

مدل‌سازی سینتیک واکنش کربناسیون در فرآیند چرخه کلسیم برای جذب CO₂ بر اساس مدل‌های مختلف

محمد رضا تیزفهم، مریم طهماسب پور* و حمیدرضا رمضان بهتاش

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۱۱

چکیده

واکنش کربناسیون در چرخه کلسیم یک فرآیند شیمیایی است که در آن کربن دی‌اکسید با جامد کلسیم اکسید واکنش داده و کلسیم کربنات تولید می‌شود. این واکنش از اهمیت بالایی برخوردار است زیرا به‌عنوان یک روش موثر در کاهش غلظت کربن دی‌اکسید موجود در جو و کنترل سریع تغییرات آب و هوایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این تحقیق واکنش کربناسیون در دو دمای ۵۵۰ °C و ۶۵۰ °C و با استفاده از مدل‌های سینتیکی هسته کوچک‌شونده، حفرات تصادفی و شبه‌فراکتالی، مدل‌سازی شدند. ثابت‌های سینتیکی و نفوذ که دو پارامتر مهم در مرحله کنترل‌کننده شیمیایی و نفوذ در لایه محصول هستند، بر پایه داده‌های آزمایشگاهی محاسبه شدند. نتایج نشان داد که در نظر نگرفتن مرحله کند در مدل هسته کوچک‌شونده باعث می‌شود که در دمای ۶۵۰ °C اختلاف میان مدل و داده‌های تجربی از زمان شروع مرحله کند افزایش یافته و به ۵٪ در انتهای واکنش برسد. مدل‌سازی به‌روشنی حفرات تصادفی نشان داد که با وجود در نظر گرفتن مرحله نفوذ، شکستگی به‌وجود آمده در مدل، باعث می‌شود تا اختلاف ۳٪ میان مدل و داده‌های تجربی در شروع مرحله کند افزایش یافته و در پایان واکنش به حدود ۵٪ برسد. نتایج مدل شبه‌فراکتال کاملاً منطبق بر داده‌های تجربی بوده و تنها اختلاف ۱/۵٪ در دقایق پایانی واکنش مشاهده شد. مدل شبه‌فراکتال جهت پیش‌بینی درصد تبدیل واکنش کربناسیون تا ۳۰ چرخه متوالی در دمای ۶۵۰ °C استفاده شد. نتایج نشان داد که به‌دلیل کاهش شدید سطح آزاد جاذب در لحظات اولیه، درصد تبدیل بین چرخه ۱ تا ۱۰، ۳۸٪ کاهش یافت که در ادامه، از کاهش درصد تبدیل کاسته شده و به ۴٪ برای چرخه ۲۰ تا ۳۰ رسید.

کلمات کلیدی: واکنش کربناسیون، مدل‌های سینتیکی، مدل هسته کوچک‌شونده، مدل حفرات تصادفی، مدل شبه‌فراکتال

به‌دلیل فعالیت‌های انسانی به‌ویژه تولید انرژی، به سرعت در حال افزایش است. در حال حاضر سوخت‌های فسیلی مانند نفت و گاز که به‌عنوان سوخت به نیروگاه‌های حرارتی تغذیه می‌شوند، ۸۵٪ از کل انرژی مورد نیاز جهان را تأمین کرده و از

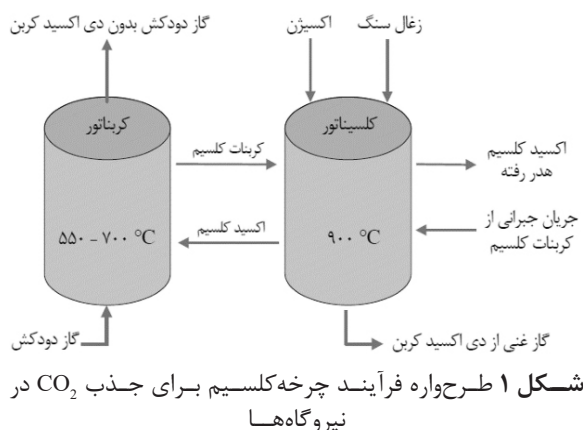
مقدمه
کربن دی‌اکسید با مقدار تقریبی ۷۶٪، اصلی‌ترین گاز گلخانه‌ای بوده و غلظت جهانی آن در جو زمین

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
tahmasebpoor@tabrizu.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/pr.2023.5202.3307)

داخل کربناتور و کلسیناتور به صورت زیر می باشد:



جریانی از کربن دی اکسید خالص به دست آمده از کلسیناتور جهت ذخیره سازی یا استفاده در سایر صنایع به کار گرفته می شود. در ادامه جاذب کلسیم اکسید احیا شده نیز جهت ادامه فرآیند جذب کربن دی اکسید به کربناتور بازگردانده می شود [۹]. شکل ۱، نمایی از سیستم این فرآیند را نشان می دهد. در فرآیند چرخه کلسیم، جهت جذب گاز کربن دی اکسید، به طور کلی یا از کلسیم اکسید خام (سنگ آهک به دست آمده از معادن) و یا از کلسیم اکسید اصلاح شده با فلزات آلی (مانند آلومینا) استفاده می شود.



شکل ۱ طرحواره فرآیند چرخه کلسیم برای جذب CO₂ در نیروگاهها

با توجه به هزینه پایین کلسیم اکسید خام و سهولت استفاده از آن، در بیشتر تحقیقات آزمایشگاهی یا نیمه صنعتی، از این نوع جاذب استفاده می شود. لازم به ذکر است که اصلاحات صورت گرفته بر روی جاذب کلسیم اکسید، جهت افزایش پایداری جاذب در طول چرخه های مختلف و همچنین افزایش ظرفیت جذب جاذب از طریق افزایش مساحت سطح ویژه جاذب می باشد. جاذب های کلسیم اکسید خام با توجه به موقعیت جغرافیایی به دست آمده، ویژگی های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی دارند، ولی به صورت کلی مهم ترین تفاوت میان این جاذب ها،

طرفی عامل انتشار ۴۰٪ از کل کربن دی اکسید می باشند. هیئت بین دولتی تغییرات اقلیمی (IPCC)^۱ گزارش داده است که اگر نرخ فعلی بالا رفتن میانگین دمای جهانی ادامه یابد، به احتمال زیاد، افزایش ۱/۵ °C در دما را نسبت به زمان قبل از انقلاب صنعتی شاهد خواهیم بود. چنین افزایشی در دما، با انتشار گازهای گلخانه ای به ویژه کربن دی اکسید در ارتباط است [۶-۱]. جذب و ذخیره سازی کربن (CCS)^۲ به عنوان یک گزینه مناسب جهت کاهش انتشار گاز کربن دی اکسید از منابع بزرگ مانند نیروگاه های حرارتی و زغال سنگ معرفی شده و شامل جذب پس از احتراق، جذب پیش از احتراق و احتراق با اکسیژن خالص بوده و جزء فن آوری های مرجع جهت جذب کربن دی اکسید می باشند [۷]. امروزه فن آوری های جذب کربن دی اکسید قدرتمندی وجود دارند که می توانند به صورت تجاری به کار گرفته شوند. همچنین، تعداد زیادی فن آوری جدید نیز با هدف کاهش هزینه های مربوط به جذب کربن دی اکسید در حال ظهور هستند [۸]. فرآیند چرخه کلسیم به دلیل هزینه کم و جاذب های در دسترس که دارد، به عنوان یک فن آوری امیدوارکننده جهت جذب کربن دی اکسید شناخته شده است. این فن آوری را می توان در نیروگاه ها بر اساس چرخه های کلسیناسیون-کربناسیون و جاذب های مبتنی بر کلسیم اکسید (مانند آهک) جهت جداسازی کربن دی اکسید از گاز دودکش استفاده کرد [۹]. سیستم چرخه کلسیم که اولین بار توسط شیمیزو و همکاران [۱۰] پیشنهاد شد، عمدتاً از یک راکتور کربناتور و یک راکتور کلسیناتور تشکیل شده است. کربن دی اکسید موجود در گاز دودکش توسط کلسیم اکسید در راکتور کربناتور و در دمای ۵۵۰ °C الی ۷۰۰ °C جذب می شود تا کلسیم کربنات را تشکیل دهد که در ادامه تحت شرایط احتراق با اکسیژن خالص در راکتور کلسیناتور و در دمای ۹۰۰ °C به کلسیم اکسید کلسینه می شود. واکنش صورت گرفته در

1. Intergovernmental Panel on Climate Change
2. Carbon Capture and Storage

ساختاری جاذب و مرحله کنترل کننده کند را در نظر نمی‌گیرد و فرض می‌کند که واکنش فقط در مرحله سریع انجام می‌شود و تغییرات درصد تبدیل نسبت به زمان در مرحله نفوذ صفر است و به همین دلیل پیش‌بینی درست و دقیقی از پیشرفت واکنش کربناسیون ارائه نمی‌دهد و از طرفی، برای بررسی واکنش کربناسیون در چرخه‌های متوالی نیز کاربردی ندارد. مدل هسته کوچک شونده^۱ که توسط گراسا و همکاران [۱۵] ارائه شد، نرخ واکنش ذرات موجود در چرخه را فقط با در نظر گرفتن فاز سریع بیان می‌کند. در این مدل فرض می‌شود که واکنش در خارجی‌ترین لایه از ذره رخ داده و سپس ناحیه واکنش به سمت لایه‌های داخلی‌تر حرکت می‌کند. این بدان معناست که همیشه یک هسته واکنش‌نداده از جاذب وجود دارد که در طول واکنش رفته‌رفته شعاع آن کاهش می‌یابد. نقطه‌ضعف موجود در این مدل نیز همانند مدل سینتیک، عدم در نظر گرفتن ساختار منفذی برای جاذب متخلخل می‌باشد ولی با این حال، به دلیل سادگی، به‌طور گسترده جهت پیش‌بینی واکنش‌های گاز-جامد و مخصوصاً واکنش‌های کربناسیون استفاده می‌شود. مدل منفذی که با نام حفرات تصادفی^۲ نیز شناخته می‌شود توسط باتیا و همکاران [۱۶] ارائه شد. این مدل تقریب هندسی بهتری برای توصیف ساختار مواد کلسینه‌شده ارائه داده و رشد و توزیع اندازه منافذ در طول چرخه را نیز در نظر می‌گیرند که باعث می‌شود واکنش کربناسیون با دقت بیشتری توصیف شود. این مدل یک بیان کلی برای نرخ واکنش موضعی و لحظه‌ای گاز-جامد است که برای سیستم‌های متخلخل در حضور مقاومت در برابر نفوذ در لایه محصول (مرحله کند واکنش) نیز قابل استفاده است. براساس همین مدل، بالسامو و همکاران [۱۷] مدل پیشرفته‌تری با نام مدل شبه فراکتالی حفرات تصادفی^۳ ارائه دادند.

در میزان کسر جرمی کلسیم اکسید موجود در سنگ آهک خام اولیه و متوسط اندازه ذرات جاذب می‌باشد که کسر جرمی کلسیم اکسید به‌طور معمول برابر با ۴۵ تا ۹۵٪ جرم اولیه بوده و متوسط اندازه ذرات نیز بین ۱۰۰ تا ۹۰۰ μm می‌باشد [۱۱] و [۱۲].

با توجه به اینکه واکنش‌های کربناسیون و کلسیناسیون، در داخل کربناتور و کلسیناتور، در دماهایی بین 550°C الی 900°C انجام می‌پذیرند، محدودیت‌های تجهیزاتی و هزینه ساخت باعث می‌شوند تا امکان انجام تحقیقات آزمایشگاهی به منظور شناخت بهتر سینتیک این فرآیند، همیشه میسر نباشد. بنابراین مدل سازی سینتیک و مطالعه پارامترهای حاکم می‌تواند به شناخت بهتر این فرآیند کمک فراوانی نماید. براساس تحقیقات مختلف، به‌خوبی مشخص شده‌است که واکنش کربناسیون، یعنی تبدیل کربن دی‌اکسید به کلسیم کربنات، شامل دو مرحله کنترل کننده سریع و کند می‌باشد. در لحظات ابتدایی از واکنش، وجود سطح آزاد فراوان و قابل دسترس از جاذب کلسیم اکسید باعث می‌شود تا واکنش با سرعت بالایی انجام شود که به آن، مرحله سریع سینتیک می‌گویند. به دلیل اشغال سطح آزاد جاذب توسط کلسیم کربنات تولید شده در مرحله سریع، گاز کربن دی‌اکسید جهت واکنش با کلسیم اکسید، مجبور به عبور از میان لایه‌ای تشکیل شده از کلسیم کربنات می‌باشد که این عمل به‌سختی انجام شده و باعث محدودیت و کاهش تبدیل کلسیم اکسید می‌شود. این مرحله نیز به‌عنوان مرحله کند سینتیک شناخته می‌شود [۱۳]. براساس این که واکنش کربناسیون یک واکنش غیرکاتالیستی گاز-جامد است، تاکنون مدل‌های سینتیک مختلفی جهت بررسی آن ارائه شده‌است. مدل سینتیک ظاهری که توسط لی و همکاران [۱۴] ارائه شد، ساده‌ترین شکل از مدل سازی واکنش کربناسیون می‌باشد که سینتیک واکنش را برحسب زمان بیان می‌کند. این مدل ویژگی‌های

1. Shrinking Core Model (SCM)

2. Random Pore Model (RPM)

3. Fractal-Like Random Pore Model (RPM-F)

رشد کرده و یک لایه پیوسته از کلسیم کربنات بر روی جاذب واکنش‌ن داده تشکیل دهد. در مرحله ۱ و حالت گذار، واکنش سریع شیمیایی، به دلیل سینتیک واکنش، کل فرآیند را کنترل می‌کند. هنگامی که سطح آزاد جاذب به طور کامل توسط کلسیم کربنات پوشانده شد (اتمام حالت گذار)، واکنش کربناسیون همچنان می‌تواند ادامه یابد زیرا یون‌های O_2^- و CO_3^{2-} می‌توانند از میان لایه ایجاد شده توسط کلسیم کربنات عبور کرده و به کلسیم اکسید (جاذبی که هنوز واکنش نداده است) برسند. تحت این رژیم کند، هم واکنش شیمیایی و هم واکنش از طریق نفوذ کل فرآیند را کنترل می‌کنند. درصد تبدیل به دست آمده در مرحله سریع و کند را به ترتیب با X_K و X_D نشان می‌دهند که درصد تبدیل کلی نیز از طریق جمع X_K و X_D به دست می‌آید. زیروندهای K و D که مربوط به مرحله سریع و مرحله کند از واکنش می‌باشند به ترتیب مربوط به سینتیک و نفوذ می‌باشند [۱۳]. در بخش‌های بعدی از سه مدل سینتیکی جهت مدل‌سازی داده‌های تجربی استفاده شده و جزئیات هر مدل به همراه توضیحات سایر پارامترها ارائه می‌گردد.

مدل هسته کوچک‌شونده (SCM)

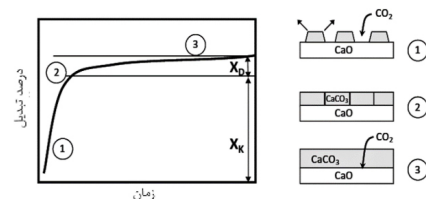
یکی از مدل‌های کلاسیک واکنش گاز-جامد، مدل SCM است که به دلیل سادگی، به طور گسترده‌ای در پیش‌بینی واکنش‌های گاز-جامد مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۹]. این مدل فقط مرحله سریع واکنش را در نظر گرفته و برای سادگی فرض می‌کند که تغییرات درصد تبدیل در طول واکنش برای مرحله کند، صفر است، یعنی در این مرحله واکنشی صورت نمی‌گیرد. برطبق این مدل، رابطه‌ای که درجه کربناسیون (X) ذرات جاذب را در مرحله سریع بیان می‌کند به صورت یک رابطه سینتیکی درجه اول تعریف می‌شود که در آن ثابت سینتیکی k_p تابعی از درجه کربناسیون می‌باشد:

$$\frac{dX}{dt} = k_p (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) = k_p S N (1-X)^{2/3} (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \quad (2)$$

در این مدل فرض می‌شود که یکی از پارامترهای مهم فرآیندی یعنی ضریب نفوذ در لایه محصول، در طول زمان واکنش ثابت نبوده و براساس ضریبی به نام h تغییر پیدا می‌کند. با توجه به اینکه تاکنون مقایسه‌ای بر روی مدل‌سازی چرخه کلسیم با استفاده از مدل‌های متفاوت انجام نشده و درک درستی از نقطه قوت هر یک از این مدل‌ها در شرایط واقعی و همچنین پیش‌بینی رفتار جذب در چرخه‌های طولانی وجود ندارد، بنابراین در این تحقیق سه مدل سینتیکی شامل SCM، RPM و شبه فراکتال برای مدل‌سازی فرآیند چرخه کلسیم مورد استفاده قرار گرفته و با توجه به قابلیت هر یک، بهترین مدل برای پیش‌بینی نرخ واکنش کربناسیون معرفی می‌شود. لازم به ذکر است که اساس این تحقیق بر پایه داده‌های آزمایشگاهی واکنش کربناسیون در دو دمای $550^\circ C$ و $650^\circ C$ می‌باشد که توسط صدق‌کردار و همکاران [۱۸] ارائه شده است.

الگوسازی نظری

شکل ۲ پیشرفت واکنش کربناسیون را براساس زمان نشان می‌دهد. مطابق شکل، در لحظات ابتدایی از



شکل ۲ شماتیک کلی از تبدیل جاذب در طول کربناسیون [۱۸]

واکنش، گاز کربن دی‌اکسید بر روی سطح آزاد کلسیم اکسید قرار گرفته و از طریق واکنش با آن، کلسیم کربنات تولید می‌شود. سرعت واکنش در لحظات اولیه زیاد بوده و به همین علت، درصد تبدیل بالایی در زمان کم حاصل می‌شود. پایان مرحله ۱ (حالت گذار مرحله ۲) زمانی اتفاق می‌افتد که کلسیم کربنات به طور کامل بر روی کلسیم اکسید

تشکیل شده است که مدل SCM فقط مرحله سریع آن را در نظر می گیرد، ولی مدل RPM هر دو مرحله را در روابط واکنش اعمال می کند. رابطه ۷ براساس تعریف کلی از واکنش میان گاز-جامد به دست آمده است که برای شرایط کربناسیون نیز قابل اعمال است [۲۱ و ۲۲].

$$\frac{dX_{CaO}}{dt} = \frac{k_s S_0 C (1 - X_{CaO}) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_{CaO})}}{(1 - \varepsilon) \left[1 + \frac{\beta Z}{\psi} (\sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_{CaO})} - 1) \right]} \quad (7)$$

براساس رابطه ۷ با صفر در نظر گرفتن β و سپس انتگرال گیری از آن، رابطه ۸، که نشان دهنده جذب در مرحله سریع است، به دست خواهد آمد. اگر β را صفر در نظر نگرفته و شرایط مرزی برای حل رابطه اعمال شود، رابطه ۹ که نشان دهنده جذب در مرحله کند است، به دست خواهد آمد. از ترکیب این دو رابطه می توان نمودارهای جذب بر حسب زمان را توسط مدل به دست آورد. در این روابط، Ψ پارامتر ساختار داخلی جاذب، Z نسبت کسر حجم مولی کلسیم کربنات بر کلسیم اکسید و β مدول بایوت اصلاح شده است که طبق رابطه ۱۰ تعریف می شود [۲۰].

$$\frac{1}{y} \left[\sqrt{1 - y \ln(1 - X_{CaO})} - 1 \right] = \frac{k_s S_0 C t}{2(1 - \varepsilon_0)} \quad (8)$$

$$\frac{1}{\psi} \left[\sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_{CaO})} - 1 \right] = \frac{S_0}{(1 - \varepsilon_0)} \sqrt{\frac{D_p M_{CaO} C t}{2 \rho_{CaO} Z}} \quad (9)$$

$$\beta = \frac{2k_s a \rho_{CaO} (1 - \varepsilon_0)}{b M_{CaO} D_p S_0} \quad (10)$$

پارامترهای واکنش یعنی k_s و D_p که به ترتیب نشان دهنده ثابت سینتیکی و ثابت نفوذ هستند را می توان از طریق برازش روابط ۸ و ۹ با داده های آزمایشگاهی برای مرحله سریع و کند به دست آورد [۱۵].

مدل شبه فراکتالی حفرات تصادفی (Fractal-Like RPM)

این مدل که با نام RPM-F شبه فراکتالی نیز شناخته می شود، در واقع حالت اصلاح شده مدل معمولی RPM است.

که در آن $C_{CO_2, eq}$ و C_{CO_2} غلظت های ورودی و تعادلی گاز کربن دی اکسید، k_s ثابت سینتیکی و S_N مساحت سطح ویژه قابل دسترس برای واکنش ذره ای است که تعداد N بار چرخه کلسیناسیون-کربناسیون را گذرانده است. مقدار S_N طبق رابطه ۳ تعریف می شود [۸].

$$S_N = \frac{V_{M_{CaCO_3}} X_{max, N}}{M_{CaO} h} \rho_{CaO} \quad (3)$$

که در اینجا $V_{M_{CaCO_3}}$ حجم مولکولی کلسیم کربنات، h ضخامت لایه محصول جذب شده روی جاذب، M_{CaO} و C_{aOp} نیز به ترتیب جرم مولکولی و دانسیته کلسیم اکسید و $X_{max, N}$ حداکثر تبدیل کربناسیون بعد از چرخه N بوده و طبق رابطه ۴ محاسبه می شود.

$$X_{max, N} = \left(\frac{1}{\frac{1}{(1 - X_r)} + kN} + X_r \right) \quad (4)$$

که در آن k و X_r به ترتیب ثابت غیر فعال شدن و تبدیل باقی مانده بوده و برای جاذب این تحقیق مقادیر آن ها به ترتیب برابر ۰/۵۲ و ۰/۰۷۵ می باشند [۲۰].

براساس روابط ۲ تا ۴ درصد تبدیل کربناسیون ذرات مطابق رابطه ۵ و ۶ تعریف می شود.

$$X(t) = 1 - \left[1 - \frac{k_s S_N (C_{CO_2} - C_{CO_2, eq})}{3} t \right]^3 \quad \text{for } t \leq t_{lim} \quad (5)$$

$$X(t) = X_{max, N} \quad \text{for } t > t_{lim} \quad (6)$$

که در اینجا t_{lim} برابر با زمانی است که واکنش مرحله سریع پایان یافته و گذار به مرحله کند اتفاق می افتد. ذکر این نکته جهت یادآوری لازم است که این مدل پیشرفت واکنش در مرحله کند را ثابت فرض کرده و مقدار آن را برابر با $X_{max, N}$ به دست آمده در پایان مرحله سریع در نظر می گیرد [۸].

مدل حفرات تصادفی (RPM)

به دلیل وجود مقاومت در برابر نفوذ به لایه محصول در سیستم های متخلخل، از مدل RPM برای توصیف نرخ واکنش گاز-جامد استفاده می شود. علاوه بر این، همان طور که قبل تر اشاره شد، واکنش کربناسیون از دو مرحله سریع و کند

$$D_{PF} = D_p (t+1)^{-h} \quad (11)$$

که در اینجا h برای محیط‌های همگن برابر با صفر و برای محیط‌های ناهمگن که فرآیند دارای محدودیت‌های نفوذی است بین صفر تا یک در نظر گرفته می‌شود. در نهایت با جای‌گذاری رابطه ۱۱ در رابطه ۱۰، مدول بایوت اصلاح‌شده^۱ فراکتالی

$$\beta_F = \frac{2k_s a \rho_{CaO} (1 - \varepsilon_0)}{b M_{CaO} D_{PF} S_0} \quad (12)$$

سایر روابط برای مرحله سریع و کند مطابق روابط ارائه‌شده در بخش ۲-۲ می‌باشد. کلیه پارامترهای مورد استفاده در این مدل در **جدول ۱** ارائه شده است.

نتایج و بحث

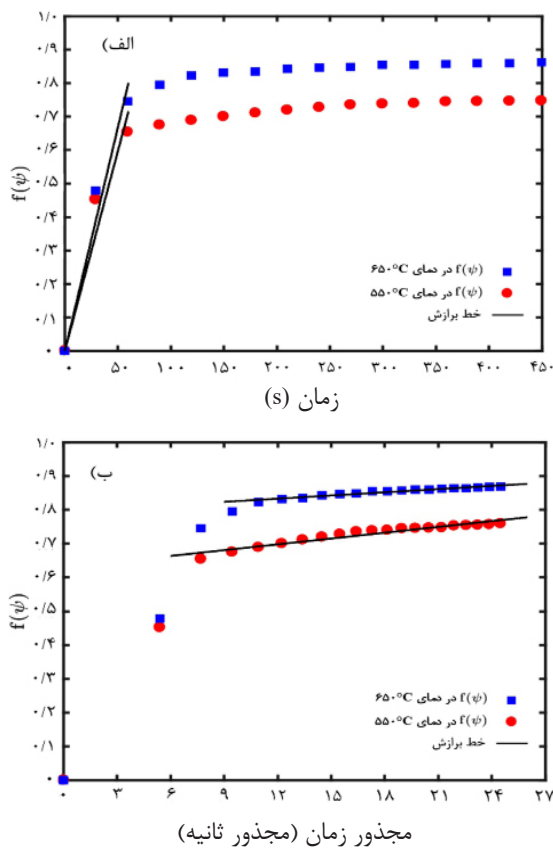
دما یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار بر روی میزان تبدیل کربناسیون بوده و محدوده دمایی در کربناتور که واکنش کربناسیون در آن انجام می‌پذیرد.

سیستم‌های ناهمگن را می‌توان با ساختارهایی مانند منافذ، سطوح جداسازی فازی یا میدان‌های نیرو مشخص کرد که در آن مکانیسم‌های خود نفوذی ممکن است باعث گرا دیان فضایی و جداسازی گونه‌های واکنش‌دهنده شوند. این موارد به‌نوبه خود دلالت بر آن دارد که پارامترهای توصیف‌کننده فرآیند در طول زمان ثابت نخواهند بود. یکی از این پارامترهای مهم که در مدل RPM نیز وجود دارد D_p می‌باشد. تأثیر این پارامتر بر روی فرآیند واکنش زمانی است که مرحله سریع تمام شده و مرحله کند در حال شروع می‌باشد. در مدل RPM فرض می‌شود که از ابتدا تا انتهای مرحله کند D_p تغییر نمی‌کند، در حالی که براساس توضیحات ارائه‌شده مشخص است که با پیشرفت واکنش در طول زمان D_p نیز باید تغییر کند. مدل فراکتال این جنبه را با استفاده از پارامتر ناهمگنی به نام h در نظر می‌گیرد و رابطه اصلاح شده D_p را مطابق رابطه ۱۱ ارائه می‌دهد [۱۷ و ۲۳].

جدول ۱ پارامترهای مورد استفاده در مدل‌های سینتیکی

| پارامتر | مقدار پارامتر |
|---|-------------------------|
| C_{CO_2} (kmol / m ³) (۶۵۰ °C) | $10^{-3} \times 1/98$ |
| C_{CO_2} (kmol / m ³) (۵۵۰ °C) | $10^{-3} \times 2/2$ |
| $C_{CO_2,eq}$ (kmol / m ³) (۶۵۰ °C) | $10^{-3} \times 0/158$ |
| $C_{CO_2,eq}$ (kmol / m ³) (۵۵۰ °C) | $10^{-3} \times 0/1423$ |
| h (-) | ۰/۹۹ |
| h (m) | $10^{-9} \times 50$ |
| k (-) | ۰/۵۲ |
| L_0 (m/m ³) | $10^{14} \times 4/16$ |
| M_{CaO} (kg/kmol) | ۵۶ |
| S_0 (m ² /m ³) | $10^6 \times 46/0.92$ |
| $V_{M_{CaCO_3}}$ (m ³ / kmol) | $10^{-6} \times 36/9$ |
| X_t (-) | ۰/۰۷۵ |
| ρ_{CaO} (kg/m ³) | ۳۳۴۰ |
| ε_0 (-) | ۰/۱۶ |

تابعی از Ψ در نظر گرفته و برحسب زمان، نمودار آن رسم می‌شود. با محاسبه شیب این نمودار در مرحله سریع واکنش، پارامتر k_s به دست خواهد آمد. محاسبه D_p نیز مشابه حالت قبلی می‌باشد. شکل ۴، برازش روابط یادشده بر روی داده‌های آزمایشگاهی را نشان می‌دهد. مقادیر به دست آمده برای این دو پارامتر در جدول ۲ ارائه شده است.



شکل ۴ برازش روابط ۸ و ۹ بر روی داده‌های تجربی جهت محاسبه الف) k_s و ب) D_p

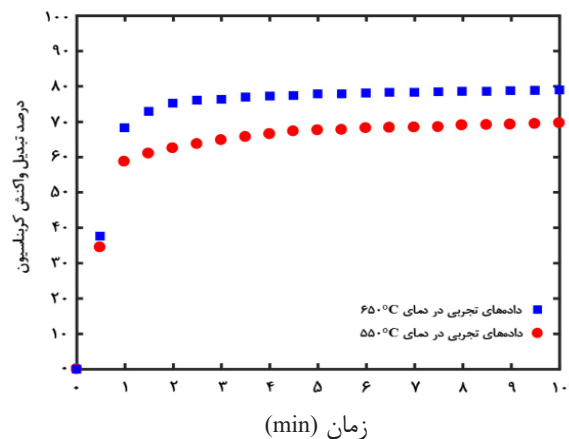
جدول ۲ مقادیر محاسبه شده برای k_s و D_p در دو دمای مختلف

| دما (°C) | k_s (m ⁴ /mole.s) | D_p (m ² /s) |
|----------|--------------------------------|---------------------------|
| ۵۵۰ | $10^{-7} \times 1/968$ | $10^{-15} \times 1/3056$ |
| ۶۵۰ | $10^{-7} \times 2/027$ | $10^{-15} \times 47/659$ |

مدل‌سازی داده‌های تجربی با استفاده از SCM

به منظور مدل‌سازی میزان تبدیل واکنش کربناسیون با روش SCM، ابتدا باید $X_{max,N}$ را

بین ۵۵۰ °C تا ۷۰۰ °C می‌باشد. با افزایش دمای کربناسیون، ثابت نرخ واکنش افزایش یافته و در نتیجه میزان تبدیل نیز بیشتر خواهد شد ولی از طرفی، افزایش دما، میزان انعقاد ذرات تشکیل شده را نیز بیشتر خواهد کرد. به همین دلیل مشخص شده است که دمای بهینه برای انجام واکنش کربناسیون، ۶۵۰ °C است [۲۴]. همان‌طور که در بخش ۱ اشاره شد، از داده‌های آزمایشگاهی واکنش کربناسیون در دو دمای ۵۵۰ °C و ۶۵۰ °C جهت اعتبارسنجی مدل‌های سینتیکی استفاده خواهد شد. شکل ۳، درصد تبدیل کربناسیون در طول زمان را نشان می‌دهد.



شکل ۳ داده‌های آزمایشگاهی کربناسیون برای جاذب CaO در دو دمای ۵۵۰ °C و ۶۵۰ °C

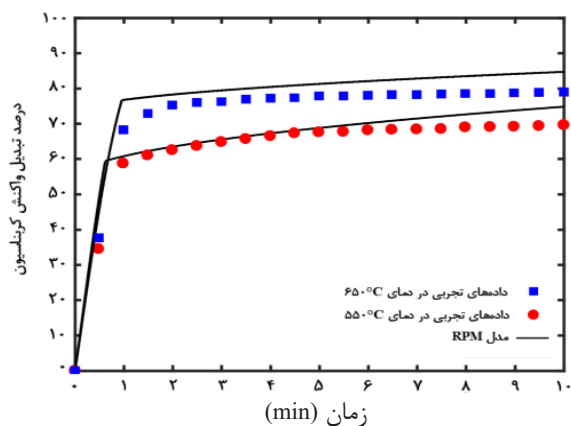
براساس این شکل از زمان شروع واکنش تا ۱ min، شیب نمودار زیاد بوده و میزان تبدیل برای هر دو دما به ترتیب از صفر به ۵۸ و ۶۸٪ می‌رسد. بعد از ۱ min شیب نمودار تا انتهای واکنش کاهش یافته و میزان تبدیل فقط در حدود ۱۰٪ برای هر دو دما افزایش می‌یابد. در واقع بخش‌های با شیب زیاد و کم به ترتیب نشان‌دهنده مراحل سریع و کند سینتیکی هستند.

تعیین پارامترهای k_s و D_p

پارامترهای واکنش یعنی k_s و D_p از طریق برازش روابط ۸ و ۹ بر روی داده‌های تجربی به دست می‌آیند. برای محاسبه k_s سمت چپ رابطه ۸ را

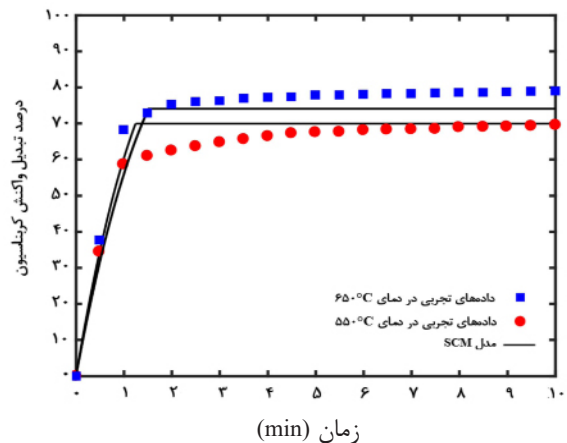
محاسبه کرده و با جای‌گذاری در رابطه ۵، t_{lim} را به‌دست آورد. مطابق شکل ۵، t_{lim} به‌دست آمده برای چرخه اول و دو دمای 550°C و 650°C به‌ترتیب $1/24$ و $1/5$ min است.

محاسبه کرده و با جای‌گذاری در رابطه ۵، t_{lim} را به‌دست آورد. مطابق شکل ۵، t_{lim} به‌دست آمده برای چرخه اول و دو دمای 550°C و 650°C به‌ترتیب $1/24$ و $1/5$ min است.



شکل ۶ مدل‌سازی داده‌های تجربی با استفاده از RPM در 550°C و 650°C

براساس این شکل مشاهده می‌شود که این مدل، مرحله سریع از واکنش کربناسیون را در دمای 550°C به‌صورت قابل قبولی مدل کرده است به‌طوری که بیشترین اختلاف محاسبه شده بین مدل و داده‌های تجربی در حدود 0.81% می‌باشد. از طرف دیگر، در دمای 650°C نیز بیشترین اختلاف محاسبه‌شده میان مدل و داده‌های تجربی در مرحله سریع در حدود 0.36% می‌باشد. این مدل داده‌های تجربی مرحله کند را در دمای 550°C به‌خوبی پیش‌بینی کرده ولی در دمای 650°C خطای اندکی میان مدل و داده‌های تجربی وجود دارد. این مشکل احتمالاً به‌دلیل شکستگی ایجاد شده و اهمیت نفوذ در دماهای بالاتر است که نشان می‌دهد در مدل حفرات تصادفی، با افزایش دمای واکنش کربناسیون، به‌دلیل ثابت در نظر گرفتن مرحله نفوذ در لایه محصول، اختلاف بین داده‌های تجربی و مدل نیز به‌صورت قابل توجهی افزایش می‌یابد.



شکل ۵ مدل‌سازی داده‌های تجربی با استفاده از SCM در 550°C و 650°C

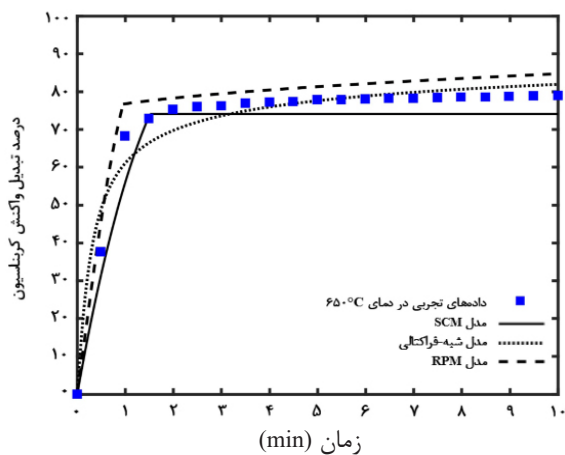
از مقایسه این دو عدد با t_{lim} واقعی که به‌ترتیب $1/6$ min می‌باشند، می‌توان نتیجه گرفت که این مدل تا حد قابل قبولی زمان گذار بین دو مرحله سریع و کند را پیش‌بینی می‌کند. اما از آنجایی که این مدل نفوذ در لایه محصول را در نظر نمی‌گیرد، تغییرات درصد تبدیل در طول زمان به‌صورت خط صاف و افقی تا انتهای واکنش به‌دست می‌آید که این فرض ساده‌کننده با شرایط واقعی واکنش در تضاد بوده و باعث به‌وجود آمدن خطا در مدل‌سازی مرحله کند می‌شود. با افزایش دمای کربناسیون، تاثیر نفوذ در لایه محصول بیشتر شده و بر طبق شکل ۵ مشاهده می‌شود که این مدل مرحله کند را در دمای 650°C با خطای بیشتری نسبت به دمای 550°C مدل کرده است. این ضعف اهمیت در نظر گرفتن مرحله کند واکنش را نشان می‌دهد [۲۴].

مدل‌سازی داده‌های تجربی با استفاده از RPM

باتوجه به این که این مدل، مرحله کند واکنش یعنی نفوذ در لایه محصول را در نظر می‌گیرد، لازم است تا D_p از طریق روش یادشده در بخش ۱-۳

مقایسه هم‌زمان مدل‌های سینتیکی در چرخه اول و دمای یکسان

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، دمای بهینه برای انجام واکنش کربناسیون، 650°C می‌باشد. از آنجایی که تاثیر نفوذ در لایه محصول با افزایش دما بیشتر می‌شود، لازم است تا هر سه مدل سینتیکی در شرایط یکسان، در چرخه اول و به‌صورت هم‌زمان جهت مقایسه بهتر، بررسی شوند. شکل ۸، مدل‌سازی واکنش کربناسیون توسط هر سه مدل را به‌صورت هم‌زمان در چرخه اول و دمای 650°C نشان می‌دهد.

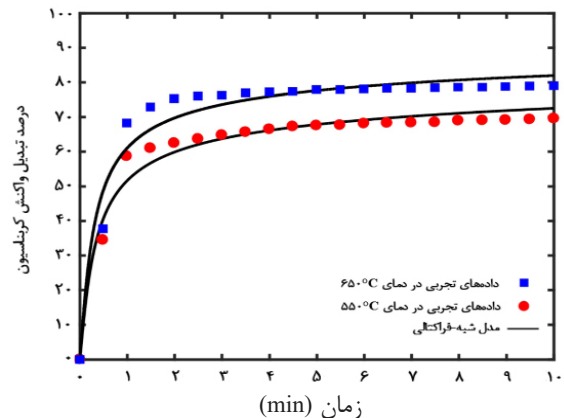


شکل ۸ مقایسه هم‌زمان مدل‌های سینتیکی در چرخه اول و 650°C

باتوجه به شکل مشخص است که هر سه مدل مرحله سریع را به‌صورت قابل قبولی مدل می‌کنند ولی در مرحله کند تفاوت میان سه مدل بیشتر می‌شود. در ۳ min که واکنش در مرحله کند قرار دارد، اختلاف داده‌های تجربی با SCM، ۲٪ بوده که با پیشرفت واکنش این اختلاف افزایش یافته و در پایان واکنش به ۵٪ می‌رسد. برای RPM نیز این اختلاف در ابتدا ۳٪ بوده که مشابه SCM این اختلاف در طول واکنش بیشتر شده و در نهایت به حدود ۵٪ می‌رسد. ولی مدل شبه‌فراکتالی از ۳ min تا ۸ کاملاً منطبق بر داده‌های تجربی می‌باشد تا این که از ۸ min به بعد اختلاف زیاد شده و در انتهای واکنش تنها به ۱/۵٪ می‌رسد. این مقادیر نشان می‌دهد که مدل شبه‌فراکتالی نتیجه بهتری

مدل‌سازی داده‌های تجربی با استفاده از مدل شبه فراکتالی RPM

شکل ۷، مدل‌سازی داده‌های تجربی با استفاده از مدل فراکتال را در چرخه اول نمایش می‌دهد.



شکل ۷ مدل‌سازی داده‌های تجربی با استفاده از مدل شبه فراکتال در 650°C و 550°C

به‌دلیل عدم وجود شکستگی در ناحیه گذار، داده‌های موجود در قسمت سریع واکنش در هر دو دمای 650°C و 550°C با اختلاف کمی نسبت به داده‌های تجربی مدل شده است. به‌طوری که بیشترین اختلاف محاسبه شده بین مدل و داده‌های تجربی در دمای 550°C در حدود ۴/۵٪ می‌باشد. همچنین، در دمای 650°C نیز بیشترین اختلاف محاسبه شده میان مدل و داده‌های تجربی در مرحله سریع در حدود ۶/۰۶٪ می‌باشد. مدل شبه‌فراکتال داده‌های تجربی مرحله کند را در دمای 550°C به خوبی پیش‌بینی کرده به‌صورتی که بیشترین اختلاف محاسبه شده بین مدل و داده‌های تجربی در حدود ۳/۴۵٪ و در دمای 650°C نیز ۳/۶۷٪ می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که متغیر در نظر گرفتن ثابت نفوذ در مرحله کند واکنش سبب شده است تا این مدل، داده‌های تجربی حاصل از واکنش کربناسیون را در هر دو مرحله گذار و مرحله کند واکنش با خطای کمتری نسبت به مدل حفرات تصادفی، مدل‌سازی کند.

استفاده شد. از آنجایی که واکنش کربناسیون از دو مرحله سریع و کند تشکیل شده است، مدلی که بتواند با استفاده از پارامترهای مختلف تأثیر این دو مرحله را در مدل سازی به صورت واضح نشان دهد، از ارجحیت بالاتری برخوردار است. در هر سه مدل، مرحله سریع در هر دو دمای 550°C و 650°C به خوبی مدل شد. با استفاده از SCM مرحله کند در دمای 650°C که تأثیر مرحله نفوذ بیشتر است، از ۳ min به بعد اختلاف ۲٪ میان مدل و داده های تجربی بیشتر شده و در نهایت به ۵٪ می رسد. در مدل RPM نیز مشاهده شد که با وجود در نظر گرفتن مرحله کند، به دلیل وجود شکستگی در ناحیه گذار، مدل سازی داده های تجربی نتیجه قابل قبولی را ارائه نمی دهد و اختلاف میان مدل و داده های تجربی افزایش یافته و در انتهای واکنش به حدود ۵٪ می رسد. براساس مشکلات موجود در این دو مدل، از مدل فراکتال که حالت اصلاح شده دو مدل قبلی بود، استفاده شد. اختلاف این مدل در هر دو دمای اشاره شده در بیشتر دقایق واکنش صفر و در بیشترین حالت خود در حدود ۱/۵٪ بود که در مقایسه با دو مدل قبلی نشان دهنده تطابق مناسب این مدل با داده های تجربی می باشد. به همین دلیل از مدل فراکتال جهت پیش بینی درصد تبدیل کربناسیون در چرخه های مختلف استفاده شد. نتایج نشان داد که در این حالت نیز این مدل توانایی خوبی در پیش بینی تأثیر انسداد منافذ و کاهش سطح مؤثر جاذب در چرخه های متوالی را دارد.

علائم و نشانه ها

a, b : ضرایب استوکیومتری واکنش

C : غلظت، (kmol/m^3)

D_p : ثابت نفوذ مرحله کند، (m^2/s)

D_{pf} : ثابت نفوذ مرحله کند در مدل فراکتال، (m^2/s)

h : پارامتر فراکتال (-)

h : ضخامت لایه محصول (m)

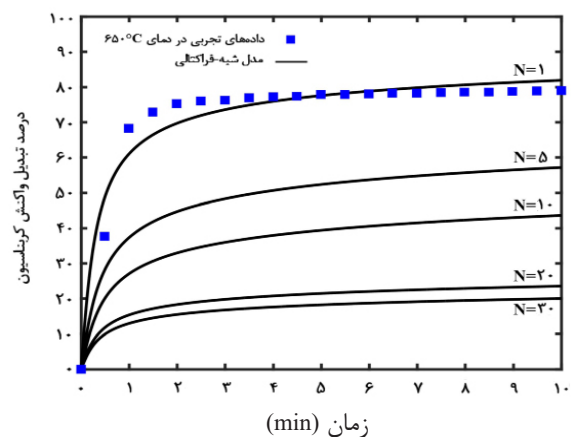
k : ثابت غیر فعال شدن (-)

نسبت به دو مدل دیگر ارائه می دهد. به همین دلیل جهت پیش بینی چرخه های بعدی واکنش کربناسیون این مدل مورد استفاده قرار گرفت.

پیش بینی واکنش کربناسیون در چرخه های مختلف

با استفاده از مدل شبه فراکتالی RPM

با افزایش تعداد چرخه های متوالی کربناسیون-کلسیناسیون، سطح مؤثر جاذب جهت واکنش با کربن دی اکسید کاهش یافته و همچنین منافذ جاذب به مرور زمان بسته می شوند. به عبارتی بعد از چرخه های متوالی، کارایی جاذب به طور محسوسی کاهش می یابد. شکل ۹، درصد تبدیل واکنش کربناسیون در چرخه های مختلف را نشان می دهد. مطابق انتظار، درصد تبدیل که در چرخه ۱، ۸۲٪ بود، به ۲۰٪ در چرخه ۳۰ کاهش پیدا کرده است. از طرفی کاهش درصد تبدیل از چرخه ۱ تا ۱۰، ۱۰ تا ۲۰ و ۲۰ تا ۳۰ به ترتیب ۳۸، ۲۰ و ۴٪ می باشد. این کاهش به این دلیل است که، جاذب اولیه دارای سطح ویژه بالایی بوده که در چرخه های ابتدایی به دلیل مسدود شدن سریع منافذ، افت شدیدی در درصد تبدیل اتفاق می افتد.



شکل ۹ پیش بینی واکنش کربناسیون در چرخه های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ با استفاده از مدل شبه فراکتال در 650°C

نتیجه گیری

در این تحقیق از سه مدل سینتیکی SCM، RPM و شبه فراکتالی RPM جهت مدل سازی داده های تجربی کربناسیون در دو دمای 550°C و 650°C

| | |
|--|---|
| k_s : ثابت سینتیک مرحله سریع ($m^4/mol.s$) | X_r : تبدیل باقی مانده (-) |
| L_0 : طول کلی سیستم متخلخل (m/m^3) | Z : نسبت کسر حجم مولی برای قبل و بعد از واکنش (-) |
| M_{CaO} : جرم مولی کلسیم اکسید ($kg/kmol$) | علائم یونانی |
| N : شماره چرخه (-) | β : مدول اصلاح شده بایوت (-) |
| S_0 : سطح واکنش به ازای واحد حجم (m^2/m^3) | F_β : مدول اصلاح شده بایوت در مدل فراکتال (-) |
| t : زمان (s) | ε_0 : تخلخل (-) |
| V_{MCO_2} : حجم مولی ($m^3/kmol$) | ρ_{CaO} : دانسیته کلسیم اکسید، (kg/m^3) |
| X_{CaO} : تبدیل مولی کلسیم اکسید (-) | Ψ : پارامتر ساختار داخلی جاذب (-) |
| X_N : حداکثر میزان تبدیل مولی کلسیم اکسید (-) | |

مراجع

- [۱]. ایمانی، م.، طهماسب پور، م. و سانچز خیمنز، پ. (۱۴۰۲). مقایسه عملکرد جاذب های کلسیمی تهیه شده از منابع سنگ آهک و پوسته تخم مرغ در جذب دی اکسید کربن طی فرآیند چرخه کلسیم و بهبود کارایی آن ها، پژوهش نفت، ۳۳(۲-۱۴۰۲)، ۱۷۰-۱۴۶، 10.22078/10.22078.pr.2023.4921.3199/doi.
- [۲]. مالکی، ن. و مطهری، ک. (۱۳۹۸). عملکرد جذب دی اکسید کربن در محلول پیزایلین دی آمین: اندازه گیری آزمایشگاهی و مدل سازی با استفاده از تئوری پاسخ سطح، پژوهش نفت، ۲۹(۹۸-۱)، ۱۳۵-۱۴۵، 10.22078/2018.pr.3420.2566/doi.
- [۳]. اکبری، م. و شریف نیا، ش. (۱۳۹۶). ساخت نانوکامپوزیت Fe_2O_3/ZnO با استفاده از روش سنتز احتراقی محلول در تبدیل فتوکاتالیستی گازهای گلخانه ای، پژوهش نفت، ۲۷(۴-۹۶)، ۱۰۵-۱۱۸، 10.22078/2017.pr.2454.2137/doi.
- [4]. Sattari, F., Tahmasebpour, M., & Mohammadpourfard, M. (2021). Modeling the calcium looping process with an emphasis on the bed hydrodynamics and sorbent characteristics, *Amirkabir Journal of Mechanical Engineering*, 53(5), 2807-2820, doi: 10.22060/mej.2020.17363.6583.
- [5]. Yaghoobi-Khankhajeh, S., Alizadeh, R., & Zarghami, R. (2018). Adsorption modeling of CO_2 in fluidized bed reactor, *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 111-121, doi.org/10.1016/j.cherd.2017.10.037.
- [6]. Hanak, D. P., Michalski, S., & Manovic, V. (2020). Supercritical CO_2 cycle for coal-fired power plant based on calcium looping combustion, *Thermal Science and Engineering Progress*, 20, 100723, doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100723.
- [7]. Diego, M. E., Arias, B., Alonso, M., & Abanades, J. C. (2013). The impact of calcium sulfate and inert solids accumulation in post-combustion calcium looping systems. *Fuel*, 109, 184-190, doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.062.
- [8]. Romano, M. C. (2012). Modeling the carbonator of a Ca-looping process for CO_2 capture from power plant flue gas, *Chemical Engineering Science*, 69(1), 257-269, doi.org/10.1016/j.ces.2011.10.041.
- [9]. Chen, S., Qin, C., Yin, J., Zhou, X., Chen, S., & Ran, J. (2021). Understanding sulfation effect on the kinetics of carbonation reaction in calcium looping for CO_2 capture. *Fuel Processing Technology*, 221, 106913, doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106913.
- [10]. Shimizu, T., Hiramata, T., Hosoda, H., Kitano, K., Inagaki, M., & Tejima, K. (1999). A twin fluid-bed reactor for removal of CO_2 from combustion processes, *Chemical Engineering Research and Design*, 77(1), 62-68, doi.org/10.1205/026387699525882.
- [11]. Sattari, F., Tahmasebpour, M., Valverde, J. M., Ortiz, C., & Mohammadpourfard, M. (2021). Modelling of a fluidized bed carbonator reactor for post-combustion CO_2 capture considering bed hydrodynamics and sorbent characteristics, *Chemical Engineering Journal*, 406, 126762, doi.org/10.1016/j.

cej.2020.126762.

[12]. Salaudeen, S. A., Acharya, B., & Dutta, A. (2018). CaO-based CO₂ sorbents: A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling, *Journal of CO₂ Utilization*, 23, 179-199, doi.org/10.1016/j.jcou.2017.11.012.

[13]. Arias, B., Abanades, J. C., & Grasa, G. S. (2011). An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves, *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 255-261, doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.052.

[14]. Lee, D. K. (2004). An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 100(1-3), 71-77, doi.org/10.1016/j.cej.2003.12.003.

[15]. Grasa, G. S., Abanades, J. C., Alonso, M., & González, B. (2008). Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop, *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 561-567, doi.org/10.1016/j.cej.2007.05.017.

[16]. Bhatia, S. K., & Perlmutter, D. D. (1980). A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control, *AIChE Journal*, 26(3), 379-386, doi.org/10.1002/aic.690260308.

[17]. Balsamo, M., & Montagnaro, F. (2022). Fractal-like random pore model applied to CO₂ capture by CaO sorbent. *Chemical Engineering Science*, 254, 117649, doi.org/10.1016/j.ces.2022.117649.

[18]. Sedghkerdar, M. H., & Mahinpey, N. (2015). A modified grain model in studying the CO₂ capture process with a calcium-based sorbent: A semianalytical approach, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(3), 869-877, doi.org/10.1021/ie503989n.

[19]. Salaudeen, S. A., Acharya, B., & Dutta, A. (2018). CaO-based CO₂ sorbents: A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling, *Journal of CO₂ Utilization*, 23, 179-199, doi.org/10.1016/j.jcou.2017.11.012.

[20]. Arias, B., Cordero, J. M., Alonso, M., & Abanades, J. C. (2012). Sulfation rates of cycled CaO particles in the carbonator of a Ca-looping cycle for postcombustion CO₂ capture, *AIChE Journal*, 58(7), 2262-2269, doi.org/10.1002/aic.12745.

[21]. Cai, J., Wang, S., & Kuang, C. (2017). Modeling of carbonation reaction for CaO-based limestone with CO₂ in multitudinous calcination-carbonation cycles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31), 19744-19754, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.173.

[22]. Cordero, J. M., & Alonso, M. (2015). Modelling of the kinetics of sulphation of CaO particles under CaL reactor conditions, *Fuel*, 150, 501-511, doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.075.

[23]. Montagnaro, F., Balsamo, M., & Salatino, P. (2016). A single particle model of lime sulphation with a fractal formulation of product layer diffusion, *Chemical Engineering Science*, 156, 115-120, doi.org/10.1016/j.ces.2016.09.021.

[24]. Li, Z. S., Fang, F., Tang, X. Y., & Cai, N. S. (2012). Effect of temperature on the carbonation reaction of CaO with CO₂, *Energy & Fuels*, 26(4), 2473-2482, doi.org/10.1021/ef201543n.



Modeling Carbonation Reaction Kinetics in Calcium Looping Process for CO₂ Capture based on Different Models

Mohammadreza Tizfahm¹, Maryam Tahmasebpour^{2*} and Hamidreza Ramezan Behtash³

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

tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

DOI:10.22078/pr.2023.5202.3307

Received: July/29/2023

Accepted: December/11/2023

Introduction

Anthropogenic activities, particularly energy production, have led to a significant increase in the concentration of CO₂ gas, which is the primary greenhouse gas, constituting around 76% of total greenhouse gas emissions [1,2]. Carbon capture and storage (CCS) is proposed as a viable solution for reducing CO₂ emissions from large sources like thermal and coal power plants. Moreover, CCS process is regarded as a reference technology for capturing CO₂, and it involves various methods, including post-combustion capture, pre-combustion capture, and oxy-fuel combustion capture [3,4]. The calcium looping (CaL) process, which is considered as a post-combustion technology, is known as a promising technology for CO₂ capture due to its cost-effectiveness and the availability of adsorbents. The CaL process was first proposed by Shimizu et al. [5-7] and consists of carbonator and calciner reactors. The CO₂ in the flue gas is absorbed by CaO in the carbonator at temperatures ranging between 550 °C and 700 °C and forming CaCO₃, which is then CaO in the calciner reactor at a temperature of 900 °C. The reaction that occurs in the carbonator and calciner reactors is as follows:



Based on various studies, it has been well established that the carbonation reaction consists of two controlling stages, namely fast and slow stages, occurring in sequence [8]. Different kinetic models have been

proposed to investigate the carbonation reaction. The shrinking core model (SCM), introduced by Grasa et al. [7], only considers the fast stage of carbonation reaction. The pore model, also known as the random pore model (RPM), was proposed by Bhatia et al. [8]. This model provides a general expression for instantaneous gas-solid reaction rates that can be used for porous systems. Based on this model, Balsamo et al. [9] proposed a more advanced model called the fractal-like random pore model. In this model, it is assumed that one of the important process parameters, i.e., the diffusivity coefficient, is not constant during the reaction time and changes based on a coefficient “h”. Moreover, equipment limitations and high operational costs often make it difficult to conduct experiments to understand the kinetics of the calcium cycle process. Therefore, kinetic modeling can greatly lead to understand this process. In this study, three kinetic models, including SCM, RPM, and fractal-like model, are used for modeling the CaL. Based on the capabilities of each model, the best model for predicting the carbonation reaction rate is introduced. It should be noted that this study is based on experimental carbonation reaction data at two temperatures, 550 °C and 650 °C, which were provided by Sedgkerdar et al. [10].

Model Description

Shrinking Core Model (SCM)

This model only considers the fast reaction stage, and

for simplicity, it assumes that the variation of the conversion rate during slow stage is zero. The equation that expresses the degree of carbonation (X) of the absorbent particles in the fast stage is as follows (as seen in Equation 2):

$$\frac{dX}{dt} = k_r (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) = k_s SN (1-X)^{2/3} (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \quad (2)$$

Where, CCO_2 and CCO_2,eq represent the inlet and equilibrium concentrations of CO_2 , respectively. Moreover, k_s is the kinetic constant, and SN is the specific surface area for particle, which has undergone N cycles. The value of SN is defined according to Equation 3 [4].

$$S_N = \frac{V_{M_{CaCO_3}} X_{max,N}}{M_{CaO} h} \rho_{CaO} \quad (3)$$

Where $V_{M_{CaCO_3}}$ is the molecular volume of $CaCO_3$, h is the thickness of the product layer, M_{CaO} and ρ_{CaO} are the molecular weight and density of CaO , respectively, and $X_{max,N}$ is the maximum carbonation conversion after N cycles, which is calculated according to Equation 4.

$$X_{max,N} = \left(\left((1-X_r)^{-1} + kN \right)^{-1} + X_r \right) \quad (4)$$

Where k and X_r are the decay constant and residual conversion, respectively, and their values are equal to 0.52 and 0.075, respectively [14]. Based on Equations 2 and 4, the carbonation conversion of particles is defined according to Equations 5 and 6 as follows:

$$X(t) = 1 - \left[1 - \frac{k_s SN (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})}{3} t \right]^3 \quad t \leq t_{lim} \quad (5)$$

$$X(t) = X_{max,N} \quad t > t_{lim} \quad (6)$$

Where t_{lim} indicates the time at which the fast stage ends. Moreover, this model assumes a constant slow reaction rate, and it considers its value to be equal to $X_{max,N}$ [4].

Random Pore Model (RPM)

As mentioned, carbonation reaction consists of two fast and slow stages. The RPM model considers both stages, and it provides the carbonation reaction rate according to Equation 7 [15, 16].

$$\frac{dX_{CaO}}{dt} = \frac{k_s S_0 C (1-X_{CaO}) \sqrt{1-\Psi \ln(1-X_{CaO})}}{(1-\varepsilon) \left[1 + \frac{\beta Z}{\Psi} (\sqrt{1-\Psi \ln(1-X_{CaO})} - 1) \right]} \quad (7)$$

Where Ψ is the internal structure parameter of the CaO , Z is the ratio of the molar volume of $CaCO_3$ to CaO , and β is the modified Biot modulus, which is defined according to Equation 8. Based on Equation 7, by considering β equal to zero, and then integrating it, Equation 9 is yielded, which it represents conversion in the fast stage. If β considered to be zero, Equation 10, which represents conversion in the slow stage, will be obtained. Combining Equations 9 and 10 result in

the total conversion of the carbonation reaction [11].

$$\beta = \frac{2k_s a \rho_{CaO} (1-\varepsilon_0)}{b M_{CaO} D_P S_0} \quad (8)$$

$$\frac{1}{\Psi} \left[\sqrt{1-\Psi \ln(1-X_{CaO})} - 1 \right] = \frac{k_s S_0 C t}{2(1-\varepsilon_0)} \quad (9)$$

$$\frac{1}{\Psi} \left[\sqrt{1-\Psi \ln(1-X_{CaO})} - 1 \right] = \frac{S_0}{(1-\varepsilon_0)} \sqrt{\frac{D_P M_{CaO} C t}{2 \rho_{CaO} Z}} \quad (10)$$

Where k_s and D_P represents the kinetic and diffusion constant, respectively, and they have been calculated by fitting Equations 8 and 9 to experimental data [7].

Fractal-like Random Pore Model

This model is a modified version of RPM model. One of the important parameters in the RPM model is D_p , which affects the reaction process when the fast stage has ended and the slow stage is beginning. In the RPM model, it is assumed that D_p does not change from the beginning to the end of the slow stage, while in real reaction conditions, the D_p changes over time. This modified model considers this aspect by using a heterogeneity parameter, h , and it provides the modified equation for D_p according to Equation 11 [9,14].

$$D_{PF} = D_P (t+1)^{-h} \quad (11)$$

By substituting Equation 11 into Equation 10, the modified fractal Biot modulus will be obtained [11]. Other equations for the fast and slow stages are according to the equations presented in the previous section.

Results and Discussion

Fig. 1 illustrates the applying SCM model to the experimental data obtained from the carbonation reaction at two different temperatures. Based on this figure, the obtained t_{lim} for the first cycle and temperatures of 550 °C and 650 °C are 1.24 and 1.5 min, respectively. By comparing these two values with the actual t_{lim} , which are 1 and 1.6 min, respectively, it can be concluded that this model predicts the transition point accurately. However, since this model considers just fast stage, the conversion in slow stage is obtained as a straight line, which it contradicts the actual reaction condition and causes errors in modeling. Also, SCM modeled the slow stage with a higher error at 650 °C.

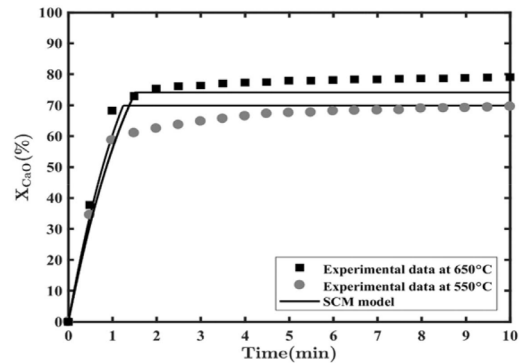


Fig. 1 modeling of experimental data using SCM at 650°C and 550°C.

Fig. 2 illustrates the applying RPM model to the experimental data obtained from the carbonation reaction at two different temperatures. Based on this figure, this model has modeled the fast stage reasonably, however, it does not have a good fit to the transition point. Additionally, this model has modeled slow stage at 550 °C reasonably, however, there is a slight error between the model and the experimental data at 650 °C.

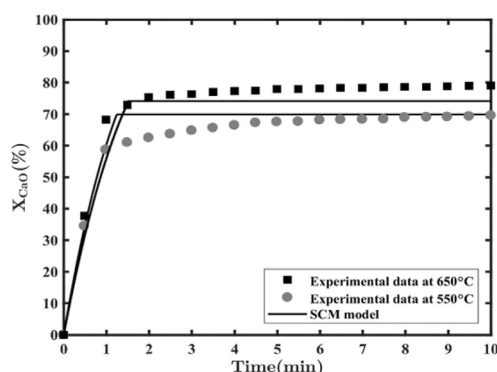


Fig. 2 modeling of experimental data using SCM at 650°C and 550 °C.

Fig. 3 illustrates the applying fractal-like model to the experimental data obtained from the carbonation reaction at two different temperatures. Based on this figure, the experimental data in the transition point has been modeled with greater accuracy compared to the two previous models. Additionally, a good agreement between the model and experimental data is observed for the fast and slow stages at both of temperatures, which is due to considering D_p not-constant over time.

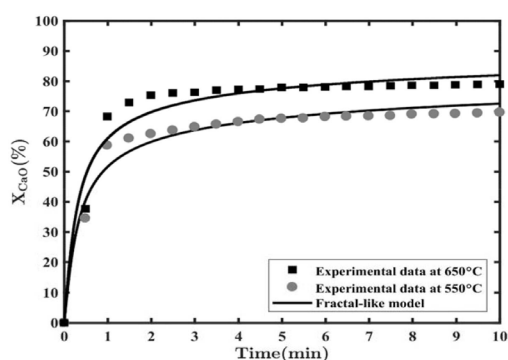


Fig. 3 modeling of experimental data using fractal-like model at 650°C and 550°C

Fig. 4 illustrates modeling of experimental carbonation reaction using all three models simultaneously in the first cycle and at a temperature of 650 °C. Based on this figure, all three models have reasonably modeled the fast stage, however, the difference between them becomes more significant in the slow stage. At minute 3, where the slow stage occurs, the difference between the experimental data and the SCM model is 2%, which increases with the progress of the reaction and reaches 5% at the end of the reaction. For RPM, this difference was initially 3%, which increased during the reaction

and finally reached about 5%. However, the fractal-like model was in agreement with the experimental data from minute 3 to 8 and the difference increased from minute 8 onwards, reaching only 1.5% at the end of the reaction. These values indicate that the fractal-like model provides better results compared to the other two models. Therefore, this model was used for predicting the next cycles.

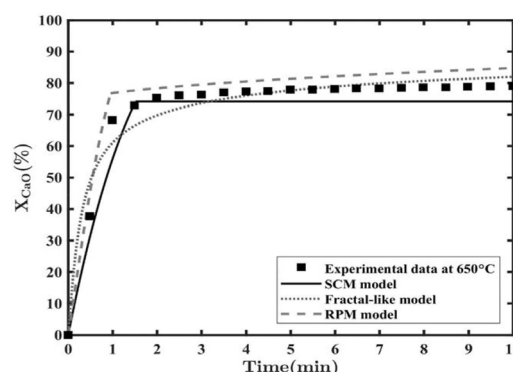


Fig. 4 modeling of experimental data using SCM, RPM and fractal-like model at 650°C.

Fig. 5 shows the predicted conversion by fractal-like model in different cycles. Based on this figure and as expected, the effective surface area of the adsorbent for decreases with an increase in the number of cycles, and the efficiency of the adsorbent decreases significantly. According to these results, conversion decreased from 82% in the first cycle to 20% in the 30th cycle. On the other hand, calculated conversion difference between cycles 1 to 10, 10 to 20, and 20 to 30 is 38%, 20%, and 4%, respectively. This decrease is due to the fact that the initial adsorbent had a high specific surface area, which in the early cycles, due to the rapid blockage of the pores, leads to a significant decrease in the conversion.

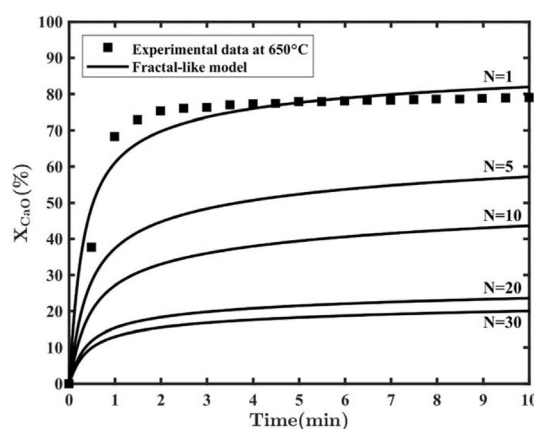


Fig. 5 modeling of experimental data using fractal-like model at cycles 1, 5, 10 20 and 30 at 650 °C.

Conclusions

In this study, three kinetic models, including SCM, RPM, and fractal-like, were used to model experimental data of carbonation at two temperatures,

550 °C and 650 °C. Since the carbonation reaction consists of two fast and slow stages, a model that can clearly demonstrate the effect of these two stages on modeling is preferred. In all three models, the fast stage was modeled accurately at both of temperatures. Using SCM, the slow stage at 650°C, where the effect of the diffusion stage is more significant, showed an increased difference between the model and experimental data from minute 3 onwards, reaching 2% and finally 5%. In the RPM model, despite considering the slow stage, results of modeling in the transition point did not provide an acceptable result, and the difference between the model and experimental data increased, reaching about 5% at the end of the reaction. Therefore, the fractal model, which was an modified RPM model, was used. The difference of this model was zero for most reaction times at both temperatures, and in its maximum value, it was 1.5%, indicating good agreement with the experimental data compared to the previous models. For this reason, the fractal model was used to predict the conversion of carbonation in different cycles. results showed that this model also has good predictive ability for the effect of pore blockage and decrease in effective surface area of the adsorbent in successive cycles.

References

1. Imani, M., Tahmasebpour, M. & Sánchez-Jiménez P. E. (2023) Comparing the performance of calcium-based adsorbents prepared from limestone and eggshell resources in CO₂ capture calcium looping process and improving their efficiency, *Journal of Petroleum Research*, 33(1402-2), 146-170, doi:4921.3199/ 10.22078 pr.2023.
2. Sattari, F., Tahmasebpour, M., & Mohammadpourfard, M. (2021). Modeling the calcium looping process with an emphasis on the bed hydrodynamics and sorbent characteristics, *Amirkabir Journal of Mechanical Engineering*, 53(5), 2807-2820, doi: 10.22060/mej.2020.17363.6583.
3. Diego, M. E., Arias, B., Alonso, M., & Abanades, J. C. (2013). The impact of calcium sulfate and inert solids accumulation in post-combustion calcium looping systems. *Fuel*, 109, 184-190, doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.062.
4. Romano, M. C. (2012). Modeling the carbonator of a Ca-looping process for CO₂ capture from power plant flue gas, *Chemical Engineering Science*, 69(1), 257-269, doi.org/10.1016/j.ces.2011.10.041.
5. Shimizu, T., Hirama, T., Hosoda, H., Kitano, K., Inagaki, M., & Tejima, K. (1999). A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes, *Chemical Engineering Research and Design*, 77(1), 62-68, doi.org/10.1205/026387699525882.
6. Arias, B., Abanades, J. C., & Grasa, G. S. (2011). An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves, *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 255-261, doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.052.
7. Grasa, G. S., Abanades, J. C., Alonso, M., & González, B. (2008). Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop, *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 561-567, doi.org/10.1016/j.cej.2007.05.017.
8. Bhatia, S. K., & Perlmutter, D. D. (1980). A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control. *AIChE Journal*, 26(3), 379-386, doi.org/10.1002/aic.690260308.
9. [9] Balsamo, M., & Montagnaro, F. (2022). Fractal-like random pore model applied to CO₂ capture by CaO sorbent. *Chemical Engineering Science*, 254, 117649, doi.org/10.1016/j.ces.2022.117649.
10. [10] Sedghkardar, M. H., & Mahinpey, N. (2015). A modified grain model in studying the CO₂ capture process with a calcium-based sorbent: A semianalytical approach, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(3), 869-877, doi.org/10.1021/ie503989n.
11. [11] Arias, B., Cordero, J. M., Alonso, M., & Abanades, J. C. (2012). Sulfation rates of cycled CaO particles in the carbonator of a Ca-looping cycle for postcombustion CO₂ capture, *AIChE journal*, 58(7), 2262-2269, doi.org/10.1002/aic.12745.
12. [12] Cai, J., Wang, S., & Kuang, C. (2017). Modeling of carbonation reaction for CaO-based limestone with CO₂ in multitudinous calcination-carbonation cycles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31), 19744-19754, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.173.
13. [13] Cordero, J. M., & Alonso, M. (2015). Modelling of the kinetics of sulphation of CaO particles under CaL reactor conditions, *Fuel*, 150, 501-511, doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.075.
14. [14] Montagnaro, F., Balsamo, M., & Salatino, P. (2016). A single particle model of lime sulphation with a fractal formulation of product layer diffusion, *Chemical Engineering Science*, 156, 115-120, doi.org/10.1016/j.ces.2016.09.021.