

مقایسه عملکرد جاذب‌های کلسیمی تهیه‌شده از منابع سنگ‌آهک و پوسته تخم‌مرغ در جذب دی‌اکسید کربن طی فرآیند چرخه کلسیم و بهبود کارایی آن‌ها

مهری ایمانی^۱، مریم طهماسب پور^{۱*} و پدرو انریکو سانچز خیمنز^۲

۱- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، ایران

۲- گروه علم و مواد، موسسه سسیک، دانشگاه سویا، اسپانیا

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۹

چکیده

در سال‌های اخیر، کاهش آلودگی هوای ناشی از انتشار گسترده گازهای گلخانه‌ای نظیر دی‌اکسید کربن توسط فرآیند جذب سطحی چرخه‌ای و با استفاده از جاذب‌های مبتنی بر کلسیم مورد توجه بوده است. علی‌رغم عملکرد خوب این جاذب‌ها، کاهش ظرفیت جذب ناشی از تفجوشی با افزایش تعداد چرخه‌ها، همچنان چالش بزرگی به حساب می‌آید. در این راستا، در مقاله حاضر عملکرد دو منبع کلسیمی تهیه‌شده از سنگ معدن آهک و پوسته تخم‌مرغ از لحاظ ظرفیت جذب در بیست چرخه کربناسیون و کلسیناسیون متوالی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. سپس به‌منظور غلبه بر مشکل تفجوشی، هر دو جاذب سنگ‌آهک و پوسته تخم‌مرغ با اسید استیک در غلظت ۱۰٪ حجمی فرآوری شدند. نتایج نشان دادند که حضور اسید استیک در هر دو نوع جاذب منجر به افزایش میزان تبدیل مؤثر شده، به‌طوری‌که در پایان چرخه‌ی بیستم، مقادیر ۰/۳۸ و ۰/۳۳ به‌ترتیب برای میزان تبدیل مؤثر سنگ‌آهک و پوسته تخم‌مرغ دارای ۱۰٪ حجمی اسید استیک به‌دست آمد که در مقایسه با مقدار متناظر آن برای سنگ‌آهک و پوسته تخم‌مرغ خام (در غیاب اسید استیک) یعنی ۰/۲۴ و ۰/۲۰ افزایش قابل توجهی است. دلیل افزایش میزان تبدیل در اثر استفاده از اسید استیک را می‌توان به تشکیل استات کلسیم نسبت داد که منجر به تشکیل ساختارهای متخلخل‌تر و پایدارتر می‌شود. با مقایسه دو منبع کلسیمی به‌کار گرفته‌شده در این مطالعه مشخص شد که سنگ‌آهک از لحاظ ظرفیت جذب عملکرد بهتری نسبت به پوسته تخم‌مرغ دارد، به‌طوری‌که میزان تبدیل سنگ‌آهک خام ۱/۲ برابر میزان تبدیل پوسته تخم‌مرغ خام به‌دست آمد که به خلوص بالا و همچنین اندازه کریستالی بزرگ‌تر آن در مقایسه با پوسته تخم‌مرغ مرتبط است.

کلمات کلیدی: جذب دی‌اکسید کربن، چرخه کلسیم، سنگ‌آهک، پوسته تخم‌مرغ، اسید استیک

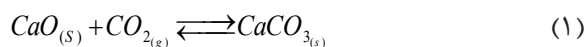
*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی tahmasebpour@tabrizu.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4921.3199)

مقدمه

گازهای گلخانه‌ای که به‌طور طبیعی شامل بخار آب، دی‌اکسید کربن، متان، دی‌نیتروژن مونوکسید و ازن می‌باشند، گازهایی هستند که جذب و انتشار پرتوها توسط آن‌ها در محدوده مادون قرمز اتفاق می‌افتد و عامل اصلی پدیده گلخانه‌ای به‌شمار می‌آیند [۱]. امروزه با افزایش جمعیت در کره زمین و رشد فعالیت‌های صنعتی از قبیل نیروگاه‌ها، فراوانی این گازها افزایش چشم‌گیری داشته است به‌طوری‌که خروجی نیروگاه‌های سوخت فسیلی ۳۷٪ از کل دی‌اکسید کربن آزادشده در جهان را شامل می‌شوند [۲]. افزایش دی‌اکسید کربن به‌عنوان اصلی‌ترین گاز گلخانه‌ای منجر به افزایش ۶۷٪ دما شده است [۳]. با در نظر گرفتن نیروگاه‌های متعددی که همچنان فعال هستند می‌توان پیش‌بینی کرد که ادامه روند تولید دی‌اکسید کربن می‌تواند برای محیط‌زیست بسیار خطرناک باشد. لذا یافتن روش‌هایی کارآمد برای کاهش میزان دی‌اکسید کربن تولیدشده در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه محققان بوده است [۴]. روش جذب سطحی که در آن گاز دی‌اکسید کربن با استفاده از یک جاذب جامد بر روی سطح جاذب، جذب می‌شود و به‌دلیل مصرف کم انرژی، هزینه پایین، تجهیزات ساده و مواد اولیه در دسترس روش بسیار مؤثری است [۵]. جاذب‌های جامد را می‌توان به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی کرد [۶] که جاذب‌های فیزیکی دارای ساختار حفره‌ای در مقیاس میکرو بوده و دارای تخلخل و سطح ویژه زیاد هستند اما دوام‌پذیری و ظرفیت جذب کم آن‌ها باعث شده است که محققین به سراغ جاذب‌هایی بروند که با وجود داشتن ساختاری متخلخل، ظرفیت جذب بالایی هم داشته باشند. این امر مستلزم وقوع واکنش شیمیایی در سطح جاذب‌ها است، به‌طوری‌که مولکول‌های دی‌اکسید کربن با تشکیل پیوند کووالانسی بتوانند بر روی این جاذب‌ها جذب شوند [۷]. از بهترین جاذب‌های شیمیایی می‌توان

به اکسیدهای فلزاتی مثل کلسیم، منیزیم، آهن، تیتانیوم و ... اشاره کرد. کلسیم اکسید به‌علت داشتن تخلخل زیاد، ظرفیت جذب و فعالیت بالا و سینتیک سریع کربناسیون/کلسیناسیون از بهترین جاذب‌های جامد از نوع شیمیایی به‌شمار می‌رود [۸]. جاذب‌های مبتنی بر کلسیم به‌دست‌آمده از منابع معدنی نظیر سنگ‌آهک و مواد دورریز زیستی نظیر پوسته تخم‌مرغ^۱ نه‌تنها هزینه تأمین بسیار اندکی دارند بلکه در شرایط عملیاتی و در دماهای بالای موردنیاز در نیروگاه‌ها، همچنان ظرفیت جذب بالای خود را حفظ می‌کنند [۹ و ۱۰]. فرآیند چرخه کلسیم^۲ که شماتیکی از آن در شکل ۱ ارائه شده است، یکی از مطلوب‌ترین فن‌آوری‌های جذب دی‌اکسید کربن است که در طی آن مطابق واکنش (۱)، کلسیم کربنات و کلسیم اکسید به‌صورت بازگشتی به یکدیگر تبدیل می‌شوند تا دی‌اکسید کربن از گازهای خروجی نیروگاه‌ها جدا شود.



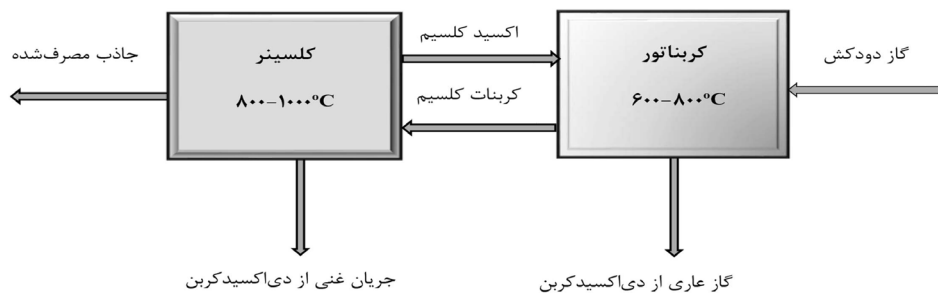
$$\Delta H_0^r = 178 \frac{KJ}{mol}$$

فرآیند چرخه کلسیم معمولاً در راکتور بسترسایال یا در دستگاه آنالیز توزین حرارتی^۳ انجام می‌گیرد که در آن‌ها، دو مرحله با نام‌های کربناسیون و کلسیناسیون وجود دارد که واکنش‌های جذب و دفع در آن‌ها انجام می‌گیرد و به‌ترتیب با کربناتور و کلسینر شناخته می‌شوند. در کربناتور، فرآیند کربناسیون جاذب در حضور گاز دی‌اکسید کربن در دماهای ۶۰۰ °C تا ۷۰۰ °C رخ می‌دهد و در کلسینر، فرآیند کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ °C تا ۱۰۰۰ °C به‌منظور بازیابی مجدد جاذب انجام می‌شود [۱۱]. واکنش کربناسیون خود در دو مرحله متوالی انجام می‌شود. مرحله اول که کربناسیون سریع نام دارد توسط سینتیک واکنش کنترل می‌شود و در مرحله دوم یا مرحله کند عمدتاً توسط نفوذ گاز دی‌اکسید کربن از میان حفرات جاذب کنترل می‌شود [۱۲].

1. Eggshell

2. Calcium Looping Process

3. Thermo Gravimetric Analysis (TGA)

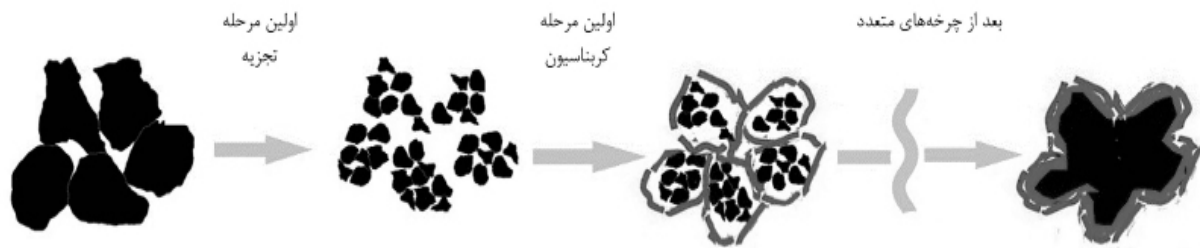


شکل ۱ شماتیکی از فرآیند چرخه‌ی کلسیم

تبدیل دی‌اکسید کربن به دست‌آمده توسط سنگ‌آهک بدون هیدراسیون در همان شرایط عملیاتی ۴۰٪ بود. این افزایش در جذب دی‌اکسید کربن به چگالی پایین‌تر سنگ‌آهک هیدراته نسبت به سنگ‌آهک خام که منجر به بهبود فضاهای منافذ و سطح ویژه شده بود، نسبت داده شد. در مطالعه دیگری که بر روی جاذب مبتنی بر کلسیم کربنات اصلاح‌شده توسط پیش‌فرآوری حرارتی انجام شد، مانوویچ و همکارانش [۱۶] به این نتیجه رسیدند که اعمال دماهای بالا، مانند 1000°C می‌تواند تبدیل کلسیم اکسید را افزایش دهد. دلیل اصلی بهبود میزان تبدیل حتی با افزایش تعداد چرخه‌ها، پدیده خود فعال‌سازی مجدد^۱ است که با تجزیه کامل کلسیم کربنات، انتشار پیوسته یون در مرحله کلسیناسیون رخ می‌دهد و در نهایت منجر به یک اسکلت سخت و ساختار پایدارتر می‌شود. روش دیگر برای افزایش ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن جاذب‌های مبتنی بر کلسیم اکسید، وارد کردن ترکیبات فلزی در ساختار جاذب‌ها با استفاده از روش‌های سل-ژل، اختلاط خشک یا اختلاط مرطوب و روش تلقیح است [۱۷]. دوپه کردن جاذب‌های طبیعی به‌عنوان یک روش ارزان، نه تنها واکنش‌پذیری را بهبود می‌بخشد، بلکه نرخ کاهش فعال‌سازی را نیز پایین می‌آورد. کویرالا و همکاران [۱۸] دریافتند که افزودن سریم به جاذب‌های کلسیم اکسید می‌تواند ظرفیت جذب را بیشتر بهبود بخشد.

یکی از معایب عمده فرآیند چرخه کلسیم، کاهش فعالیت جاذب (پایداری حرارتی) با افزایش تعداد چرخه‌ها به دلیل افزایش تف‌جوشی است که در حضور دمای بالای عملیات چرخه‌ای امری اجتناب‌ناپذیر است [۱۳]. شماتیک کیفی تف‌جوشی که عبارت است از تشکیل شبکه‌ای به هم پیوسته از کلسیم اکسید (اسکلت) در طول چرخه‌های کربناسیون/کلسیناسیون، در شکل ۲ نشان داده شده است.

برای رفع این مشکل از اصلاح جاذب به روش‌های مختلف از قبیل استفاده از اسیدهای آلی و معدنی، حرارت‌دهی، آبدهی و همچنین افزودن فلزاتی چون آلومینیم، زیرکونیوم، منیزیم، آهن، تیتانیوم، سیلیکا و ... استفاده می‌شود [۱۴]. عمل اصلاح جاذب نه تنها باعث افزایش طول عمر آن شده، بلکه ظرفیت جذب را نیز به خوبی تحت تأثیر قرار می‌دهد. به‌عنوان مثال، در مطالعه‌ای که توسط هیوز و همکارانش [۱۵] انجام شد، از روش هیدراسیون برای بهبود خواص کلسیم اکسید به دست‌آمده از سنگ‌آهک استفاده شد. آن‌ها اثر فرآیند هیدراسیون را بر روی جاذب، قبل از قرار گرفتن در چرخه‌های TGA بررسی کردند که در آن کربناسیون با جریان گاز شامل ۱۵٪ حجمی دی‌اکسید کربن و ۸۵٪ حجمی نیتروژن انجام گرفته بود و متعاقباً کلسیناسیون در 800°C در حضور نیتروژن خالص رخ می‌داد. براساس گزارش این محققین، جاذب فرآوری شده با هیدراسیون در چرخه بیستم تبدیل بالای ۵۲٪ داشت، در حالی که



شکل ۲ شماتیکی از مکانیسم تف جوشی جاذب‌های کلسیم بنیان در چرخه‌های کربناسیون/ کلسیناسیون

زیرکونیوم نشان داد که با استفاده از ۱۰ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی به ترتیب ۳۵/۲۵، ۱۸۵٪ و ۱۴۱٪ بهبود در اندازه ذرات کلسیم اکسید، سطح ویژه و حجم منافذ، در مقایسه با جاذب کلسیم اکسید اصلاح شده با دی اکسید زیرکونیوم بدون قالب، به دست آمد. جاذب‌های مبتنی بر کلسیم در دو نوع طبیعی و سنتزی یافت می‌شوند. منظور از منابع طبیعی برای جاذب‌های کلسیمی موادی هستند که بدون اعمال هرگونه دست‌کاری شیمیایی در طبیعت و معادن و یا برخی منابع دورریز یافت می‌شوند. در حالی که منظور از مواد سنتز شده جاذب‌هایی هستند که در شرایط آزمایشگاهی و با افزودن برخی مواد شیمیایی تهیه شده‌اند. جاذب‌های کلسیمی طبیعی عمدتاً از سنگ‌آهک، دولومیت^۱ و پوسته تخم حیوانات از قبیل تخم مرغ، شترمرغ و برخی میوه‌ها نظیر نارگیل به دست می‌آیند. استفاده از جاذب‌های طبیعی، به دلیل در دسترس بودن و امکان استفاده مجدد از آن‌ها آسان‌ترین و ارزان‌ترین راه برای به دست آوردن جاذب کلسیم اکسید جهت جذب دی‌اکسید کربن است. سان و همکارانش [۲۳] از گل آهک^۲ تولید شده در کارخانه کاغذ به عنوان جاذب حذف‌کننده دی‌اکسید کربن، پس از عملیات پیش شستشو استفاده کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که گل آهک شست‌وشو داده شده، ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن بالاتری در مقایسه با گل آهک دارد و ریزساختار آن در طول فرآیند کربناسیون افزایش یافته است.

به‌طور مشابه، لی و همکارانش [۱۹] نقش افزودنی پرمنگنات پتاسیم را با غلظت‌های مختلف از ۰/۵ تا ۰/۸٪ وزنی بر رفتار چرخه‌ای سنگ‌آهک بررسی کردند و مشاهده شد که سنگ‌آهک با ۰/۸ درصد وزنی دوپ شده با پرمنگنات پتاسیم در مقایسه با جاذب خام پایدارتر بود. علاوه بر این، حیدری و همکارانش [۲۰] جاذب‌های سنتز شده مبتنی بر کلسیم اکسید را پیشنهاد کردند که توسط اکسیدهای تک فلزی (زیرکونیوم، آلومینیم، سریم) و دوفلزی (آلومینیم/ سریم، زیرکونیوم/ سریم و آلومینیم/ زیرکونیوم) و سه فلزی (زیرکونیوم/ آلومینیم/ سریم) اصلاح شده‌اند. در بین جاذب‌های سنتز شده، ترکیب کلسیم/ زیرکونیوم/ آلومینیم/ سریم با درصد غیرفعال شدن برابر با ۱۷/۸ پس از ۵۰ چرخه، به‌عنوان امیدوارکننده‌ترین جاذب از نظر ظرفیت جذب معرفی شد. این عملکرد عالی را می‌توان به تشکیل اکسیدهای $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ و CaZrO_3 مقاوم در برابر حرارت نسبت داد که باعث کاهش تف جوشی در طول چرخه می‌شود. همچنین، استفاده از یک قالب قابل اشتعال مبتنی بر کربن اخیراً به‌عنوان یک روش اصلاح بهبود یافته برای فرآیندهای جذب دی‌اکسید کربن توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این راستا، موسوی و همکارانش [۲۱ و ۲۲] از نانولوله‌های کربنی چند جداره به‌عنوان یک قالب قابل اشتعال برای تقویت عملکرد حلقوی جاذب‌های تثبیت شده با دی اکسید زیرکونیوم در طول فرآیند جذب دی‌اکسید کربن استفاده کردند. مقدار ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی به جاذب کلسیم اکسید حاوی ۱۲/۸٪ وزنی دی اکسید

1. Dolomite
2. Lime Mud

تبریز جمع‌آوری شد. سنگ‌آهک یا سنگ‌آهک (با خلوص ۹۹/۵٪ کلسیم کربنات) نیز از معدن کوه سفید قم واقع در استان قم تهیه شد. از اسید استیک (با خلوص ۱۰۰-۹۹٪) تهیه‌شده از تولیدکننده مواد شیمیایی VWR به‌عنوان یک اصلاح‌کننده، استفاده شد. در تمامی مراحل آزمایش‌ها از آب مقطر استفاده شد.

روش‌های تهیه جاذب‌های پایه

در ابتدا پوسته‌های تخم‌مرغ با آب دیونیزه شسته شده و پس از جدا کردن بافت‌های داخلی و خشک کردن آن‌ها در دمای 60°C در آون، در هاون چینی خردشده و سپس با استفاده از آسیاب برقی، پودر پوسته تخم‌مرغ خام به‌دست آمد. برای دستیابی به توزیع یکنواختی از اندازه ذرات، پوسته تخم‌مرغ با استفاده از مش شماره ۳۲۰ غربال شدند تا ذراتی با قطر کوچک‌تر از $45\ \mu\text{m}$ به‌دست آیند. در مورد نمونه سنگ‌آهک، سنگ‌آهک تهیه‌شده از معدن قم، ابتدا به قطعات کوچک‌تر شکسته شد در مرحله بعد در هاون چینی خردشده و پس از استفاده از آسیاب برقی پودر به‌دست‌آمده با استفاده از آب دیونیزه سه بار شستشو داده شد تا آلودگی‌ها و نمک‌های موجود احتمالی از آن جدا شود و در نهایت پودر سنگ‌آهک در دمای 60°C در آون خشک شد و پس از عبور از مش شماره ۳۲۰، نمونه سنگ‌آهک خام با ذراتی به قطرهای کوچک‌تر از $45\ \mu\text{m}$ به‌دست آمد. در این نوشتار، نمونه پوسته تخم‌مرغ خام و سنگ‌آهک خام آماده‌شده به‌روش‌های فوق به‌ترتیب با Raw Egg-shell و Raw Limestone معرفی شده‌اند.

روش تهیه نمونه‌های اصلاح‌شده با اسید استیک

برای اصلاح جاذب‌ها، ۲۵۰ ml اسید استیک با غلظت حجمی ۱۰٪ به مقدار مشخصی از Raw Egg-shell و Raw Limestone اضافه شد.

پیزارو و همکارانش [۲۴] عملکرد جاذب کلسیم اکسیدی حاصل از سرباره فولاد به‌عنوان ماده دورریز را پس از اصلاح آن با اسید استیک در نظر گرفتند. با نتایج به‌دست‌آمده از این پژوهش، کارایی بالای جاذب از نظر کاهش زمان‌ماند در دمای 90°C در مقادیر بالای فشار جزئی دی‌اکسید کربن، تأیید شد. ما و همکارانش [۲۵] از سرباره کاربید^۱ به‌دست‌آمده از صنعت پلی‌وینیل کلراید را به‌عنوان ماده پایه برای سنتز جاذب دی‌اکسید کربن در حضور سیمان حاوی آلومینا و محصول جانبی بیودیزل استفاده کردند. آن‌ها عملکرد جاذب‌ها را در دمای بالا و غلظت دی‌اکسید کربن که نزدیک به عملیات صنعتی واقعی بود، بررسی کردند. براساس نتایج به‌دست‌آمده، در پایان چرخه سی‌ام، جاذب حاوی ۹۰٪ وزنی کلسیم اکسید بالاترین ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن را داشت که در حدود $0.27\ \text{gr/gr adsorbent}$ و $1/7$ برابر بیشتر از سرباره کاربید خام بود. در پژوهش حاضر، ابتدا ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن سنگ‌آهک به‌عنوان منبع معدنی و پوسته تخم‌مرغ به‌عنوان منبع طبیعی دورریز بررسی و مقایسه شده است. سپس اثر افزودن اسید استیک در غلظت حجمی مشخص بر روی عملکرد جاذب آن‌ها مطالعه شده است. برای بررسی بارگذاری موفقیت‌آمیز اسید استیک، ترکیب فاز، مورفولوژی سطح جاذب‌ها و ظرفیت جذب آن‌ها، از آنالیزهای طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه^۲ (FTIR)، پراش پرتو ایکس^۳ (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (SEM)، BET و TGA استفاده شده است.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده

ضایعات اولیه پوسته تخم‌مرغ (دارای آنالیز عنصری به‌صورت ۱۸/۶۷٪ کربن، ۳۸/۶۲٪ اکسیژن، ۱/۵۷٪ سدیم، ۱/۳۱٪ منیزیم، ۰/۴۱٪ آلومینیم، ۱/۳۴٪ سیلیسیم و ۳۸/۰۸٪ کلسیم) از رستوران‌های محلی

1. Carbide Slag

2. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

3. X-ray Diffraction

4. Scanning Electron Microscopy

در حالت خام و اصلاح‌شده با اسید، و نیز و پایداری آن‌ها از آنالایزر TG ۵۵۰۰ استفاده شد که شامل بیست چرخه کربناسیون/کلسیناسیون است. وزن نمونه بارگذاری شده در TGA حدود ۱۱ mg بود که در ابتدا تا دمای ۸۰۰ °C تحت نیتروژن خالص با نرخ حرارتی ۳۰۰ min/°C گرم شد و سپس برای اطمینان از تبدیل کامل به کلسیم اکسید به مدت ۵ min در شرایط هم‌دما نگهداری شد. سپس مرحله کربناسیون در دمای ۶۵۰ °C به مدت ۵ min در حضور ۱۵٪ دی‌اکسید کربن و ۸۵٪ نیتروژن انجام شد. پس از کربناسیون کامل، محیط گازی به نیتروژن تغییر یافت و دما مجدداً با نرخ ۳۰۰ min/°C به ۸۰۰ °C افزایش یافت و سپس به مدت ۵ min به صورت هم‌دما حفظ شد تا مرحله کلسیناسیون شروع شود. این چرخه‌ها ۲۰ بار برای همه نمونه‌ها تکرار شدند. عملکرد جاذب‌های تهیه‌شده از پوسته تخم‌مرغ، سنگ‌آهک و نمونه‌های اصلاح‌شده با اسید استیک با استفاده از نتایج جذب به دست‌آمده از TGA و با عنوان میزان تبدیل مؤثر کربناسیون^۱، در نمودارها نمایش داده شده‌اند. میزان تبدیل مؤثر کلسیم اکسید با رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۷]:

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

که در آن، $m(t)$ جرم جاذب در زمان t ، m جرم کل جاذب، ۵۶ و ۴۴ به ترتیب وزن‌های مولکولی کلسیم اکسید و دی‌اکسید کربن هستند. همچنین، مساحت ویژه با آنالیز BET با دستگاه TriStar II 3020 انجام شد.

نتایج و بحث

خصوصیات جاذب‌ها

تصاویر الکترونی روبشی پوسته تخم‌مرغ خام، سنگ‌آهک خام و همچنین نمونه‌های اسیدی شده آن‌ها، برای مطالعه مورفولوژی سطح در شکل ۳ نشان داده شده است.

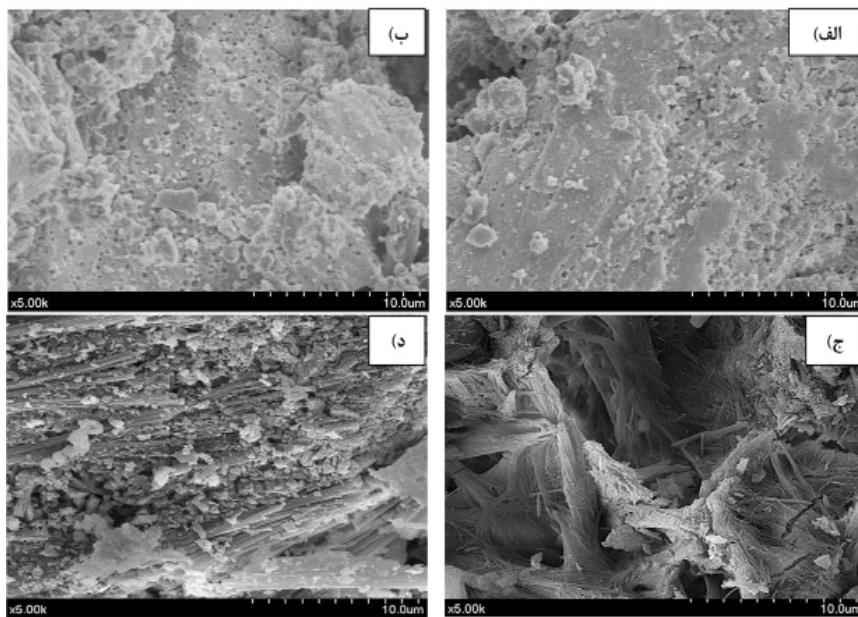
مخلوط‌های به دست‌آمده در دمای اتاق به مدت ۳۰ min و با سرعت ۵۰۰ rpm هم زده شدند. پس از اختلاط کامل ذرات و محلول اسیدی، ترکیب حاصل در آن با دمای ۱۲۰ °C خشک شدند. نمونه‌های پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با اسید استیک به ترتیب با Lime- و Eggshell-10%acide معرفتی شده‌اند.

مشخصه‌یابی جاذب‌ها

برای ارزیابی ساختار سطح و مورفولوژی جاذب‌های آماده‌شده از آنالیز SEM توسط دستگاه HITACHI S4800 استفاده شد که در آن تمام نمونه‌ها با یک‌لایه نازک طلا توسط دستگاه Sputter-coating Emitech K550 Telstar در ۳۰ mA به مدت ۳۰ s پوشش داده شدند. فاز کریستالی نمونه‌های آماده‌شده قبل از چرخه‌های کربناسیون/کلسیناسیون توسط XRD و با استفاده از پراش‌سنج Rigaku Miniflex در محدوده زاویه‌ای بین ۱۰° تا ۷۰° در ۴۰ kV و ۱۵ mA تعیین شد. با تجزیه و تحلیل نتایج XRD، اندازه کریستالی جاذب‌ها با استفاده از رابطه شرر به فرم زیر محاسبه شد [۲۶].

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

که در آن D میانگین اندازه بلورها (nm) است و K ضریب شکل بدون بعد با مقداری نزدیک به واحد است. ضریب شکل دارای مقدار معمولی حدود ۰/۹ است، اما با شکل واقعی کریستال تغییر می‌کند. λ طول موج پرتو ایکس است، β خطی است که در نصف شدت حداکثر برحسب رادیان گسترش می‌یابد و θ زاویه براگ برحسب درجه است. تجزیه و تحلیل FTIR بر روی جاذب‌های به دست‌آمده از پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با اسید استیک در غلظت ۱۰٪ حجمی برای بررسی وجود گروه‌های اسیدی بر روی سطح جاذب، با استفاده از دستگاه TENSOR 27 FTIR شرکت بروکر انجام شد. همچنین به منظور اندازه‌گیری ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن توسط پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک

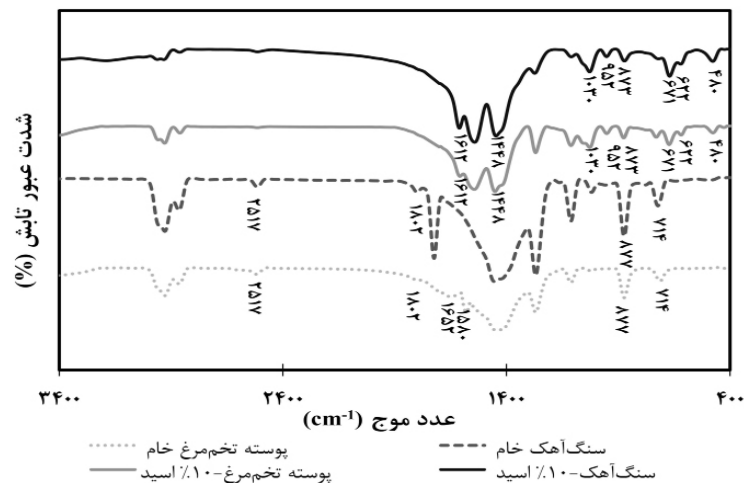


شکل ۳ تصاویر SEM نمونه های تهیه شده از الف) پوسته تخم مرغ خام (Raw Eggshell) ب) سنگ آهک خام (Raw Limestone) ج) پوسته تخم مرغ اصلاح شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک (Eggshell-10%acide) و د) سنگ آهک اصلاح شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک (Limestone-10%acide)

بتواند بر رفتارهای چرخه‌ای آن‌ها نیز تأثیر بگذارد، زیرا دی‌اکسید کربن از سطح ستون‌های متخلخل و فلوت مانند نسبت به یک‌لایه صلب راحت‌تر نفوذ می‌کند. طیف FTIR پوسته تخم مرغ خام، سنگ آهک خام و نمونه‌های اصلاح شده‌ی آن‌ها با اسید در شکل ۴ نشان داده شده است. این طیف‌ها تبدیل کلسیم کربنات به استات کلسیم در اثر اسیدی شدن را تأیید می‌نمایند. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، مهم‌ترین پیک در cm^{-1} ۱۵۸۰ ظاهر می‌شود که به مواد معدنی کربناته در ماتریس پوسته تخم مرغ و سنگ آهک خام نسبت داده می‌شود [۲۹]. دو پیک غالب دیگر که در cm^{-1} ۷۱۴ و cm^{-1} ۸۷۷ دیده می‌شوند، می‌توانند به ترتیب باحالت‌های تغییر شکل درون صفحه‌ای^۱ و برون صفحه‌ای^۲ مرتبط باشند که به‌طور کامل توسط بوسکا و رزینی [۳۰] توضیح داده شده‌اند. تمام پیک‌های دیگر تعیین شده را می‌توان به ساختار کلسیتی کلسیم کربنات که جزء اصلی پوسته تخم مرغ و سنگ آهک است نسبت داد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، مورفولوژی ساختاری نمونه‌های خام و دارای اسید استیک کاملاً متفاوت است. پوسته تخم مرغ و سنگ آهک خام که عمدتاً از کلسیم کربنات تشکیل شده‌اند دارای کریستال‌هایی با لبه‌های تیز هستند که تخلخل کمی دارند و سطح صاف آن‌ها مشخص است؛ اما افزودن اسید استیک به پوسته تخم مرغ و سنگ آهک، منجر به تولید بلورهای استات شیبه به ستون‌های فلوت مانند با سطوح ناهموار شده است [۲۸]. با مقایسه تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های حاوی اسید در پوسته تخم مرغ و سنگ آهک (شکل ۳ ج و د) مشخص است که نمونه سنگ آهک ساختارهای فلوت مانند بیشتری را در مقایسه با پوسته تخم مرغ دارا است که علت آن را می‌توان به محتوای کلسیمی بیشتر سنگ آهک در قیاس با پوسته تخم مرغ اشاره کرد که در آنالیز عنصری هم مشهود بود. همچنین براساس نتایج آنالیز BET، سطح ویژه سنگ آهک خام برابر با $8/6 \text{ m}^2/\text{g}$ است که با سطح ویژه متناظر با پوسته تخم مرغ خام که $6/1 \text{ m}^2/\text{g}$ است، قابل مقایسه است. انتظار می‌رود که این تفاوت در مورفولوژی جاذب‌ها

1. In-Plane
2. Out-Plane



شکل ۴ طیف FTIR پوسته تخم‌مرغ خام، سنگ‌آهک خام و پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک

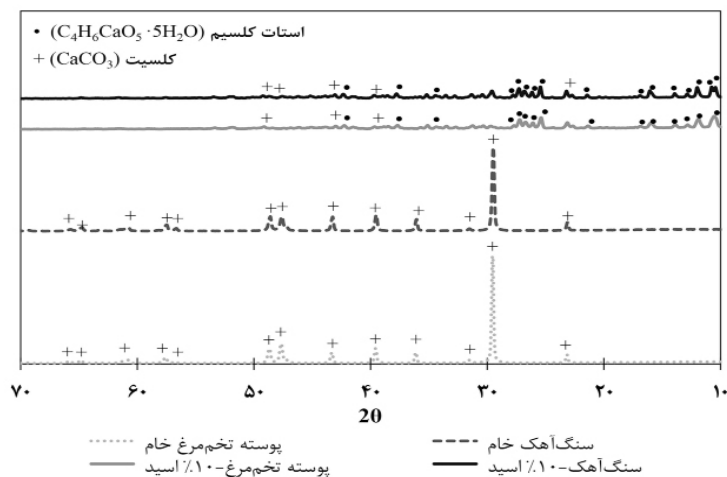
کلسیت است. از سوی دیگر، پراش پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با اسید عمدتاً مربوط به استات کلسیم با مقدار بسیار کمی کلسیم کربنات است. با مقایسه الگوهای XRD پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با اسید، تشکیل استات کلسیم کاملاً واضح به نظر می‌رسد. همچنین، براساس رابطه ۲، اندازه بلور کلسیم کربنات برای پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام به ترتیب برابر با ۴۲/۶ nm و ۴۳/۷ nm به دست می‌آید و به‌طور مشابه اندازه بلور استات کلسیم برای پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک حاوی ۱۰٪ حجمی اسید استیک، به ترتیب برابر با ۳۰/۹ nm و ۳۹/۲ nm محاسبه شد. با مقایسه اندازه کریستالی در پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک در حضور و غیاب اسید استیک می‌توان نتیجه گرفت که سنگ‌آهک دارای اندازه کریستالی بزرگ‌تری در مقایسه با پوسته تخم‌مرغ است که همین موضوع می‌تواند به بالاتر بودن میزان جذب سنگ‌آهک دلالت داشته باشد.

نتایج جذب دی‌اکسید کربن

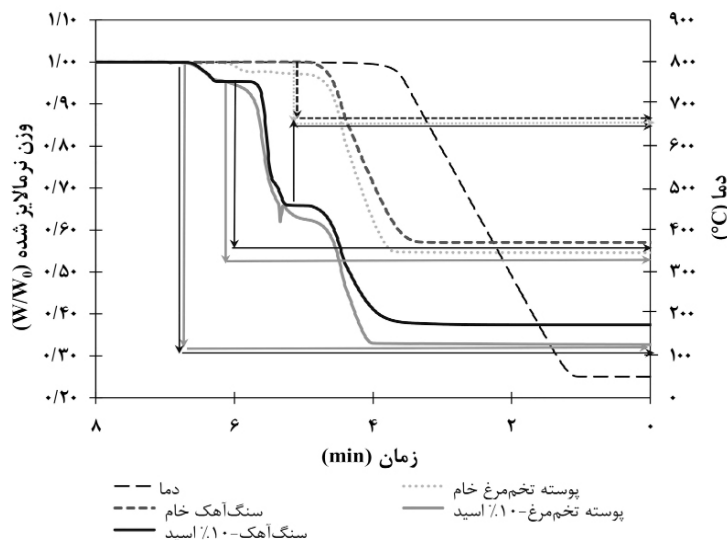
الگوی افت وزنی جاذب‌ها

شکل ۶ پروفایل کاهش وزن را در طول تجزیه حرارتی برای پوسته تخم‌مرغ خام، سنگ‌آهک خام و پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک نشان می‌دهد.

مطابق شکل، اصلاح پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک با اسید استیک منجر به تغییرات ظاهری در الگوی طیف FTIR می‌شود که پیک‌های قابل‌توجهی را در شدت‌های 1612 cm^{-1} و 1448 cm^{-1} نشان می‌دهند [۳۱]. پیک موجود در 671 cm^{-1} به کشش گروه عاملی COO- نسبت داده می‌شود درحالی‌که کشش مربوط به بخش C-C در استات در حدود 950 cm^{-1} یافت می‌شود [۳۲]. سیگنال غالب در 1030 cm^{-1} به تغییر شکل گروه آروماتیک C-H اختصاص داده می‌شود [۳۳]. همچنین، کشش گروه‌های CO- نیز در حدود 1600 cm^{-1} دیده می‌شود. درنهایت، پیک اصلی بعدی در 1448 cm^{-1} برای گروه‌های خمشی C-H یا ارتعاشات کششی آروماتیکی C=C- مرتبط است [۳۴]. استات کلسیم تجاری نیز دارای پیک‌های مشابهی می‌باشند که عمدتاً به آنیون استات مربوط می‌باشند [۳۵]. تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس برای مطالعه پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام و همچنین پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک مورد استفاده قرار گرفت و الگوهای مربوطه در شکل ۵ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های اصلی در پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام مربوط به کلسیم کربنات است که نشان‌دهنده ساختار کریستالی



شکل ۵ الگوهای XRD پوسته تخم‌مرغ خام، سنگ‌آهک خام، پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک



شکل ۶ پروفایل کاهش وزن پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام و نمونه‌های اصلاح‌شده‌ی آن‌ها با ۱۰٪ حجمی اسید استیک

می‌شود. در طی این تک مرحله، پوسته تخم‌مرغ خام حدود ۴۵٪ وزن اولیه خود را تا مقدار ۰/۵۴۷ w/w_0 و سنگ‌آهک خام نیز حدود ۴۲٪ وزن اولیه خود را تا مقدار ۰/۵۷۱ w/w_0 از دست می‌دهند که با میزان تبدیل تئوری کلسیم کربنات به کلسیم اکسید مطابقت خوبی دارد (۰/۵۶) [۳۶]. شایان‌ذکر است که کاهش وزن جزئی در ابتدای نمودار مربوط به پوسته تخم‌مرغ خام را می‌توان به جدا شدن جزئی ناخالصی‌ها از ساختار جاذب نسبت داد. درحالی‌که الگوی کاهش وزن برای استات کلسیم سه مرحله‌ای است.

برای انجام این آزمایش، هنگامی که نمونه‌ها در TGA قرار داده شدند، دما با نرخ $300 \text{ min}/^\circ\text{C}$ در حضور نیتروژن خالص و تحت فشار اتمسفر تا $800 \text{ }^\circ\text{C}$ افزایش یافت. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، پروفایل‌های کاهش وزن پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام و همچنین جاذب‌های اسیدی شده در طول افزایش دما تفاوت‌های مهمی دارند. با توجه به نتایج، کاهش وزن در پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام در یک مرحله اتفاق می‌افتد که مربوط به کلسیناسیون کلسیم کربنات است که در دمای $625 \text{ }^\circ\text{C}$ شروع شده و در دمای $800 \text{ }^\circ\text{C}$ تکمیل

بیست چرخه در شکل ۷ نشان داده شده است که در آن X_{eff} میزان تبدیل مؤثر است و با رابطه ۵ محاسبه می‌شود. مزیت استفاده از تبدیل مؤثر به جای تبدیل کلسیم اکسید که معمولاً در مراجع استفاده می‌شود، این است که X_{eff} وجود مواد بی‌اثر را نیز در نظر می‌گیرد. در حالی که تبدیل عادی کلسیم اکسید عبارت است از نسبت کلسیم اکسید تبدیل شده به وزن اولیه کلسیم اکسید [۳۷]. اگرچه X_{eff} همیشه کم‌تر از میزان تبدیل کلسیم اکسید است، اما به کار بردن آن از نظر عملیاتی بهتر است زیرا نقش حضور جامدات غیر واکنشی را نیز در نظر می‌گیرد؛ بنابراین، در این قسمت از تبدیل مؤثر برای پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام و جاذب‌های اصلاح شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک استفاده شده است. مرحله بعدی محاسبه تبدیل مؤثر باقی‌مانده (X_r) است که در واقع همان مقدار باقی‌مانده جاذب پس از تعداد بسیار زیادی چرخه است. X_r را می‌توان با برآزش رابطه زیر محاسبه کرد [۲۷]:

$$X_{effN} = X_r + \frac{X_{eff1}}{K(N-1) + \left(1 - \frac{X_r}{X_{eff1}}\right)^{-1}} \quad (5)$$

که در آن، N تعداد چرخه‌ها، K ثابت نرخ فرآیند غیرفعال‌سازی، X_{eff1} و X_{effN} به ترتیب تبدیل‌های مؤثر در چرخه اول و چرخه آخر می‌باشند. براساس شکل ۷ که در آن تبدیل مؤثر شاخصی از مقدار دی‌اکسید کربن جذب شده است، واضح است.

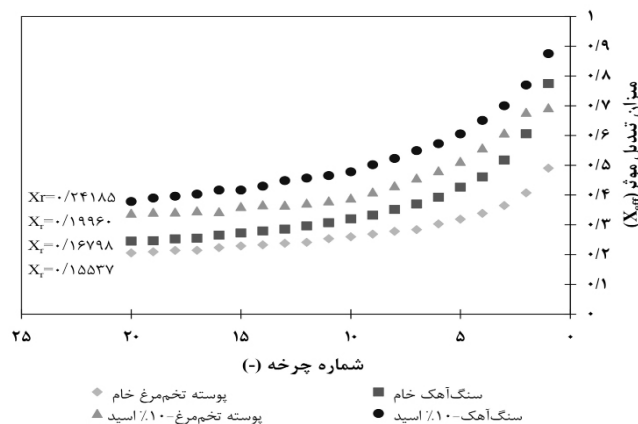
اولین تجزیه در حدود 100°C ظاهر می‌شود که می‌توان آن را به فرآیند آبگیری نسبت داد که طی آن آب ساختاری موجود از جاذب جدا می‌شود. از دست دادن آب در نهایت منجر به تشکیل استات کلسیم بی‌آب می‌شود. این پدیده در درصد وزنی ۰/۹۹ تا ۰/۹۵ رخ می‌دهد و تقریباً ۴٪ از کل جرم ازدست‌رفته را شامل می‌شود. کاهش وزن دوم که حدود ۳۰٪ از کل کاهش را به خود اختصاص می‌دهد در دمای 360°C و 300°C به ترتیب برای سنگ‌آهک خام و پوسته تخم‌مرغ خام با جرم نسبی تقریبی ۰/۶۵ رخ می‌دهد که در نتیجه آن استات ایجاد شده در مرحله قبل طبق واکنش (۴) تجزیه شده و به استون و کلسیم کربنات تبدیل می‌شود.



در نهایت با افزایش دما تا 800°C آخرین تجزیه حرارتی جاذب با $w/w_0 = 0/33$ و $w/w_0 = 0/38$ به ترتیب برای پوسته تخم‌مرغ دارای ۱۰٪ حجمی اسید استیک و سنگ‌آهک حاوی ۱۰٪ حجمی اسید استیک تکمیل می‌شود که مربوط به کلسینه شدن کلسیم کربنات و تبدیل آن به کلسیم اکسید براساس واکنش ۱ است.

ارزیابی چرخه‌های کلسیم در جذب دی‌اکسید کربن

داده‌های میران تبدیل مؤثر پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام و جاذب‌های اصلاح شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک در شرایط چرخه کلسیم در



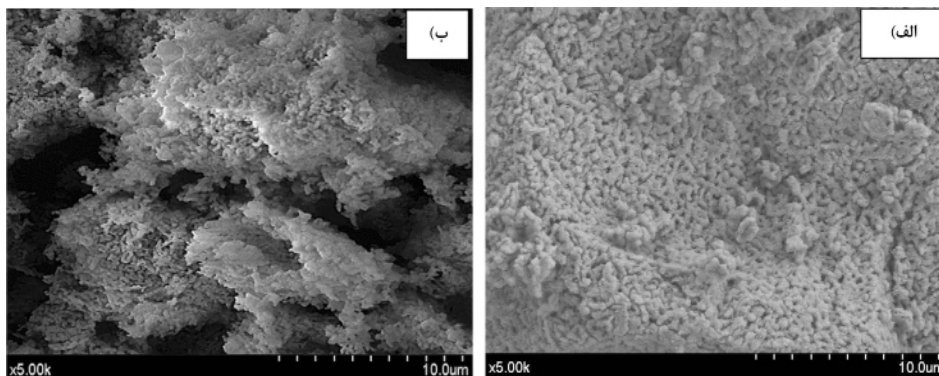
شکل ۷ میزان تبدیل مؤثر پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک خام و جاذب‌های حاوی ۱۰٪ حجمی اسید استیک. X_r با برآزش مطابق رابطه ۵ محاسبه می‌شود.

کنار کلسیم، کربن و اکسیژن است در مقایسه با خلوص بالای سنگ آهک می‌تواند بر عملکرد بهتر سنگ آهک در برابر پوسته تخم‌مرغ دلالت داشته باشد. علاوه بر این، براساس مراجع [۱۶ و ۳۹]، جاذب‌های به‌دست‌آمده از منابع طبیعی اعم از مواد معدنی و مواد تهیه‌شده از پسماندهای دورریز، از لحاظ کارایی و جذب متفاوت می‌باشند و مکان جغرافیایی، خواص ریزساختاری، ترکیب شیمیایی و نوع منبع طبیعی تأثیر بسزایی در میزان جذب جاذب‌های کلسیمی دارد.

ارزیابی خصوصیات جاذب‌ها پس از چرخه‌های متوالی

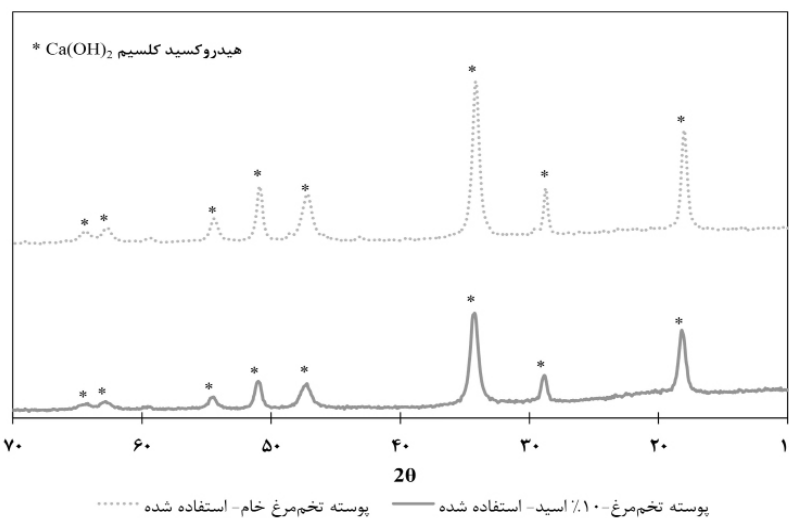
تغییرات ساختاری سطح جاذب‌های استفاده‌شده نیز پس از بیست چرخه متوالی کربناسیون/کلسیناسیون در طول فرآیند چرخه کلسیم توسط تصاویر SEM مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج برای پوسته تخم‌مرغ خام و جاذب اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک در شکل ۸ نشان داده شده است. حضور کلوخه‌های بزرگ‌تر و پدیده تف‌جوشی با مقایسه این تصاویر با تصاویر متناظر آن‌ها در شکل ۳ کاملاً مشهود است. همچنین مشخص است که پس از چرخه‌های متوالی، شکل فلوت مانند پوسته تخم‌مرغ اصلاح‌شده با اسید استیک از بین رفته و با سطوح صاف‌تر جایگزین می‌شود که می‌تواند به فروپاشی ذرات در اثر تف‌جوشی نسبت داده شود.

که تقریباً در تمام چرخه‌ها، کربناسیون کلسیم اکسید استاتی به‌دست‌آمده از پوسته تخم‌مرغ و سنگ آهک اصلاح‌شده با اسید استیک، بیشتر از مقدار آن برای پوسته تخم‌مرغ و سنگ آهک خام است که نشان‌دهنده کارایی و جذب بهتر جاذب‌های اصلاح‌شده است. علاوه بر این، روند نزولی تبدیل مؤثر برای همه نمونه‌ها آشکار و اجتناب‌ناپذیر است. دلیل اصلی کاهش میزان تبدیل را می‌توان به پدیده تف‌جوشی نسبت داد که در آن ذرات توسط پیوندهای شیمیایی به هم می‌چسبند و کلوخه تولید می‌کنند. سپس، در حضور نیروهای واندروالسی، کلوخه‌ها به هم می‌پیوندند و اگلومره‌ها را تشکیل می‌دهند [۳۸]. همه این پدیده‌های فرآیندی، سطح ویژه را کاهش می‌دهند و از این‌رو بر کربناسیون تأثیر می‌گذارند. هر چه سطح ویژه بالاتر باشد، عملکرد جذب کمتر تحت تأثیر تف‌جوشی قرار می‌گیرد. همچنین، براساس نتایج گزارش‌شده در شکل ۷، سنگ آهک در حضور و غیاب اسید استیک در مقایسه با پوسته تخم‌مرغ عملکرد بهتری داشته است که با نتایج گزارش‌شده در بخش SEM، مبنی بر تشکیل ساختارهای فلوت مانند بیشتر در سنگ آهک حاوی ۱۰٪ اسید استیک نسبت به پوسته تخم‌مرغ دارای ۱۰٪ اسید استیک همخوانی خوبی دارد. همچنین آنالیز عنصری پوسته تخم‌مرغ که نشان‌دهنده وجود سایر عناصر در



شکل ۸ تصاویر SEM از الف) پوسته تخم‌مرغ خام (Raw Eggshell) ب) پوسته تخم‌مرغ اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک (Eggshell-10%acide) بعد از بیست چرخه کربناسیون/کلسیناسیون

بیستم کربناسیون/کلسیناسیون برای پوسته تخم‌مرغ خام و اصلاح‌شده با اسید استیک نیز انجام شد. نتایج در شکل ۹ نشان داده شده است که براساس آن تمام کلسیم کربنات و گروه‌های اسیدی در پایان مرحله کلسیناسیون به کلسیم اکسید تبدیل می‌شوند. با این حال، به دلیل وجود رطوبت در جو آزمایشگاه، پیک‌های هیدروکسید کلسیم که نشان از تبدیل کلسیم اکسید در حضور رطوبت است، در الگوی XRD ظاهر شده‌اند.



شکل ۹ الگوهای XRD پوسته تخم‌مرغ خام و پوسته تخم‌مرغ اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک بعد از ۲۰ چرخه کربناسیون/کلسیناسیون

به‌عنوان یک پسماند دورریز و در دسترس همچنان جذابیت فراوانی در مقایسه با سایر جاذب‌های کلسیمی دارا است. بالاترین تبدیل مؤثر کربناسیون در پایان چرخه‌ی ۲۰ام کربناسیون/کلسیناسیون، برای پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک به ترتیب به میزان ۰/۳۳ و ۰/۳۸ به دست آمد که با مقادیر تبدیل مؤثر پوسته تخم‌مرغ خام و سنگ‌آهک خام که برابر با ۰/۲۰ و ۰/۲۴ بودند، قابل مقایسه می‌باشند. میزان تبدیل مؤثر باقی‌مانده برای سنگ‌آهک دارای ۱۰٪ حجمی اسید استیک در مقایسه با سنگ‌آهک خام به میزان ۰/۴۴ و نسبت به پوسته تخم‌مرغ دارای ۱۰٪ حجمی اسید استیک، حدود ۰/۲۲ بیشتر گزارش شد. این یافته‌ها با نتایج تصاویر SEM، مبنی بر حضور

با توجه به تفاوت‌های ساختاری جاذب‌ها قبل و بعد از فرآیند چرخه کلسیم، می‌توان ادعا کرد که این اثرات منفی می‌توانند دلیل اصلی کاهش ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن در چرخه‌های مختلف باشند، زیرا محل‌های فعال کلسیم اکسید برای واکنش با دی‌اکسید کربن به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابند. همه این نتایج مورفولوژیکی با داده‌های جذب به دست آمده از TGA سازگاری خوبی دارند. همچنین، الگوی XRD بعد از چرخه

نتیجه‌گیری

جاذب‌های پوسته تخم‌مرغ و سنگ‌آهک در هر دو حالت خام و اصلاح‌شده با ۱۰٪ حجمی اسید استیک به‌عنوان جاذب برای جذب دی‌اکسید کربن، در فرآیند چرخه کلسیم آماده شدند و در دستگاه TGA برای تعیین ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن مورد ارزیابی قرار گرفتند. سنگ‌آهک خام در مقایسه با پوسته تخم‌مرغ خام عملکرد بهتری از لحاظ جذب دی‌اکسید کربن داشت به طوری که میزان تبدیل سنگ‌آهک خام ۱/۲ برابر میزان تبدیل پوسته تخم‌مرغ خام به دست آمد. عملکرد بهتر سنگ‌آهک را می‌توان به خلوص بالا و همچنین اندازه کریستالی بزرگ‌تر آن در مقایسه با پوسته تخم‌مرغ نسبت داد. با این وجود، پوسته تخم‌مرغ

تأثیرگذار است، به نحوی که سنگ‌آهک با خلوص بالای ۹۹/۵٪ نسبت به پوسته تخم‌مرغ که دارای ناخالصی‌هایی همچون سدیم، منیزیم، آلومینیم، سیلیسیم است عملکرد بهتری داشت. بهبود عملکرد هر دو جاذب سنگ‌آهک و پوسته تخم‌مرغ در حضور اسید استیک از نظر کاربردهای عملی در فرآیند چرخه کلسیم بسیار جذاب است.

بیشتر ساختارهای فلوت مانند در نمونه سنگ‌آهک اصلاح‌شده با اسید استیک در مقایسه با پوسته تخم‌مرغ همخوانی داشت. تفاوت مشاهده‌شده در عملکرد دو نوع مختلف جاذب مبتنی بر کلسیم شامل سنگ‌آهک و پوسته تخم‌مرغ در هر دو حالت خام و اصلاح‌شده با اسید استیک نشان داد که ماهیت جاذب و منبع تأمین آن نیز در میزان جذب

مراجع

- [1]. Nobarzad, M. J., Tahmasebpour, M., Imani, M., Pevida, C., & Heris, S. Z. (2021). Improved CO₂ adsorption capacity and fluidization behavior of silica-coated amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9: 105786, doi.org/10.1016/j.jece.2021.105786.
- [2]. Oschatz, M., Antonietti, M. (2018). A search for selectivity to enable CO₂ capture with porous adsorbents, *Energy and Environmental Science*, 11: 57-70, doi: 10.1039/C7EE02110K.
- [3]. Erans, M., Manovic, V., & Anthony, E. J. (2016), Calcium looping sorbents for CO₂ capture, *Applied Energy* 180: 722-742, doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.074.
- [4]. Heidari, M., Tahmasebpour, M., Mousavi, S. B., & Pevida, C. (2021). CO₂ capture activity of a novel CaO adsorbent Stabilized with (ZrO₂+Al₂O₃+CeO₂)-Based Additive under mild and realistic calcium looping conditions, *Journal of CO₂ Utilization* 53, 101747, doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101747.
- [5]. Valverde, J. M., Jimenez, P. E. S., & Perez-Maqueda, L. A. (2014). High and stable CO₂ capture capacity of natural limestone at Ca-looping conditions by heat pretreatment and recarbonation synergy, *Fuel*, 123: 79-85, doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.045.
- [۶]. مالکی، ن.، مطهری، ک. (۱۳۹۸) عملکرد جذب دی اکسید کربن در محلول پی زیلیلن دی آمین: اندازه‌گیری آزمایشگاهی و مدل‌سازی با استفاده از تئوری پاسخ سطح، پژوهش نفت، ۲۹(۱۰۴): ۱۴۵-۱۳۵.
- [7]. Nobarzad, M. J., Tahmasebpour, M., Heidari, M., & Pevida, C. (2022). Theoretical and experimental study on the fluidity performance of hard-to-fluidize carbon nanotubes-based CO₂ capture sorbents, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 1-16.
- [8]. Nie, L., Mu, Y., Jin, J., Chen, J., & Mi, J. (2018). Recent developments and consideration issues in solid adsorbents for CO₂ capture from flue gas, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, 2303-2317, doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.012.
- [9]. Troya, J. J. A., Jimenez, P. E. S., Perejón, A., Valverde, J. M., Chacartegui, R., Maqueda, L. A. P. (2020). Calcium-looping performance of biomineralized CaCO₃ for CO₂ Capture and Thermochemical Energy Storage, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59: 12924-12933, doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05997.
- [10]. Ives, M., Mundy, R. C., Fennell, P. S., Davidson, J. F., Dennis, J. S., & Hayhurst, A. N. (2008). Comparison of different natural sorbents for removing CO₂ from combustion gases, as studied in a bench-scale fluidized bed, *Energy Fuels*, 22: 3852-3857, doi.org/10.1021/ef800417v.
- [11]. Azimi, B., Tahmasebpour, M., Jimenez, P. E. S., Perejon, A., & Valverde, J. M. (2019). Multicycle CO₂ capture activity and fluidizability of Al-based synthesized CaO sorbents, *Chemical engineering journal*, 358: 679-690, doi.org/10.1016/j.ccej.2018.10.061.
- [12]. Zhang, Y., Liu, W., Yang, X., Sun, J., Hu, Y., & Xu, M. (2016). Incorporation of CaO in inert solid matrix by spray drying sol mixture of precursors, *RSC Advances* 6: 57658-57666, doi.org/10.1039/C6RA10958F.
- [13]. Grasa, G., Murillo, R., Alonso, M., & Abanades, J. C. (2009). Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction, *AIChE* 55, 1246-55, doi.org/10.1002/aic.11746.
- [14]. Imani, M., Tahmasebpour, M., Jiménez, P. E. S., Valverde, J. M., & Moreno, V. (2022). A novel, green, cost-effective and fluidizable SiO₂-decorated calcium-based adsorbent recovered from eggshell waste for the CO₂ capture process, *Separation and Purification Technology*, 35, 122523, doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122523.
- [15]. Hughes, R. W., Lu, D., Anthony, E. J., & Wu, Y. (2004). Improved long-term conversion of limestone-derived sorbents for in situ capture of CO₂ in a fluidized bed combustor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 5529-5539, doi.org/10.1021/ie034260b.
- [16]. Manovic, V., Anthony, E. J. (2008). Thermal activation of CaO-Based Sorbent and Self-Reactivation during CO₂ Capture Looping Cycles, *Environmental Science and Technology*, 42: 4170-4174, doi.org/10.1021/es800152s.

- [17]. Stendardo, S., Foscolo, P. U. (2009). Carbon dioxide capture with dolomite: a model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent, *Chemical Engineering Science*, 64, 2343–2352, doi.org/10.1016/j.ces.2009.02.009.
- [18]. Koirala, R., Reddy, G., Lee, J. Y., & Smirniotis, P. G. (2014). Influence of foreign metal dopants on the durability and performance of Zr/Ca sorbents during high temperature CO₂ Capture, *Separation Science Technology*, 49: 47–54, doi.org/10.1080/01496395.2013.836672.
- [19]. Li, Y., Zhao, C., Chen, H., Duan, L., Chen, X. (2010). Cyclic CO₂ capture Behavior of KMnO₄-Doped CaO-Based Sorbent, *Fuel*, 89: 642-649, doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.041.
- [20]. Heidari, M., Tahmasebpour, M., Antzaras, A., & Lemonidou, A. A. (2020). CO₂ capture and fluidity performance of CaO-based sorbents: effect of Zr, Al and Ce additives in tri-, bi- and mono-metallic configurations, *Process Safety and Environmental Protection* 144: 349-365, doi.org/10.1016/j.psep.2020.07.041.
- [21]. Heidari, M., Mousavi, S. B., Rahmani, F., Clough, P. T., & Ozmen, S. (2022). The novel carbon nanotube-assisted development of highly porous CaZrO₃-CaO xerogel with boosted sorption activity towards high-temperature cyclic CO₂ capture, *Energy conversion and management*, 274: 116461, doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116461.
- [22]. Mousavi, S. B., Heidari, M., Rahmani, F., Sene, R. A., Clough, P. T., & Ozmen, S. (2023). Highly robust ZrO₂-stabilized CaO nanoadsorbent prepared via a facile one-pot MWCNT-template method for CO₂ capture under realistic calcium looping conditions, *Journal of cleaner production*, 384: 135579. doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135579.
- [23]. Sun, R., Xiao, R., & Ye, J. (2020). Kinetic analysis about the CO₂ Capture Capacity of Lime Mud from Paper Mill in Calcium Looping Process, *Energy Science Engineering*, 8: 4014-4024, doi.org/10.1002/ese3.792.
- [24]. Miranda-Pizarro, J., Perejón, A., Valverde, J. M., Sánchez-Jiménez, P. E., & Pérez-Maqueda, L. A. (2016) On the Use of Steel Slag for CO₂ Capture at Realistic Calcium Looping Conditions, *RSC Advances* 6: 37656–37663, doi: 10.1039/C6RA03210A.
- [25]. Ma, X., Li, Y., Chi, C., Zhang, W., Shi, J., & Duan, L. (2017). CO₂ capture performance of mesoporous synthetic sorbent fabricated using carbide slag under realistic calcium looping conditions, *Energy and Fuels*, 31: 7299–7308, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00676.
- [26]. Sun, Z., Xu, C., Chen, S., & Xiang, W. (2016). Xiang, improvements of CaO-based sorbents for Cyclic CO₂ capture using a wet mixing process, *Chemical Engineering Journal*, 286: 320–328, doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.051.
- [27]. mani, M., Tahmasebpour, M., Sánchez-Jiménez, P. E., Valverde, J. M., & Moreno, V. (2022). Moreno, Improvement in cyclic CO₂ capture performance and fluidization behavior of eggshell-derived CaCO₃ particles modified with acetic acid used in calcium looping process, *CO₂ Utilization* 65: 102207, doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102207.
- [28]. Jiménez, P. E. S., Perejón, A., Guerrero, M. B., Valverde, J. M., Ortiz, C., & Maqueda, L. A. P. (2019). Maqueda, high-performance and low-cost macroporous calcium oxide based materials for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants, *Applied Energy*, 235: 543-552, doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.131.
- [29]. J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 1st edition, New York, McGraw-Hill, 1987, 1-1291, ISBN 0-07-016384-7.
- [30]. Busca, G., & Resini, C. (2006). Vibrational spectroscopy for the analyses of geological and inorganic materials, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 10954–11008, doi.org/10.1002/9780470027318.a5612m.
- [31]. Carvalho, J., Araújo, J., & Castro, F. (2011). Alternative low-cost adsorbent for water and wastewater decontamination derived from eggshell waste: an overview, *Waste Biomass Valor* 2: 157–167.
- [32]. Nobre, L. C., Santos, S., Palavra, A. M., Calvete, M. J., de Castro, C. A. N., Nobre, B. P. (2020). Nobre, Supercritical Antisolvent Precipitation of Calcium Acetate From eggshells, *Supercritical Fluids*, 163: 104862, doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104862.
- [33]. Aracri, E., Blanco, C. D., & Tzanov, T. (2014). An enzymatic approach to develop a lignin-based adhesive for wool floor coverings, *Electronic Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry* 16: 2597-2603.
- [34]. *Electronic Supplementary Material (ESI) for RSC Advances* 2016.
- [35]. Musumeci, A. W., Frost, R. L., & Waclawik, E. R. (2007). A spectroscopic study of the mineral pectite (calcium acetate), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(3-4): 649-661, doi.org/10.1016/j.saa.2006.07.045.
- [36]. Silaban, A., Narcida, M., & Harrison, D. P. (1992). Calcium acetate as a sorbent precursor for the removal of carbon dioxide from gas streams at high temperature, *Resources, Conservation and Recycling* 1: 139-153, doi.org/10.1016/0921-3449(92)90012-Q.
- [37]. Sattari, F., Tahmasebpour, M., Valverde, J. M., Ortiz, C., & Mohammadpourfard, M. (2021). Modelling of a fluidized bed carbonator reactor for post-combustion CO₂ capture considering bed hydrodynamics and sorbent

characteristics, Chemical Engineering Journal 406: 126762, doi.org/10.1016/j.ccej.2020.126762.

[38]. Imani, M., Tahmasebpoor, M., Sánchez-Jiménez, P. E., Valverde, J. M., Moreno, V. (2022). Fluidization of nanoparticles: the effect of surface characteristics, The 14th International Conference On Fluidization From fundamentals To Products, doi.org/10.1016/j.ccej.2020.126762.

[39]. Coppola, A., Salatino, P., Montagnaro, F. (2013). Fluidized bed calcium looping cycles for CO₂ capture under oxy-firing calcination conditions: Part 2. Assessment of dolomite vs. limestone, Chemical Engineering Journal 231: 544-549, doi.org/10.1016/j.ccej.2013.07.112.



Comparing the Performance of Calcium-based Adsorbents Prepared from Limestone and Eggshell Resources in CO₂ Capture Calcium Looping Process and Improving their Efficiency

Mehri Imani¹, Maryam Tahmasebpour^{1*} and Pedro Enrique Sánchez-Jiménez²

¹ Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Iran

² Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, C. S. I. C.-Universidad de Sevilla, C. Américo Vespucio , Sevilla, Spain

tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.4921.3199

Received: September/21/2022

Accepted: February/08/2023

Introduction

Water vapor, carbon dioxide, methane, di-nitrogen monoxide and ozone are the main causes of the greenhouse phenomenon, so that the increase in carbon dioxide has led to a 67% raise in temperature from 1750 to 2015 [1]. Therefore, finding new methods to reduce the amount of carbon dioxide produced has been of great interest to researchers in recent years. The method of surface adsorption in which carbon dioxide gas is adsorbed by using a solid adsorbent on the surface of the adsorbent is a very efficient method due to less energy consumption, low cost, simple equipment and available raw materials [2]. The best chemical adsorbents include metal oxides such as calcium oxide, magnesium, iron, titanium, etc. Calcium oxide is one of the best chemical solid adsorbents due to its high porosity, high adsorption capacity and activity, and fast carbonation/calcination kinetics [3]. Calcium-based adsorbents obtained from mineral and biological sources, such as limestone and eggshell, not only have a very low supply cost, but also maintain their high adsorption capacity in operational conditions and at the high temperatures required in power plants [4]. The calcium looping process is one of the most desirable carbon dioxide adsorption technologies during which, calcium carbonate and calcium oxide are reversibly converted into each other in a fluid bed reactor or in

a thermogravimetric analysis (TGA), so that carbon dioxide from the exhaust gases of power plants should be separated. One of the main disadvantages of the calcium cycling process is the reduction of the adsorbent activity (thermal stability) with the increase in the number of cycles due to the increase in sintering, which is inevitable in the presence of high temperature of cyclic operation [5]. In this research, the effect of adding acetic acid in a specific volumetric concentration on the adsorption capacity of limestone and eggshell has been investigated and compared. To confirm the successful loading of acetic acid, the phase composition, morphology and adsorption capacity, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), BET and TGA have been used.

Material and Methods

Eggshell waste was collected from local restaurants in Tabriz. Limestone was also obtained from Qom mine located in Qom province. Acetic acid was used as a modifier and distilled water was used in all stages of the experiments. After washing the eggshell and limestone particles with deionized water, removing the internal tissues of the eggshell and drying the both types of particles at 60 °C in the oven, the particles of both calcium adsorbents were crushed in a mortar and

after using the mill, the raw eggshell and raw limestone was obtained. To achieve a uniform distribution of particle size, the obtained powders were sieved using mesh number 320 in order to obtain particles with a diameter smaller than 45 μm . To modify the adsorbents with acetic acid, 250 ml of acetic acid with a volume concentration of 10% was added to a certain amount of raw eggshell and raw limestone. After complete mixing, the resulting mixture was dried in an oven at 120 $^{\circ}\text{C}$.

Results and Discussion

Scanning electron images of raw eggshell, raw limestone and also their acidified samples, to study any change in surface morphology, are shown in Figure 1. As can be seen, the structural morphology of raw and acetic acid samples is completely different. Eggshell and raw limestone, which are mainly composed of calcium carbonate, have sharp-edged crystals that have little porosity and a smooth surface. However, the addition of acetic acid to eggshell and

limestone resulted in the production of acetate crystals resembling flute-like columns with rough surfaces. By comparing the SEM images of samples containing acid in eggshell and limestone (Figure 1 c and d), it is clear that the limestone sample has more flute-like structures compared to eggshell, which can be attributed to the higher calcium content of lime. Aston pointed out in the analogy with eggshells.

TIR spectra of raw eggshell, raw limestone and their modified samples with acid are shown in Figure 2. These spectra confirm the conversion of calcium carbonate to calcium acetate due to acidification. X-ray diffraction analysis was used to study eggshell and raw limestone as well as eggshell and limestone modified with 10% of acetic acid, and the corresponding patterns are presented in Figure 3. As can be seen, the main peaks in eggshell and raw limestone are related to calcium carbonate, which indicates the crystalline structure of calcite. On the other hand, the diffraction of eggshell and acid-modified limestone is mainly calcium acetate with very little calcium carbonate.

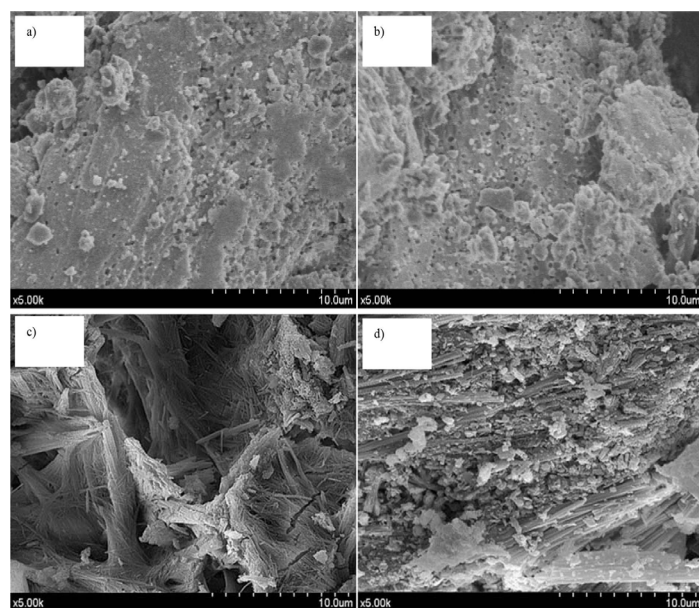


Fig.1 SEM images of a) Raw Eggshell b) Raw Limestone, c) Eggshell-10%acide and d) Limestone-10%acide.

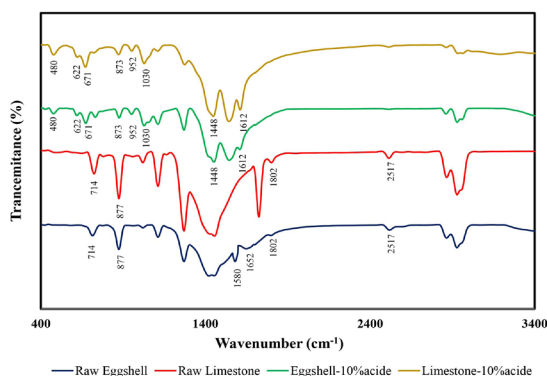


Fig.1 SEM images of a) Raw Eggshell b) Raw Limestone, c) Eggshell-10%acide and d) Limestone-10%acide.

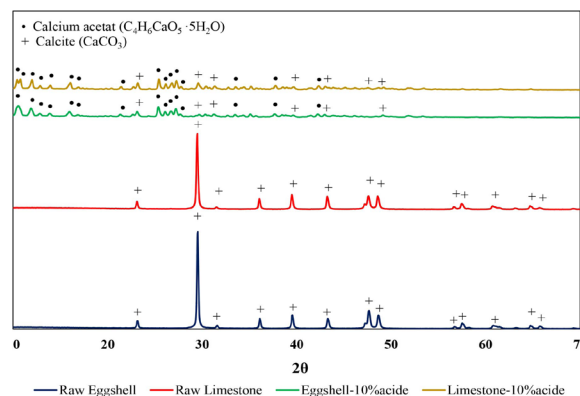


Fig. 2 FTIR spectra of raw eggshell, raw limestone, eggshell and limestone modified with 10% v/v acetic acid.

The effective transformation data of raw eggshell and limestone and adsorbents modified with 10% by volume of acetic acid under calcium cycle conditions in twenty cycles are shown in Figure 4. In almost all cycles, the carbonation of calcium acetate oxide obtained from eggshell and limestone modified with acetic acid is higher than that for raw eggshell and limestone, which indicates the better performance and adsorption of the modified adsorbents. Moreover, the downward trend of effective conversion is obvious and inevitable for all samples. The main reason for the decrease in the conversion rate can be attributed to the sintering phenomenon. Limestone has performed better in the presence and absence of acetic acid compared to eggshell, which is consistent with the results reported in the SEM section, that more flute-like structures are formed in limestone containing 10% acetic acid than in eggshell containing 10% acetic acid. It is good. Also, the elemental analysis of eggshell, which shows the presence of other elements besides calcium, carbon and oxygen, compared to the high purity of limestone, can indicate the better performance of limestone against eggshell.

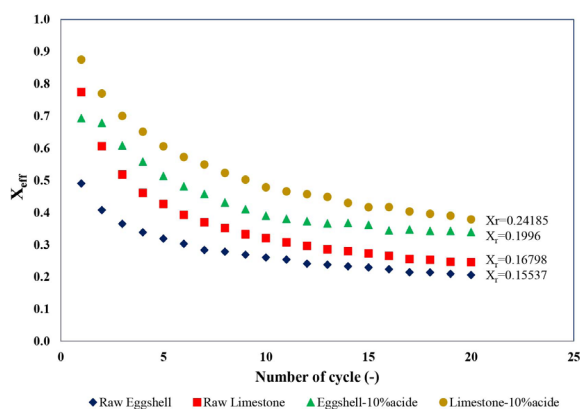


Fig. 4. The effective conversion of raw eggshell, raw limestone and adsorbents containing 10% v/v of acetic acid.

Conclusions

Compared to raw eggshell, raw limestone had a better performance in terms of carbon dioxide adsorption, so that the conversion of raw limestone was 1.2

times of the conversion for raw eggshell. The better performance of limestone can be attributed to its higher purity compared to eggshell. However, eggshell as a disposable and available waste still has a lot of appeal compared to other calcium adsorbents. The highest effective conversion of carbonation at the end of the 20th cycle of carbonation/calcination was obtained for eggshell and limestone modified with 10% v/v acetic acid 0.33 and 0.38, respectively, which was comparable to the effective conversion of raw eggshell and raw limestone which were 0.20 and 0.24. The effective residual conversion rate for limestone containing 10% by volume of acetic acid was 44% higher than that reported for raw limestone and about 22% more than eggshell containing 10% v/v acetic acid.

References

1. M. Erans, V. Manovic, E. J. Anthony, Calcium looping sorbents for CO₂ capture, *Applied Energy* 180, 2016, 722-742. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.074>.
2. J.M. Valverde, P.E.S. Jimenez, L.A. Perez-Maqueda, High and stable CO₂ capture capacity of natural limestone at Ca-looping conditions by heat pretreatment and recarbonation synergy, *Fuel* 123, 2014, 79-85. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.045>.
3. L. Nie, Y. Mu, J. Jin, J. Chen, J. Mi, Recent Developments and Consideration Issues in Solid Adsorbents for CO₂ Capture from Flue Gas, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, 2018, 2303-2317. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.012>.
4. J. J. A. Troya, P. E. S. Jimenez, A. Perejón, J. M. Valverde, R. Chacartegui, L. A. P. Maqueda, Calcium-Looping Performance of Biomineralized CaCO₃ for CO₂ Capture and Thermochemical Energy Storage, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59, 2020 12924-12933. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05997>.
5. G. Grasa, R. Murillo, M. Alonso, J. C. Abanades, Application of the Random Pore Model to the Carbonation Cyclic Reaction, *AIChE* 55, 2009, 1246-55. <https://doi.org/10.1002/aic.11746>.