), which involves the conversion of calcium oxide to calcium carbonate at a temperature of 650 °C inside the carbonator, and the calcination reaction (Eq. (1)), which involves the decomposition of calcium carbonate into calcium oxide and carbon dioxide at a temperature higher than 900 °C inside the calciner [2, 3].



The carbonation reaction consists of two stages: the chemically controlled reaction stage (fast stage) and the diffusion-controlled stage (slow stage). Since the reaction rate is high in the initial moments, a high percentage of calcium carbonate conversion is achieved in a short period of time. By performing the carbonation reaction and reaching a critical thickness of the CaCO<sub>3</sub> layer formed on CaO, the chemically-controlled stage is transformed into the diffusion-

controlled stage [4]. The presence of sulfur dioxide in the flue gas from power plants results in the formation of calcium sulfate during the carbonation process (Eq. (2)), which not only affects the absorbent's performance but also significantly alters the kinetics of carbonation and leads to deactivation of the absorbent [5].

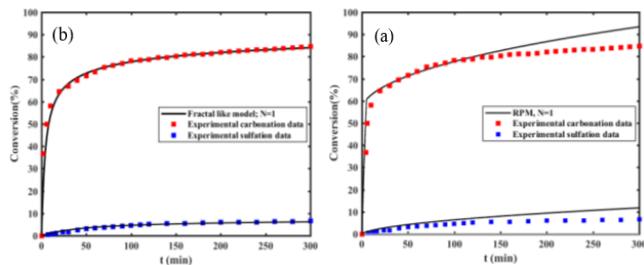


Due to the presence of corrosive SO<sub>2</sub> gas in the process as well as operational and equipment limitations, it is not easy to investigate the calcium looping process experimentally. Therefore, kinetic modeling and studying the effective parameters can lead to a better understanding of this process. This study aims to model the calcium looping using two different kinetic models in the presence of SO<sub>2</sub> gas. To validate the models used in this study, the results obtained from the two proposed models were compared with the experimental results of carbonation and sulfation reactions in the first cycle and a concentration of 500 ppm SO<sub>2</sub> gas provided by Manovic et al. [6]. After selecting the best kinetic model, the prediction of the conversion of carbonation and sulfation reactions in higher cycles (5, 15, and 30) and different concentrations of SO<sub>2</sub> gas, was investigated.

\*Corresponding author's email: tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir



Copyrights for this article are retained by the author(s) with publishing rights granted to Amirkabir University Press. The content of this article is subject to the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY-NC 4.0) License. For more information, please visit <https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode>.



**Fig. 1. Modeling of carbonation and sulfation at first cycle using (a) RPM (b) Fractal-like along with experimental data [6]**

## 2- Methodology

In this study, two kinetic models, including the random pore model and the fractal-like model, were utilized for the modeling of the calcium looping process. The random pore model assumes that the pores of particles are a set of uniform cylindrical shapes with random orientations. This model has been successfully applied to gas-solid reactions, including the carbonation and sulfation of CaO, and is defined by Eq. (3) [7]:

$$\frac{dX_{CaO}}{dt} = \frac{k_s S_0 C (1 - X_{CaO}) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_{CaO})}}{(1 - \varepsilon) \left[ 1 + \frac{\beta Z}{\psi} (\sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_{CaO})} - 1) \right]} \quad (3)$$

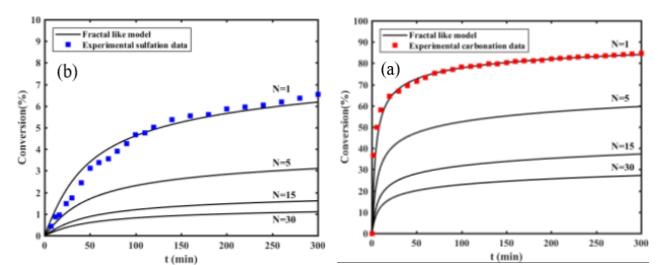
where  $\psi$  represents the internal structure parameter of the sorbent and  $\beta$  represents the modified Biot modulus and defined by the following equation [8]:

$$\beta = \frac{2k_s a \rho (1 - \varepsilon)}{b M_{CaO} D_p S_0} \quad (4)$$

According to Eq. (3), in a first-order reversible system, the overall reaction rate for the fast and slow stages is expressed by equations (5) and (6), respectively:

$$X_{CaO,k} = 1 - \exp \left( \frac{1 - \left( \frac{\tau}{2} \psi + 1 \right)^2}{\psi} \right) \quad (5)$$

$$X_{CaO,D} = X_{k-D} + \left[ 1 - \exp \left( \frac{1 - \left[ \sqrt{1 + \beta Z \tau} - \left( 1 - \frac{\beta Z}{\psi} \right) \right]^2 \psi}{(\beta Z)^2} \right) \right] \quad (6)$$



**Fig. 2. Prediction of (a) carbonation and (b) sulfation reaction in cycles 5, 15 and 30 using the Fractal-like model along with experimental data in the first cycle [6]**

In the random pore model, it is assumed that  $D_p$  does not change throughout the slow stage from the beginning to the end of the reaction. However, Balasamo et al. [9] have also shown that in heterogeneous processes, the diffusion rate is a function of time. In other words, in reactions such as carbonation or sulfation,  $D_p$  should be a function of time from the beginning to the end of the reaction. In the fractal-like model, this aspect is considered using a heterogeneity parameter called  $h$ , and the modified  $D_p$  equation is presented as Eq. (7):

$$D_{PF} = D_p (t + 1)^{-h} \quad (7)$$

## 3- Discussion and Results

Figure 1 shows the results of the modeling for the carbonation and sulfation reactions in the first cycle, where the right graph represents modeling with the random pore model and the left graph represents modeling with the fractal-like model. Based on the experimental data for the carbonation reaction, the transition from the fast to the slow stage occurs approximately 20 minutes after the start of the reaction, which is accurately modeled by both the random pore and fractal-like models. As shown in the figure, the difference between the experimental data and the model increases towards the end of the reaction and over time, reaching 9.8% and 6% by the time 300 min for the carbonation and sulfation reactions, respectively. On the other hand, the fractal-like model accurately models the experimental data for the sulfation reaction, with a maximum error of 3% and 0.5% for the carbonation and sulfation reactions, respectively, at the end of the reaction.

As the number of carbonation-calcination cycles increases, the capacity of the sorbent for  $CO_2$  adsorption decreases. According to Figure 2, the carbonation conversion rate predicted by the fractal-like model was 84% for Cycle 1 and 60%, 37%, and 27% for Cycles 5, 15, and 30, respectively. The sulfation conversion rate was also 6.17% for Cycle 1 and 3.1%, 1.6%, and 1.1% for Cycles 5, 15, and 30, respectively.

#### 4- Conclusions

The random pore model and the fractal-like model were used to model the experimental data for carbonation and sulfation reactions, as well as to predict their conversion rates under different conditions. The results showed that the fractal-like model provides more accurate modeling and prediction of the conversion rates of the carbonation and sulfation reactions compared to the random pore model.

#### References

- [1] C. Luo, Y. Zheng, J. Yin, C. Qin, N. Ding, C. Zheng, B. Feng, Effect of sulfation during oxy-fuel calcination stage in calcium looping on CO<sub>2</sub> capture performance of CaO-based sorbents, *Energy & fuels*, 27(2) (2013) 1008-1014.
- [2] S. Chen, C. Qin, J. Yin, X. Zhou, S. Chen, J. Ran, Understanding sulfation effect on the kinetics of carbonation reaction in calcium looping for CO<sub>2</sub> capture, *Fuel Processing Technology*, 221 (2021) 106913.
- [3] T. Maparanyanga, D. Lokhat, Modelling of a calcium-looping fluidized bed reactor system for carbon dioxide removal from flue gas, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 16(3) (2021) 691-703.
- [4] J. Cai, S. Wang, C. Kuang, Modeling of carbonation reaction for CaO-based limestone with CO<sub>2</sub> in multitudinous calcination-carbonation cycles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31) (2017) 19744-19754.
- [5] M. Balsamo, F. Montagnaro, Fractal-like random pore model applied to CO<sub>2</sub> capture by CaO sorbent, *Chemical Engineering Science*, 254 (2022) 117649.
- [6] V. Manovic, E.J. Anthony, Competition of sulphation and carbonation reactions during looping cycles for CO<sub>2</sub> capture by CaO-based sorbents, *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(11) (2010) 3997-4002.
- [7] J. Cordero, M. Alonso, Modelling of the kinetics of sulphation of CaO particles under CaL reactor conditions, *Fuel*, 150 (2015) 501-511.
- [8] B. Arias, J. Abanades, G. Grasa, An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves, *Chemical Engineering Journal*, 167(1) (2011) 255-261.
- [9] M. Balsamo, F. Montagnaro, Fractal-like Vermeulen kinetic equation for the description of diffusion-controlled adsorption dynamics, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(16) (2015) 8781-8785.

#### HOW TO CITE THIS ARTICLE

*H. R Ramezan Behtash, M. Tahmasebpoor, M. R Tizfahm, 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 J. Mech Eng., 55(5) (2023) 135-138.*

**DOI:** [10.22060/mej.2023.21917.7541](https://doi.org/10.22060/mej.2023.21917.7541)







## مدل‌سازی سینتیکی جذب دی‌اکسید کربن در فرایند چرخه کلسیم در حضور گاز دی‌اکسید سولفور بر پایه مدل‌های حفرات تصادفی و شبیه‌فرآکتال

حمیدرضا رمضان بهتاش، مریم طهماسب‌پور<sup>\*</sup>، محمدرضا تیزفهم

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

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۱/۸/۱۵

بازنگری: ۱۴۰۲/۰۲/۲۶

پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۲۵

ارائه آنلاین: ۱۴۰۲/۰۴/۰۹

### کلمات کلیدی:

جذب دی‌اکسید کربن

کربنات‌سیون

سولفات‌هشدن

مدل حفرات تصادفی

مدل شبیه‌فرآکتال

**خلاصه:** دی‌اکسید کربن از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای بوده و جذب آن در فرایند چرخه کلسیم، از امیدوار‌کننده‌ترین فناوری‌ها برای کاهش اثرات منفی آن بر روی تعییرات اقلیمی می‌باشد. با توجه به این که این فرایند در دماهای بالاتر از  $700^{\circ}\text{C}$  انجام می‌گیرد، امکان مطالعه بر روی سینتیک واکنش‌های صورت گرفته در آن در مقیاس‌های صنعتی و در شرایط واقعی مهیا نمی‌باشد، از همین رو در این تحقیق، از دو مدل سینتیکی حفرات تصادفی و شبیه‌فرآکتال جهت مدل‌سازی داده‌های آزمایشگاهی واکنش کربنات‌سیون و سولفات‌هشدن استفاده شد. نتایج نشان داد که به دلیل اهمیت مرحله نفوذ در لایه محصول، اختلاف بین داده‌های تجربی و نتایج حاصل از مدل حفرات تصادفی با گذشت زمان، افزایش پیدا کرده و در غلظت‌های بالای گاز دی‌اکسید سولفور ورودی، این اختلاف بیشتر نیز شد. در مقابل، مدل شبیه‌فرآکتال با متغیر در نظر گرفتن ثابت نفوذ در طول زمان واکنش، نتایج بدست آمده را با دقت بهتری ارائه داد. از مدل شبیه‌فرآکتال جهت پیش‌بینی درصد تبدیل کربنات‌سیون و سولفات‌هشدن در چرخه‌های ۵، ۱۵ و ۳۰ استفاده شد که درصدهای تبدیل برای کربنات‌سیون به ترتیب  $60\%$  و  $37\%$  درصد و برای سولفات‌هشدن به ترتیب  $3/1$ ،  $1/6$  و  $1/1$  درصد بدست آمد. به علاوه، به دلیل کاهش ظرفیت جذب جاذب، درصد تبدیل در طول چرخه‌های متوالی کاهش یافته است.

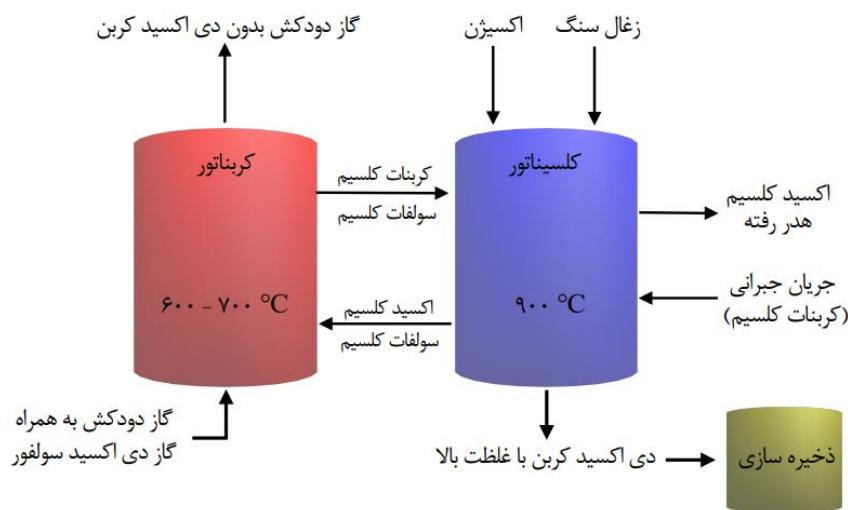
دیگر بکار برده می‌شود. انواع مختلفی از فناوری‌های جذب و ذخیره‌سازی کربن شامل جذب پس از احتراق، پیش از احتراق و روش احتراق با اکسیژن خالص وجود دارند که از این میان، روش پس از احتراق به دلیل مزایای عملده‌ای از قبیل هزینه عملیاتی پایین، عدم نیاز به تجهیزات پیشرفته، در دسترس بودن مواد جاذب، مصرف انرژی پایین‌تر و همچنین میزان خوردگی کم نسبت به دیگر فرایندها، بیشتر مورد توجه صنایع قرار گرفته است[۵, ۶]. فرایند چرخه کلسیم که بر پایه واکنش برگشت‌پذیر کربنات‌سیون بین اکسید کلسیم و کربنات کلسیم می‌باشد، به عنوان یک تکنولوژی نسل دوم فرایند جذب  $\text{CO}_2$  پدیدار شده است [۷]. این فرایند عمده‌تا شامل دو راکتور بستریال گردشی به هم پیوسته، شامل کربناتور و احیاکننده یا همان کلسانیتور می‌باشد. در کربناتور،  $\text{CO}_2$  موجود در جریان سوخت گازی خارج شده از بویلر، با جریان جامدی از  $\text{CaO}$  پیوسته واکنش می‌دهد تا  $\text{CaCO}_3$  تشکیل شود. سپس، کربنات کلسیم تشکیل شده وارد کلسانیتور می‌شود. در کلسانیتور، سوخت دوم به همراه اکسیژن خالص برای تامین گرمای مورد نیاز سوزانده شده تا  $\text{CaCO}_3$  تشکیل شده در کربناتور را

### ۱- مقدمه

مشکلات زیست‌محیطی در طی سال‌های اخیر به دلیل استفاده از زغال‌سنگ و انتشار اکسیدهای سولفور و نیتروژن به طور فزاینده‌ای بر جسته شده‌اند. اما امروزه توجه مطالعات بر روی گرم شدن کره زمین و تعییرات آب و هوایی ناشی از گازهای گلخانه‌ای و متعاقباً بر انتشار دی‌اکسید کربن که به طور فزاینده‌ای در حال افزایش است، معطوف شده است. انتشار بیش از حد گاز  $\text{CO}_2$  از کارخانجات، نیروگاه‌ها و دیگر صنایع، نقش عمده‌ای در افزایش دمای کره زمین و تعییرات آب و هوایی ایفا می‌کند. از این رو، بررسی فرایندهایی که در جهت کنترل، کاهش و یا حذف  $\text{CO}_2$  به کار می‌روند، از اهمیت ویژه‌ای برای کاهش گرمایش جهانی برخوردار هستند. فرایند جذب و ذخیره‌سازی کربن به عنوان یک گزینه مناسب برای کاهش انتشارات  $\text{CO}_2$  از منابع تولید کننده بزرگی همچون نیروگاه‌های احترافي به شمار می‌رود[۱-۴]. این فناوری شامل جذب  $\text{CO}_2$  موجود در یک جریان و به منظور حمل و نقل و نگهداری آن در مکانی من برای استفاده در مصارف

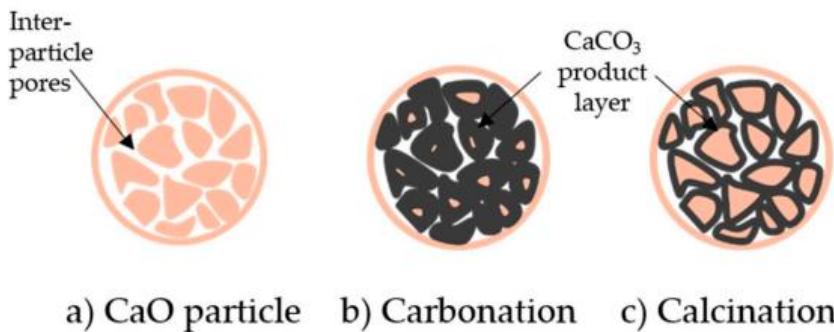
\* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: [tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir](mailto:tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir)





شکل ۱. طرح فرایند چرخه کلسیم

Fig. 1. Scheme of the calcium looping process



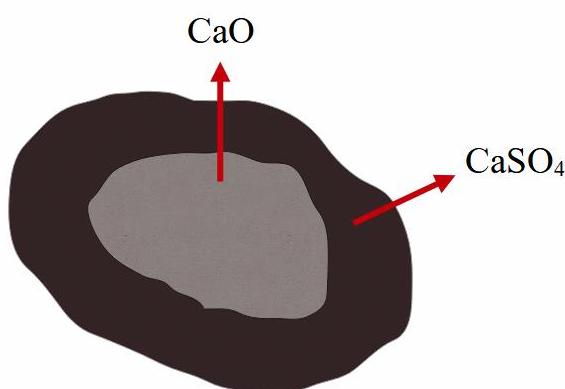
شکل ۲. نمایی از واکنش کربناتیون-کلیسیناتیون برای ذره CaO در یک چرخه [۱۲]

Fig 2. Schematic of the carbonation-calcination reaction for a CaO particle in one cycle [12]

و پس از انجام واکنش با آن، کربنات کلسیم تولید می‌شود. از آنجایی که سرعت واکنش در لحظات اولیه زیاد است، در مدت زمان کوتاهی، درصد تبدیل بالایی از کربنات کلسیم حاصل می‌شود. با انجام واکنش کربناتیون و رسیدن ضخامت لایه تشکیل شده  $\text{CaCO}_3$  بر روی  $\text{CaO}$  به یک ضخامت بحرانی، مرحله کنترل کننده شیمیایی به مرحله کنترل کننده نفوذ تبدیل می‌شود [۱۰]. در این حالت  $\text{CO}_2$  از طریق نفوذ در لایه  $\text{CaCO}_3$  موجب کاهش نرخ واکنش و درصد تبدیل می‌شود. تحقیقات مختلفی جهت محاسبه میزان ضخامت لایه بحرانی صورت گرفته و نتیجه‌گیری شده است که ضخامت لایه بحرانی در حدود ۵۰–۲۰۰ نانومتر است [۱۱]. شکل ۲ نمایی از واکنش کربناتیون - کلیسیناتیون برای ذره  $\text{CaO}$  در یک چرخه را نمایش می‌دهد.

کلیسینه کرده و آن را به  $\text{CaO}$  (که به کربناتور بازمی‌گردد) تجزیه کند. در نهایت  $\text{CO}_2$  باقی‌مانده با غلظت بالا، جهت خالص‌سازی نهایی، فشرده شده و به واحد ذخیره‌سازی انتقال داده می‌شود [۸]. در شرایط عملیاتی فرایند کربناتیون و در راکتور کربناتور،  $\text{CO}_2$  در دمایی حدود  $65^{\circ}\text{C}$  جذب می‌شود و در فرایند کلیسیناتیون و در راکتور کلیسیناتور، در دمایی بالاتر از  $750^{\circ}\text{C}$ ، دفع می‌شود. با این حال، محدودیت‌های ترمودینامیکی ملزم می‌کنند که فرایند کلیسیناتیون بایستی در دمایی بالاتر از  $900^{\circ}\text{C}$  انجام شود [۹]. شکل ۱ به صورت خلاصه سیستم چرخه کلسیم را نشان می‌دهد.

واکنش کربناتیون شامل دو مرحله کنترل کننده شیمیایی (سینتیک سریع) و مرحله کنترل کننده نفوذ (سینتیک کند) است. در لحظات ابتدایی واکنش، گاز دی اکسید کربن بر روی سطح آزاد اکسید کلسیم قرار گرفته



شکل ۳. الگوی معمول سولفاته شدن برای ذره CaO

Fig. 3. Typical sulfation pattern for CaO particle

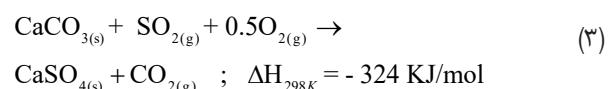
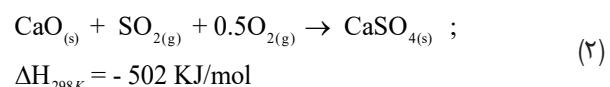
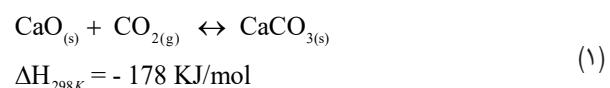
بر پایه CaO از طریق فرایند سولفاته شدن واکنش می‌دهد و جاذب‌های سولفاته شده نمی‌توانند در کلسیناتور بازیابی شوند، زیرا برای این امر به دماهایی بالاتر از ۹۰۰ °C نیاز است. همین موضوع موجب از بین رفتن فعالیت جاذب در چرخه‌های بعدی جذب و دفع می‌شود [۱۶]. شکل ۳، الگوی معمول فرایند سولفاته شدن را نشان می‌دهد. در این حالت گاز SO<sub>2</sub> با CaO واکنش داده و لایه‌ای از CaSO<sub>4</sub> بر روی جاذب تشکیل می‌شود. این لایه باعث انسداد منافذ شده و از نفوذ CO<sub>2</sub> به قسمت واکنش نداده جاذب جلوگیری می‌کند.

به دلیل حضور گاز خورنده SO<sub>2</sub>، محدودیت‌های تجهیزاتی و انجام واکنش در دماهای بالا در کربناتور و کلسیناتور، امکان بررسی فرایند چرخه کلسیم به صورت آزمایشگاهی جهت شناخت بهتر آن، به آسانی میسر نیست. لذا مدل‌سازی سینتیکی و مطالعه پارامترهای موثر به درک بهتر این فرایند کمک شایانی خواهد کرد. تا کنون مدل‌های سینتیکی مختلفی جهت بررسی و پیش‌بینی شرایط و پارامترهای مختلف حاکم بر فرایند چرخه کلسیم ارائه شده است. یکی از اولین مدل‌ها در این زمینه توسط باتیا<sup>۱</sup> و همکاران [۱۷] ارائه شده و با نام مدل منفذی یا حفرات تصادفی<sup>۲</sup> نیز شناخته می‌شود. این مدل فرض می‌کند که حفرات ذرات، مجموعه‌ای با اندازه یکنواخت، استوانه‌ای و با جهت‌گیری‌های تصادفی هستند و حین واکنش، قطر ذرات شروع به افزایش می‌کند که باعث افزایش مساحت سطح واکنش تا زمان شروع مرحله کند می‌شود. این مدل برای واکنش‌های گاز-جامد به کار برده شده است که شامل کربناسیون و سولفاته شدن CaO نیز می‌شود [۱۱].

2 Bhatia

3 Random Pore Model (RPM)

لازم به ذکر است که حضور دی‌اکسید سولفور در گاز دودکش باعث یک واکنش جانبی اجتناب‌ناپذیر سولفاته شدن (تشکیل سولفات کلسیم) نیز در طول فرایند کربناسیون می‌شود که تولید آن نه تنها عملکرد جاذب را تحت تاثیر قرار خواهد داد، بلکه می‌تواند به طور قابل توجهی سیستم کربناسیون را نیز تغییر دهد. واکنش سولفاته شدن، نوعی از واکنش غیرهمگنی گاز - جامد<sup>۱</sup> بوده که به دلیل تشکیل محصول جامد بر سطح واکنش دهنده، موجب غیرفعال شدن جاذب می‌گردد [۱۳]. واکنش‌های صورت گرفته در داخل سیستم چرخه کلسیم و در حضور گاز دی‌اکسید کربن و دی‌اکسید سولفور به صورت زیر می‌باشد:



مسیر رفت در واکنش (۱) مربوط به کربناسیون و مسیر برگشت نیز مربوط به کلسیناسیون می‌باشد که به ترتیب در راکتورهای کربناتور و کلسیناتور انجام می‌پذیرند. واکنش‌های (۲) و (۳) نیز به ترتیب واکنش‌های مستقیم و غیرمستقیم سولفاته شدن می‌باشند [۱۴]. این واکنش‌ها در حضور گاز SO<sub>2</sub> موجب کاهش توانایی ایجاد پیوند بین CaO و CO<sub>2</sub> می‌شود؛ زیرا موجب تشکیل لایه CaSO<sub>4</sub> بر روی سطح ذرات جاذب CaO می‌شود [۱۵].

از مهم‌ترین چالش‌های فرایند چرخه کلسیم می‌توان به فرسایش و کاهش ظرفیت جاذب بر پایه CaO در طی چرخه‌های متوالی اشاره کرد که به علت انعقاد CaO در مرحله کلسیناسیون و در نتیجه از دست رفتن سطح فعال آن برای کربناسیون می‌باشد. مشکل دیگر همانطور که اشاره شد، از حضور SO<sub>2</sub> در سوخت گازی ناشی می‌شود، چرا که SO<sub>2</sub> با جاذب‌های

1 Heterogeneous gas-solid reaction

تجربی درصد تبدیل فرایندهای کربناتیون و سولفاتهشدن در چرخه اول و غلظت  $500 \text{ ppm}$  از گاز  $\text{SO}_2$  ارائه شده توسط مانوویک و همکاران [۲]، مقایسه شده و پس از انتخاب بهترین مدل سینتیکی با کمترین میزان درصد خطا، به پیش‌بینی میزان تبدیل کربناتیون و سولفاتهشدن در چرخه‌های بالاتر (۱۵ و ۳۰) و غلظت‌های مختلف گاز  $\text{SO}_2$ ، پرداخته شود. نتایج حاصل از این پیش‌بینی می‌تواند در رسیدن به درک درستی از فرایند چرخه کلسیم و عملکرد آن در شرایط نزدیک‌تر به واقعیت (حضور گاز  $\text{SO}_2$ ) مفید باشد.

## ۲- الگوسازی نظری

همانطور که اشاره شد، از دو مدل سینتیکی حفرات تصادفی و شبه فراکتال جهت مدل‌سازی فرایند چرخه کلسیم استفاده می‌شود. هر کدام از این مدل‌ها دارای پارامترهای مشخصی هستند که یا مربوط به خصوصیات خود جاذب بوده و با استفاده از آنالیزهای مختلف بدست می‌آیند و یا با استفاده از داده‌های تجربی تعیین می‌شوند. در این بخش به تفصیل هر کدام از مدل‌ها بررسی شده و به نحوه محاسبه پارامترهای مختلف هر یک، اشاره می‌گردد.

### ۲-۱- مدل حفرات تصادفی

مدل حفرات تصادفی فرض می‌کند که با پیشرفت واکنش، ذره از حفرات استوانه‌ای و اندازه‌ای تصادفی با سطوح متقاطع عبور می‌کند. این مدل رفتار واکنش را با ساختار منافذ داخلی مرتبط کرده و پارامترهای ساختاری و فشار جزئی دی‌اکسیدکربن را به عنوان نیرو محركه واکنش در نظر می‌گیرد و فرض می‌کند که در حالت سریع واکنش با پرشدن حفرات ریز همراه بوده و در حالت نفوذ نیز واکنش در حفرات بزرگ‌تر و با سطح مقطع ویژه بسیار کمتر، ادامه پیدا خواهد کرد. این مدل با موفقیت در واکنش‌های گاز - جامد از جمله کربناتیون و سولفاتهشدن  $\text{CaO}$  به کار گرفته شده و مطابق رابطه (۴) تعریف می‌شود [۱۱، ۱۲]:

$$\frac{dX_{\text{CaO}}}{dt} = \frac{k_s S_0 C (1 - X_{\text{CaO}}) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_{\text{CaO}})}}{(1 - \varepsilon) \left[ 1 + \frac{\beta Z}{\psi} (\sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_{\text{CaO}})} - 1) \right]} \quad (4)$$

گراسا<sup>۱</sup> و همکاران [۸] بر اساس مدل حفرات تصادفی به بررسی میزان تبدیل کربناتیون پرداختند. آن‌ها در این مدل، تاثیر چرخه‌های مختلف بر میزان تبدیل را به روابط این مدل اضافه کردند که مبنای کار در تحقیق حاضر نیز قرار خواهد بود. کوردو<sup>۲</sup> و همکاران [۱۱] نیز مدل‌سازی سینتیکی سولفاتهشدن ذرات  $\text{CaO}$  تحت شرایط راکتور چرخه کلسیم را انجام دادند. این مدل‌سازی که بر مبنای مدل حفرات تصادفی است، میزان تبدیل  $\text{CaO}$  به  $\text{CaSO}_4$  را بر حسب زمان و در طی چرخه‌های مختلف ارائه می‌دهد. یکی از فرضیات ساده کننده مدل حفرات تصادفی، ثابت ماندن ضریب نفوذ مرحله کند در طول زمان واکنش است که این موضوع به دلیل عواملی همچون مکانیزم نفوذ در خود، در طول زمان واکنش ثابت نیست. در همین راستا، مونتانگارو<sup>۳</sup> و همکارانش [۱۸] با استفاده از انجام آزمایش‌هایی در راکتورهای بسترسیال گردشی، به مدل‌سازی و بررسی میزان دقت مدل شبیه فراکتال در فرایند سولفاتهشدن پرداختند. این محققین به این نتیجه رسیدند که نفوذ در لایه ممحصول، وابسته به زمان بوده و نتایج مدل‌سازی بدست آمده برای فرایند سولفاتهشدن، تطابق بسیار خوبی با داده‌های تجربی نشان می‌دهد.

پیش‌بینی درصد تبدیل فرایندهای کربناتیون و سولفاتهشدن در چرخه‌ها و غلظت‌های مختلف، از اهمیت بالایی در طراحی سیستم‌های چرخه کلسیم برخوردار بوده و اطلاعات مفیدی جهت افزایش مقیاس، شرایط بهینه انجام واکنش و میزان بازدهی فرایند در اختیار محققین قرار می‌دهد. تعداد زیادی از تحقیقات گذشته به دلیل مشکلات فراوان و ایجاد خوردگی توسط گاز  $\text{SO}_2$ ، به بررسی میزان کربناتیون و مدل‌سازی های مربوط به این واکنش پرداخته‌اند. حضور گاز  $\text{SO}_2$  موجب تغییر و کاهش میزان درصد تبدیل و بازدهی کلی واکنش می‌شود. استفاده از مدل‌های سینتیکی با درصد خطای پایین می‌تواند کمک زیادی به بررسی با جزئیات بیشتر و پیش‌بینی عوامل موثر بر میزان تبدیل انجام دهد. از طرفی، مقایسه همزمان مدل‌های مختلف موجب درک بهتر مفاهیم ارائه شده و تحلیل بهتر نتایج می‌شود. هدف از این تحقیق، مدل‌سازی چرخه کلسیم با استفاده از دو مدل حفرات تصادفی و نوع اصلاح شده آن (شبیه فراکتال<sup>۴</sup>) در حضور گاز دی‌اکسید سولفور می‌باشد. برای صحت سنجی مدل‌های مورد استفاده در این تحقیق سعی شد تا نتایج حاصل از مدل‌های حفرات تصادفی و شبیه فراکتال حفرات تصادفی با نتایج

1 Grasa

2 Cordero

3 Montagnaro

4 Fractal-like

$$X_{CaO,D} = X_{k-D} + \left[ 1 - \exp \left( \frac{1}{\psi} - \frac{\left[ \sqrt{1+\beta Z \tau} - \left( 1 - \frac{\beta Z}{\psi} \right)^2 \right] \psi}{(\beta Z)^2} \right) \right] \quad (10)$$

که  $\psi$  پارامتر درونی ساختار جاذب و  $\beta$  نیز مدول اصلاح شده بایوت<sup>۱</sup> است که طبق رابطه (۵) و (۶) بدست می‌آیند [۱۹]:

$$\psi = \frac{4\pi L_0 (1-\varepsilon)}{S_0^2} \quad (5)$$

در روابط بالا،  $D_p$  و  $k_s$  به ترتیب ثابت سینتیکی و ثابت نفوذ که از برآش منحنی روابط (۷) و (۹) بدست می‌آیند،  $M_{CaO}$  و  $\rho$  به ترتیب جرم مولکولی و دانسیته جاذب،  $Z$  نسبت کسر حجم مولی برای قبل و بعد از واکنش  $SO_2$ ،  $CO_2$ ،  $CaO$  غلظت C در فرایند کربناتیون یا سولفاته شدن،  $S_0$  سطح واکنش به ازای واحد حجم،  $L_0$  طول کلی سیستم متخلخل و  $\varepsilon$  تخلخل جاذب می‌باشند.  $\tau$  نیز تابع بدون بعد زمان می‌باشد که به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۱]:

$$\tau = \frac{k_s C S_0 t}{(1-\varepsilon)} \quad (11)$$

از آنجایی که ویژگی‌های ساختاری جاذب یعنی  $S_0$  و  $L_0$  در طول چرخه‌های مختلف تعییر می‌کند، مقادیر مربوط به آن‌ها نیز باید در هر چرخه معینی محاسبه شود. جهت عدم وابستگی به داده‌های تجربی برای تعیین این مقادیر، گراسا و همکارانش پارامترهای  $S_N$  و  $L_N$  را بر اساس روابطی که قبلاً توسط همان گروه برای حداکثر میزان ظرفیت جذب CaO ارائه کرده بودند، بازنویسی کرده و روابط مربوط به این دو پارامتر را به صورت زیر ارائه دادند:

$$S_N = S_0 \times X_N \quad , \quad L_N = L_0 \times X_N \quad (12)$$

که در آن  $X_N$  به صورت زیر تعریف می‌شود [۲۰]:

$$X_N = \left( \frac{1}{\frac{1}{(1-X_r)} + kN} + X_r \right) \quad (13)$$

$$\beta = \frac{2k_s a \rho (1-\varepsilon)}{b M_{CaO} D_p S_0} \quad (6)$$

برای یک سیستم درجه اول برگشت‌پذیر، نرخ عمومی واکنش برای مرحله کنترل کننده سریع توسط معادله (۴) را می‌توان ساده‌سازی کرده و به صورت زیر بیان کرد:

$$\frac{1}{\psi} \left[ \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_{CaO})} - 1 \right] = \frac{k_s S_0 C t}{2(1-\varepsilon)} \quad (7)$$

$$X_{CaO,k} = 1 - \exp \left( \frac{1 - \left( \frac{\tau}{2} \psi + 1 \right)^2}{\psi} \right) \quad (8)$$

در حالت دیگر و در شرایطی که مرحله کند یا نفوذ به لایه محصول به همراه مرحله سریع کنترل کننده کل واکنش باشند، واکنش (۴) پس از انتگرال‌گیری به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{1}{\psi} \left[ \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_{CaO})} - 1 \right] = \frac{S_0}{(1-\varepsilon)} \sqrt{\frac{D_p M_{CaO} C t}{2 \rho_{CaO} Z}} \quad (9)$$

که رابطه (۹) را نیز می‌توان بصورت زیر بازنویسی کرد:

تصادفی فرض می‌شود که از ابتدا تا انتهای مرحله کند  $D_p$  تغییر نمی‌کند. در مدل شبیه فراكتال، این جنبه با استفاده از پارامتر ناهمگنی به نام  $h$  در نظر گرفته شده و رابطه اصلاح شده  $D_p$  مطابق معادله (۱۶) ارائه می‌گردد

: [۲۳، ۱۸]

$$D_{PF} = D_p (t+1)^{-h} \quad (16)$$

که در اینجا مقدار  $h$  بین صفر و یک می‌باشد. برای محیط‌های همگن بوده و برای محیط‌های ناهمگنی است که فرایند دارای محدودیت‌های نفوذی می‌باشد. در نهایت با جایگذاری رابطه (۱۶) در رابطه (۱۷)، مدول بایوت اصلاح شده شبیه فراكتالی به صورت زیر بدست می‌آید

: [۲۳]

$$\beta_F = \frac{2k_s a \rho (1-\varepsilon)}{b M_{CaO} D_{PF} S} \quad (17)$$

سایر روابط مشابه معادلات اشاره شده در بخش ۱-۲ بوده و رابطه (۱۰) به شکل زیر اصلاح خواهد شد:

$$X_{CaO} = 1 - \exp \left( \frac{1}{\psi} - \frac{\left[ \sqrt{1 + \beta_F Z \tau} - \left( 1 - \frac{\beta_F Z}{\psi} \right) \right]^2 \psi}{(\beta_F Z)^2} \right) \quad (18)$$

فلوچارت و روش حل مدل‌سازی‌های انجام شده برای حل هر دو مدل مختلف با استفاده از نرم‌افزار متلب در شکل ۴ آورده شده‌است. در نهایت نیز کلیه پارامترهای مورد استفاده در مدل‌سازی‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

حداکثر میزان تبدیل برای واکنش کربناتیون و  $X_N$  به ترتیب ثابت غیر فعال شدن و تبدیل باقی‌مانده است که از طریق برآش داده‌های تجربی مربوط به هر چرخه با رابطه  $X_N$  بدست می‌آیند. با محاسبه رابطه (۱۳) و جایگذاری آن در رابطه (۱۲)، مقادیر مربوط به  $S_N$  و  $L_N$  در هر چرخه معین محاسبه خواهد شد. بر اساس رابطه (۱۰)،  $X_{K-D}$  نشان‌دهنده میزان تبدیلی است که بعد از آن حالت گذار بین مرحله سریع و کند رخ می‌دهد. دو حالت برای محاسبه  $X_{K-D}$  وجود دارد. حالت اول بر اساس ضخامت لایه محصول ایجاد شده بر روی جاذب بوده و حالت دوم از طریق محاسبه حداکثر میزان تبدیل واکنش کربناتیون در مرحله  $N+1$  می‌باشد. این دو حالت به ترتیب طبق روابط (۱۴) و (۱۵) بدست می‌آیند [۸]:

$$(X_{k-D})_N = \frac{S_N M_{CaO} h_{k-D}}{V_{M_{CaCO_3}} \rho_{CaO}} \quad (14)$$

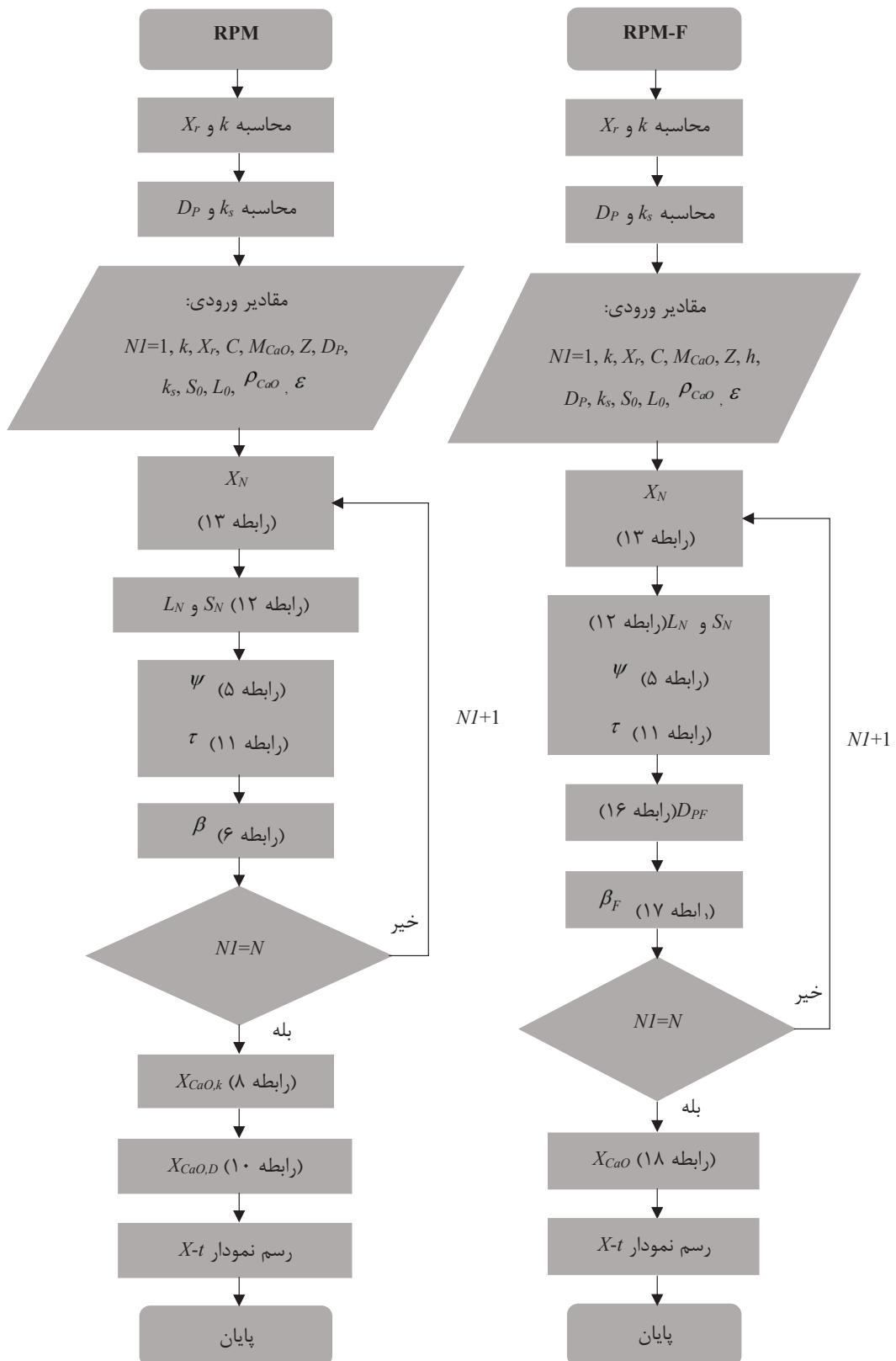
$$(X_{k-D})_N = X_{N+1} = \left( \frac{1}{\frac{1}{(1-X_r)} + k(N+1)} + X_r \right) \quad (15)$$

## ۱-۲ - مدل شبیه فراكتال

معمولًا فرض می‌شود که خاصیت نفوذ در مرحله کند و در لایه محصول  $CaSO_4$  یا  $CaCO_3$  تولید شده، با پیشرفت واکنش و در طول زمان ثابت است. بر طبق این تعریف استنداردو<sup>۱</sup> و همکاران [۲۱] حالت اصلاح شده حفرات تصادفی را برای واکنش کربناتیون ارائه دادند که در آن نفوذ در لایه محصول تابعی از تبدیل جاذب بود و میزان تغییرات در لایه ایجاد شده را با گذشت زمان محاسبه می‌کرد. در همین راستا، بالسامو<sup>۲</sup> [۲۲] نیز نشان داد که در فرایندهای ناهمگن، ثوابت نرخ نفوذ تابعی از زمان هستند. به عبارتی در واکنش کربناتیون یا سولفات‌هشدن،  $D_p$  از زمان شروع مرحله کند تا پایان واکنش باید به صورت تابعی از زمان باشد، در حالی که در مدل حفرات

1 Stendardo

2 Balsamo



شکل ۴. الگوریتم مورد استفاده برای حل مدل‌سازی‌های کربناتور پیشنهادی.

Fig. 4. Algorithm used to solve the carbonator models proposed.

### جدول ۱. پارامترهای مورد استفاده در مدل‌سازی‌ها

Table 1. Parameters used in the models

پارامتر	مقدار فرض شده
$C_{CO_2}$ (kmol/m³), ۷۰ °C	$1/87 \times 10^{-3}$
$C_{SO_2}$ (kmol/m³), ۷۰ °C	$6/26 \times 10^{-6}$
$h(-)$	۰/۹۹
$h_{k-D}$ (m)	$50 \times 10^{-9}$
$L_0$ (m/m³)	$2/91 \times 10^{+14}$
$M_{CaO}$ (kg/kmol)	۵۶
$S_0$ (m²/m³)	$3/41 \times 10^{+7}$
$Z_{carbonation}$	۳/۱۱
$Z_{sulfation}$	۲/۲۱
$\rho_{CaO}$ (kg/m³)	۳۳۴۰
$\varepsilon(-)$	۰/۴۲

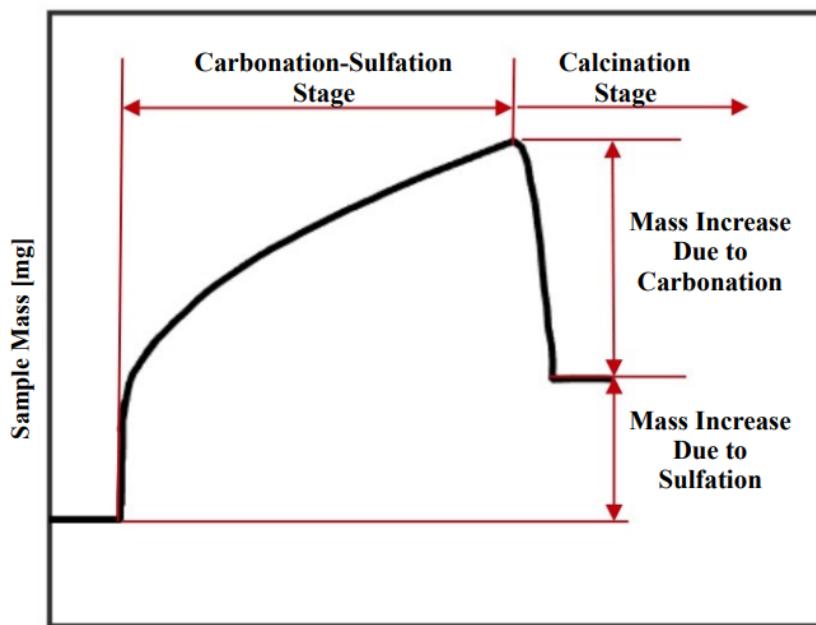
برای دو مدل یادشده  $k_s$ ،  $X_r$ ،  $k_p$  و  $D_p$  جزو پارامترهایی هستند که باید قبل از انجام مراحل اصلی مدل‌سازی، از طریق داده‌های تجربی محاسبه شوند.

**۱-۳-۱- محاسبه  $k$  و  $X_r$**   
همان‌طور که در رابطه (۱۳) اشاره شد،  $k$  و  $X_r$  به ترتیب ثابت غیرفعال شدن و تبدیل باقی‌مانده است که برای طیف گستردگی از جاذب‌ها به ترتیب  $0/۵۲$  و  $0/۰۷۵$  ارائه شده است [۱۳]. این مقادیر به شدت تحت تاثیر محیط واکنش بوده و به همین دلیل، حضور گاز  $SO_2$  باعث تغییر آن‌ها خواهد شد. شکل ۶ برآش رابطه (۱۳) بر روی داده‌های تجربی تبدیل کربناتیون بدست آمده در هر چرخه را نشان می‌دهد که بر طبق آن، مقادیر  $k$  و  $X_r$  برای جاذب کادومین مورد استفاده در تحقیق مبنای این مطالعه [۲] به ترتیب  $0/۴۶۵$  و  $0/۰۵۶۴$  بدست می‌آید.

### ۳- نتایج و بحث

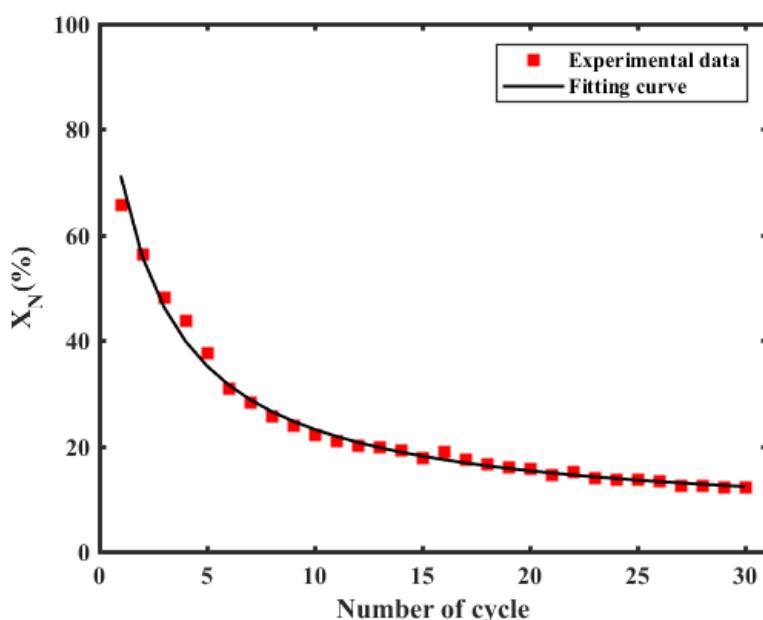
یکی از روش‌های محاسبه درصد تبدیل در چرخه‌های متوالی، استفاده از دستگاه آنالیز توزین حرارتی<sup>۱</sup> است که تغییرات جرم جاذب را در طول زمان واکنش نشان می‌دهد. شکل ۵ شماتیک یک چرخه کامل از فرایند چرخه کلسیم را نشان می‌دهد. طبق این شکل، فرض می‌شود که تشکیل  $CaCO_3$  در مرحله کربناتیون-سولفاته شدن و تجزیه  $CaCO_3$  در مرحله کلسیناتیون، عامل تغییر جرم بوده و میزان تبدیل واکنش نیز بر همین اساس بدست می‌آید. با توجه به شرایط دمایی واکنش در کلسیناتور،  $CaSO_4$  تولید شده، تجزیه نشده و به صورت تجمعی در هر چرخه به مقدار آن افزوده می‌شود و به همین دلیل باعث هدر رفت جاذب می‌شود [۲]. این موارد اهمیت مدل‌سازی چرخه کلسیم در حضور گاز  $SO_2$  را نشان می‌دهد که در ادامه با استفاده از دو مدل سینتیکی حفرات تصادفی و شبیه فرآکتال بررسی خواهد شد.

۱ Thermogravimetric analysis (TGA)



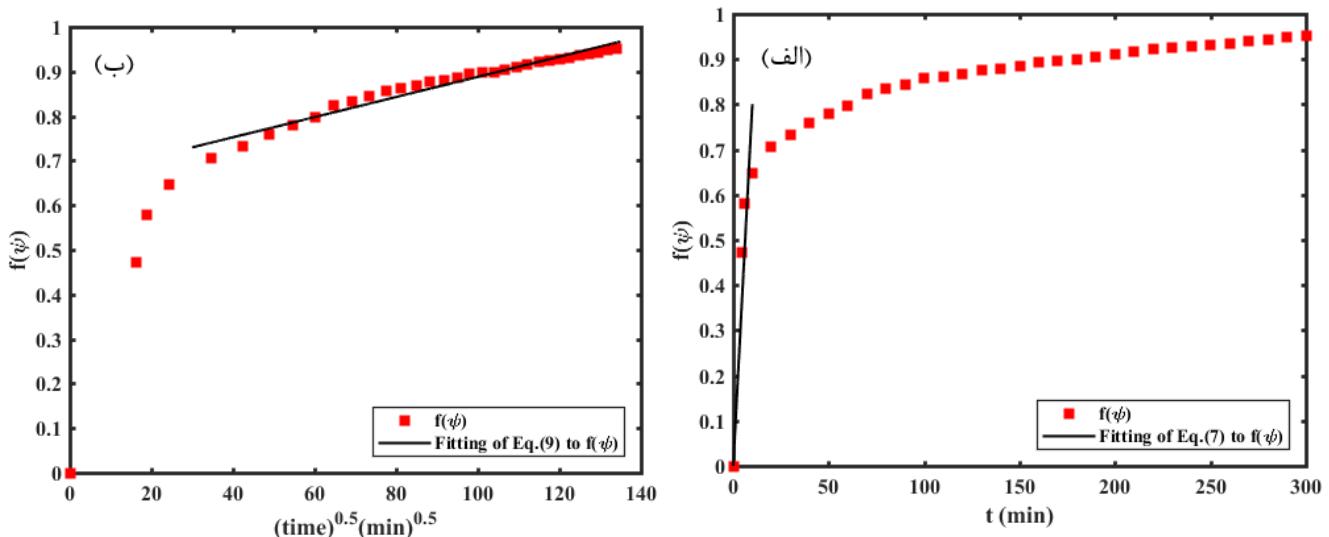
شکل ۵. تغییرات وزن جاذب در طول یک چرخه [۲]

Fig. 5. Mass change of sorbent during one cycle[2]



شکل ۶. برازش رابطه (۱۳) بر روی داده‌های تجربی [۲] تبدیل کربناسیون در هر چرخه

Fig. 6. Fitting of Eq. (13) to the experimental data [2] of carbonation conversion in each cycle



شکل ۷. برآورد روابط (۷) و (۹) بر روی داده‌های تجربی کربناسیون [۲] جهت محاسبه (الف)  $k_s$  (ب)  $D_p$

Fig. 7. Fitting of Eq. (7) and Eq. (9) to the carbonation experimental data [2] to calculate: (a)  $k_s$  (b)  $D_p$

جدول ۲. مقادیر محاسبه شده  $k_s$  و  $D_p$  برای کربناسیون و سولفاته‌شدن

Table 2. Calculated values of  $k_s$  and  $D_p$  for carbonation and sulfation

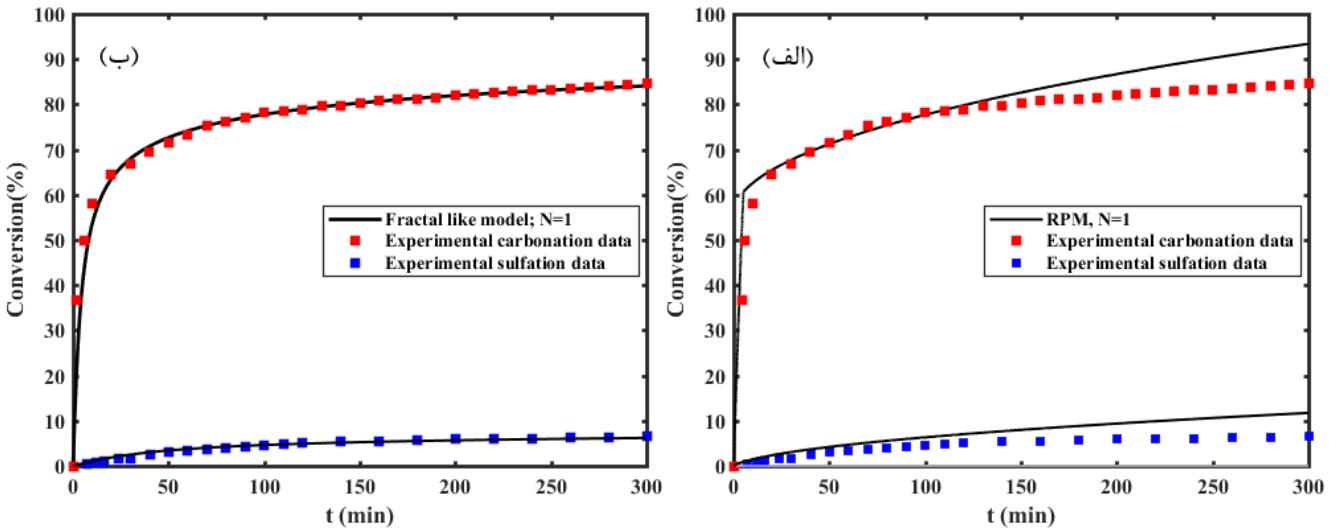
$D_p$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$k_s$ ( $\text{m}^4/\text{mole.s}$ )	نوع واکنش
$1/736 \times 10^{-14}$	$2/78 \times 10^{-8}$	کربناسیون
$8/432 \times 10^{-15}$	$1/667 \times 10^{-7}$	سولفاته‌شدن

### ۳-۳- مقایسه مدل‌های سینتیکی حفرات تصادفی و شبیه فراکتال

شکل ۸، نتیجه مدل‌سازی بدست‌آمده برای چرخه اول کربناسیون و سولفاته‌شدن را نمایش می‌دهد. مطابق این شکل، نمودار سمت راست و چپ به ترتیب بیانگر مدل‌سازی با حفرات تصادفی و شبیه فراکتال است. بر اساس داده‌های تجربی مربوط به واکنش کربناسیون، حالت گذار از مرحله سریع به مرحله کند در حدود ۲۰ دقیقه بعد از شروع واکنش اتفاق می‌افتد که حفرات تصادفی و شبیه فراکتال با دقت قابل قبولی این بخش را مدل می‌کنند. بعد از دقیقه ۲۰، که مرحله کند اتفاق می‌افتد، نفوذ در لایه  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{CaSO}_4$  کنترل کننده واکنش بوده و نرخ تبدیل کاهش می‌یابد. به دلیل نوع محاسبات انجام شده در این مدل، امکان ایجاد خطا در طول زمان فرایند و ایجاد اختلاف بین داده‌های تجربی و مدل‌سازی بیشتر است. از طرفی، در مدل حفرات تصادفی، مقدار ضریب نفوذ  $D_p$  در مرحله کند واکنش در طول زمان ثابت در نظر گرفته می‌شود؛ اما به دلیل مکانیزم‌های نفوذ در خود و افزایش

### ۳-۲- محاسبه $k_s$ و $D_p$

از طریق برآورد معادلات (۷) و (۹) بر روی داده‌های تجربی، پارامترهای واکنش یعنی  $k_s$  و  $D_p$  بدست می‌آیند. برای محاسبه  $k_s$  با جایگذاری مقادیر تجربی میزان تبدیل در سمت چپ رابطه (۷) به عنوان تابعی از  $t$  بر حسب زمان را رسم کرده و با محاسبه شیب این نمودار در مرحله کنترل کننده شیمیایی (سریع)، این پارامتر بدست خواهد آمد. محاسبه  $D_p$  نیز همانند روش سریع می‌باشد. در این حالت نیز با جایگذاری مقادیر تجربی میزان تبدیل در سمت چپ رابطه (۹) به عنوان تابعی از  $t$ ، نمودار بدست آمده از این رابطه بر حسب محدود زمان رسم کرده و با جایگذاری شیب بدست آمده در این مرحله، به محاسبه ثابت سینتیکی مرحله نفوذ پرداخته می‌شود. شکل ۷، برآورد روابط یادشده بر روی داده‌های آزمایشگاهی کربناسیون را نشان می‌دهد. محاسبه این پارامترها برای واکنش سولفاته‌شدن نیز به همین طریق انجام می‌پذیرد. مقادیر بدست آمده برای  $k_s$  و  $D_p$  در جدول ۲ ارائه شده است.

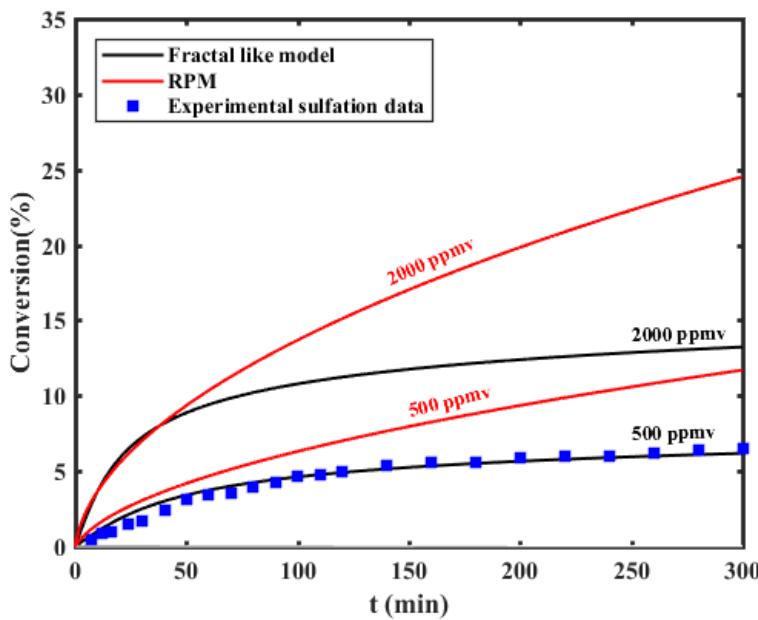


شکل ۸. مدل سازی کربناتیون و سولفاته شدن در چرخه اول با استفاده از مدل (الف) حفرات تصادفی (ب) شبیه فراکتال به همراه داده های تجربی [۲]

Fig. 8. Modeling of carbonation and sulfation at first cycle using (a) RPM (b) Fractal-like along with experimental data[2]

تبديل نهايی سولفاته شدن پس از ۳۰۰ دقیقه برابر  $6/5$  درصد می باشد که عدد بدست آمده توسط مدل های شبیه فراکتال و حفرات تصادفی به ترتیب  $6/15$  و  $12/3$  می باشد. این اعداد نشان می دهند که درصد تبدل نهايی بدست آمده از مدل شبیه فراکتال از دقت بالایی برخوردار بوده در حالی که مدل حفرات تصادفی تا حدود دو برابر بیشتر از مقدار واقعی پیش بینی مدل سولفاته شدن است. از دو مدل اشاره شده جهت پیش بینی واکنش سولفاته شدن در گلاظت  $SO_2$  از  $2000$  ppmv تا  $500$  ppmv بروز استفاده شد. همان طور که مشاهده می شود، اختلاف درصد تبدل نهايی بين دو مدل، با افزایش گلاظت  $SO_2$  ورودی، بدليل انسداد حفرات و تجمع  $CaSO_4$  بر روی جاذب، افزایش  $SO_2$  يافته است به طوری که در گلاظت  $2000$  ppmv و گلاظت  $500$  ppmv در انتهای واکنش به ترتیب اختلاف  $6$  و  $12$  درصد مشاهده می شود. به همين دليل به نظر مى رسد که شبیه فراکتال، مدل مناسب تری جهت مدل سازی و پیش بینی واکنش کربناتیون و سولفاته شدن در چرخه کلسیم می باشد و بنابراین مشاهده می شود که با افزایش  $4$  برابری گلاظت  $SO_2$  درصد تبدل نهايی واکنش سولفاته شدن در مدل شبیه فراکتال به  $13$  درصد افزایش پیدا کرده است.

ضخامت لایه تشکیل شده بر روی جاذب، این مقدار ثابت نبوده و در طول زمان تغییر می کند که این مورد با استفاده از پارامتر فراکتال  $h$  در مدل شبیه فراکتال، موجب اصلاح ایرادات موجود در مدل حفرات تصادفی شده و نتایج به مراتب بهتری ارائه می دهد. مطابق شکل ۸-الف، مشاهده می شود که بعد از دقیقه  $120$ ، اختلاف میان داده های تجربی و مدل تا انتهای واکنش و در طول زمان بیشتر می شود. به طوری که این اختلاف در دقیقه  $300$  و  $6$  درصد می باشد. در طرف مقابل، با توجه به رابطه (۱۶) مدل شبیه فراکتال که  $D_p$  را در طول زمان متغیر در نظر می گیرد، مدل ارائه شده تطابق سیار خوبی با داده های تجربی را نشان می دهد. همانطور که به خوبی قابل ملاحظه است، مدل شبیه فراکتال داده های تجربی واکنش سولفاته شدن را به خوبی مدل کرده است و در این حالت، حداقل خطای بدست آمده برای مدل شبیه فراکتال در دقیقه  $300$  و در فرایند کربناتیون و سولفاته شدن به ترتیب  $3/0$  و  $5/0$  درصد بدست آمده است. شکل ۹، مدل سازی بخش سولفاته شدن در شکل ۸ را با جزئیات بیشتری ارائه می دهد و لازم به ذکر است که داده های تجربی ارائه شده برای بخش سولفاته شدن در گلاظت  $500$  ppmv از گاز  $SO_2$  می باشد. درصد



شکل ۹. مدل سازی واکنش سولفاتیدشدن در غلظت ۵۰۰ ppmv و پیش‌بینی آن در غلظت ۲۰۰۰ ppmv با استفاده از دو مدل حفرات تصادفی و شبیه فراکتال به همراه داده‌های تجربی [۲]

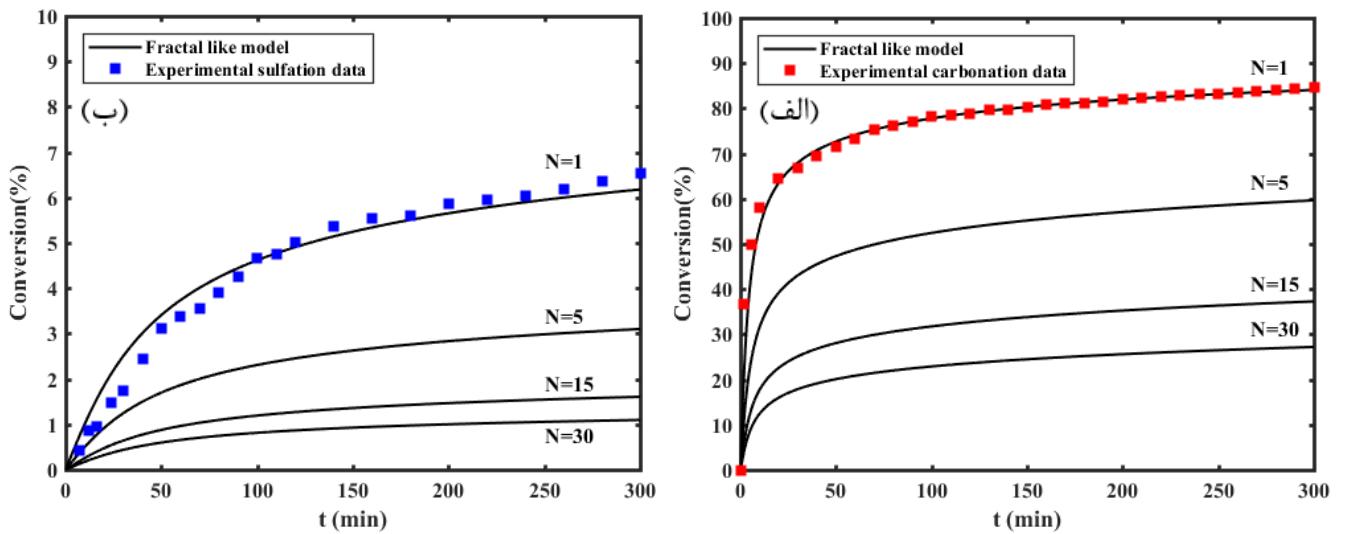
Fig. 9. Modeling of sulfation reaction at the concentration of 500ppmv and its prediction at the concentration of 2000ppmv using RPM and Fractal-like along with experimental data [2]

#### ۴- نتیجه‌گیری

از مدل حفرات تصادفی و شبیه فراکتال جهت مدل سازی داده‌های تجربی کربناسیون و سولفاتیدشدن و همچنین پیش‌بینی درصد تبدیل آن‌ها در شرایط مختلف استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان داد که فرض ساده‌کننده مدل حفرات تصادفی که در آن  $D_p$  در طول مرحله کند، ثابت در نظر گرفته می‌شود، باعث به وجود آمدن خطای بین نتایج مدل سازی و داده‌های تجربی شده و با گذشت زمان، این اختلاف بیشتر نیز می‌شود. این اختلاف در دقیقه ۳۰۰ برای فرایند کربناسیون و سولفاتیدشدن به ترتیب  $9/8$  و  $6$  درصد می‌باشد. در مقابل، مدل شبیه فراکتال با متغیر در نظر گرفتن  $D_p$  در طول مرحله کند، نتایج بهتری در مقایسه با مدل حفرات تصادفی ارائه می‌کند. به طوری که این اختلاف در انتهای واکنش و برای هر دو فرایند کربناسیون و سولفاتیدشدن به کمتر از ۱ درصد می‌رسد. با مقایسه نتایج مدل سازی بدست آمده برای هر دو مدل، مشخص شد که مدل شبیه فراکتال، مدل سیستیک مناسبتری جهت پیش‌بینی واکنش سولفاتیدشدن در غلظت ۲۰۰۰ ppmv از گاز  $\text{SO}_2$  ورودی بوده و با افزایش  $4$  برابری غلظت  $\text{SO}_2$ ، درصد تبدیل نهایی واکنش سولفاتیدشدن در مدل شبیه فراکتال از  $15/6$  درصد به  $13$  درصد افزایش پیدا می‌کند. همچنین از این مدل برای پیش‌بینی چرخه‌های مختلف

#### ۳-۴- پیش‌بینی واکنش کربناسیون و سولفاتیدشدن در چرخه‌های مختلف با استفاده از مدل شبیه فراکتال

افزایش تعداد چرخه‌های متوالی کربناسیون-کلساناسیون موجب کاهش طرفیت جاذب جهت جذب  $\text{CO}_2$  می‌شود که بدلیل کاهش سطح موثر و انعقاد جاذب در هر دو فرایند کربناسیون و سولفاتیدشدن می‌باشد. به عبارتی بعد از چرخه‌های متوالی، کارایی جاذب به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. شکل ۱۰ پیش‌بینی مدل شبیه فراکتال برای چرخه‌های  $5$ ،  $15$  و  $30$  را از واکنش کربناسیون و سولفاتیدشدن نشان می‌دهد. مطابق شکل ۱۰، میزان تبدیل کربناسیون بر اساس مدل شبیه فراکتال در چرخه  $1$ ،  $8/4$  درصد بوده و برای چرخه‌های  $5$ ،  $15$  و  $30$  به ترتیب  $6/6$ ،  $37$  و  $27$  درصد پیش‌بینی شده است. میزان تبدیل سولفاتیدشدن نیز در چرخه  $1$ ،  $17/6$  درصد بوده و برای چرخه‌های  $5$ ،  $15$  و  $30$  به ترتیب  $1/1$ ،  $1/6$  و  $1/1$  درصد پیش‌بینی شده است. با مقایسه اعداد بدست آمده برای کربناسیون و سولفاتیدشدن، اختلاف درصد تبدیل بین چرخه‌های  $1$  تا  $15$ ، به ترتیب  $47/4$  و  $57/4$  درصد و برای چرخه  $15$  تا  $30$  به ترتیب  $10/0$  و  $5/0$  درصد است. این افت شدید در درصد تبدیل، بدلیل کاهش سطح ویژه جاذب اولیه و از طرفی مسدود شدن سریع منافذ جاذب  $\text{CaO}$  در چرخه‌های ابتدایی می‌باشد.



شکل ۱۰. پیش‌بینی و اکنش (الف) کربناتیون و (ب) سولفاته‌شدن در چرخه‌های ۵، ۱۵ و ۳۰ با استفاده از مدل شبه فراکتال به همراه داده‌های تجربی در چرخه اول [۲]

Fig. 10. Prediction of (a) carbonation reaction and (b) sulfation reaction in cycles 5, 15 and 30 using the Fractal-like model along with experimental data in the first cycle[2]

طول کلی سیستم متخلخل،	$L_N$
kg/kmol.CaO جرم مولی	$M_{CaO}$
- شماره چرخه	$N$
$m^2/m^3$ سطح واکنش به ازای واحد حجم،	$S_N$
min زمان	$t$
$m^3/kmol$ حجم مولی،	$V_{MCaCO_3}$
- تبدیل مولی کل CaO	$X_{CaO}$
- تبدیل مولی CaO در مرحله کند، -	$X_{CaO-D}$
- تبدیل مولی CaO در مرحله سریع، -	$X_{CaO-k}$
- تبدیل مولی CaO تا مرحله گذار، -	$(X_{k-D})_N$
- حداقل میزان تبدیل مولی CaO	$X_N$
- تبدیل باقی مانده، -	$X_r$
- نسبت کسر حجم مولی برای قبیل و بعد از واکنش، -	$Z$
علائم یونانی	
- مدول اصلاح شده بایوت، -	$\beta$
- مدول اصلاح شده بایوت در مدل شبه فراکتال، -	$\beta_F$
- تخلخل، -	$\varepsilon$

کربناتیون - سولفاته‌شدن استفاده شد. مطابق انتظار در طول چرخه‌های متوالی، درصد تبدیل کاهش یافته و با بررسی نتایج بدست آمده مشخص شد که برای کربناتیون و سولفاته‌شدن، اختلاف درصد تبدیل بین چرخه‌های ۱ تا ۱۵، به ترتیب ۴۷ و ۴/۵۷ درصد و برای چرخه ۱۵ تا ۳۰ به ترتیب ۱۰ و ۰/۵ درصد می‌باشد که این کاهش قابل توجه در درصد تبدیل، بدليل کاهش سطح ویژه جاذب اولیه و از طرفی مسدود شدن سریع منفذ جاذب CaO در چرخه‌های ابتدایی می‌باشد.

## ۵- فهرست علائم

ضرایب استوکیومتری واکنش	$a, b$
غلظت، $kmol/m^3$	$C$
ثابت نفوذ مرحله کند، $m^2/s$	$D_P$
ثابت نفوذ مرحله کند در مدل شبه فراکتال، $m^2/s$	$D_{PF}$
- پارامتر شبه فراکتال، -	$h$
ضخامت لایه محصول، $m$	$h_{k-D}$
ثابت غیر فعال شدن، -	$k$
ثابت سینتیکی مرحله سریع، $m^4/mol.s$	$k_s$

Journal, 137(3) (2008) 561-567.

- [9] B. Azimi, M. Tahmasebpoor, P.E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon, J.M. Valverde, Multicycle CO<sub>2</sub> capture activity and fluidizability of Al-based synthesized CaO sorbents, *Chemical Engineering Journal*, 358 (2019) 679-690.
- [10] J. Cai, S. Wang, C. Kuang, Modeling of carbonation reaction for CaO-based limestone with CO<sub>2</sub> in multitudinous calcination-carbonation cycles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31) (2017) 19744-19754.
- [11] J. Cordero, M. Alonso, Modelling of the kinetics of sulphation of CaO particles under CaL reactor conditions, *Fuel*, 150 (2015) 501-511.
- [12] L. Fedunik-Hofman, A. Bayon, S.W. Donne, Kinetics of solid-gas reactions and their application to carbonate looping systems, *Energies*, 12(15) (2019) 2981.
- [13] S. Chen, C. Qin, J. Yin, X. Zhou, S. Chen, J. Ran, Understanding sulfation effect on the kinetics of carbonation reaction in calcium looping for CO<sub>2</sub> capture, *Fuel Processing Technology*, 221 (2021) 106913.
- [14] T. Maparanyanga, D. Lokhat, Modelling of a calcium-looping fluidized bed reactor system for carbon dioxide removal from flue gas, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 16(3) (2021) 691-703.
- [15] H.S. Nygård, N.A.R. Ruud, E. Olsen, Investigation of Sulfation of CaO and CaCO<sub>3</sub> in Eutectic CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>, *Energy & Fuels*, 36(12) (2022) 6343-6352.
- [16] A. Coppola, A. Esposito, F. Montagnaro, M. Iuliano, F. Scala, P. Salatino, The combined effect of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> uptake and sorbent attrition during fluidised bed calcium looping, *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(4) (2019) 4379-4387.
- [17] S.K. Bhatia, D. Perlmutter, A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control, *AIChE Journal*, 26(3) (1980) 379-386.
- [18] F. Montagnaro, M. Balsamo, P. Salatino, A single particle model of lime sulphation with a fractal formulation of product layer diffusion, *Chemical Engineering Science*, 156 (2016) 115-120.

$$\text{دانسیته} \quad \text{kg/m}^3 \quad \text{CaO} \quad \rho_{\text{CaO}}$$

$$\tau \quad \text{تابع زمان، -}$$

$$\psi \quad \text{پارامتر ساختار داخلی جاذب، -}$$

## منابع

- [1] S. Chen, C. Qin, T. Deng, J. Yin, J. Ran, Particle-scale modeling of the simultaneous carbonation and sulfation in calcium looping for CO<sub>2</sub> capture, *Separation and Purification Technology*, 252 (2020) 117439.
- [2] V. Manovic, E.J. Anthony, Competition of sulphation and carbonation reactions during looping cycles for CO<sub>2</sub> capture by CaO-based sorbents, *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(11) (2010) 3997-4002.
- [3] M. Anwar, A. Fayyaz, N. Sohail, M. Khokhar, M. Baqar, W. Khan, K. Rasool, M. Rehan, A. Nizami, CO<sub>2</sub> capture and storage: A way forward for sustainable environment, *Journal of environmental management*, 226 (2018) 131-144.
- [4] Y.-q. GENG, Y.-x. GUO, F. Biao, F.-q. CHENG, H.-g. CHENG, Research progress of calcium-based adsorbents for CO<sub>2</sub> capture and anti-sintering modification, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 49(7) (2021) 998-1013.
- [5] M.T. F. Sattari, M.M. , Modeling the Calcium Looping Process with an Emphasis on the Bed Hydrodynamics and Sorbent Characteristics, *Amirkabir Journal of Mechanical Engineering*, 53(5) (2021) 2807-2820 in Persian.
- [6] M. Erans, V. Manovic, E.J. Anthony, Calcium looping sorbents for CO<sub>2</sub> capture, *Applied Energy*, 180 (2016) 722-742.
- [7] C. Qin, D. He, Z. Zhang, L. Tan, J. Ran, The consecutive calcination/sulfation in calcium looping for CO<sub>2</sub> capture: Particle modeling and behaviour investigation, *Chemical Engineering Journal*, 334 (2018) 2238-2249.
- [8] G.S. Grasa, J.C. Abanades, M. Alonso, B. González, Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop, *Chemical Engineering*

- grains of a particulate sorbent, *Chemical Engineering Science*, 64(10) (2009) 2343-2352.
- [22] M. Balsamo, F. Montagnaro, Fractal-like Vermeulen kinetic equation for the description of diffusion-controlled adsorption dynamics, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(16) (2015) 8781-8785.
- [23] M. Balsamo, F. Montagnaro, Fractal-like random pore model applied to CO<sub>2</sub> capture by CaO sorbent, *Chemical Engineering Science*, 254 (2022) 117649.
- [19] A. Scaltsoyiannes, A. Lemonidou, CaCO<sub>3</sub> decomposition for calcium-looping applications: Kinetic modeling in a fixed-bed reactor, *Chemical Engineering Science: X*, 8 (2020) 100071.
- [20] M.C. Romano, Modeling the carbonator of a Ca-looping process for CO<sub>2</sub> capture from power plant flue gas, *Chemical Engineering Science*, 69(1) (2012) 257-269.
- [21] S. Stendardo, P.U. Foscolo, Carbon dioxide capture with dolomite: a model for gas-solid reaction within the

چگونه به این مقاله ارجاع دهید

H. R Ramezan Behtash, M. Tahmasebpoor, M. R Tizfahm, *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 J. Mech Eng.*, 55(5) (2023) 659-674.

DOI: [10.22060/mej.2023.21917.7541](https://doi.org/10.22060/mej.2023.21917.7541)



