



مدل سازی سینتیکی جذب دی اکسید کربن در فرایند چرخه کلسیم در حضور گاز دی اکسید سولفور بر پایه مدل های حفرات تصادفی و شبه فراکتال

حمیدرضا رمضان بهتاش، مریم طهماسب پور*، محمدرضا تیزفهم

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

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۱۵
بازنگری: ۱۴۰۲/۰۲/۲۶
پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۲۵
ارائه آنلاین: ۱۴۰۲/۰۴/۰۹

کلمات کلیدی:

جذب دی اکسید کربن
کربناسیون
سولفات شدن
مدل حفرات تصادفی
مدل شبه فراکتال

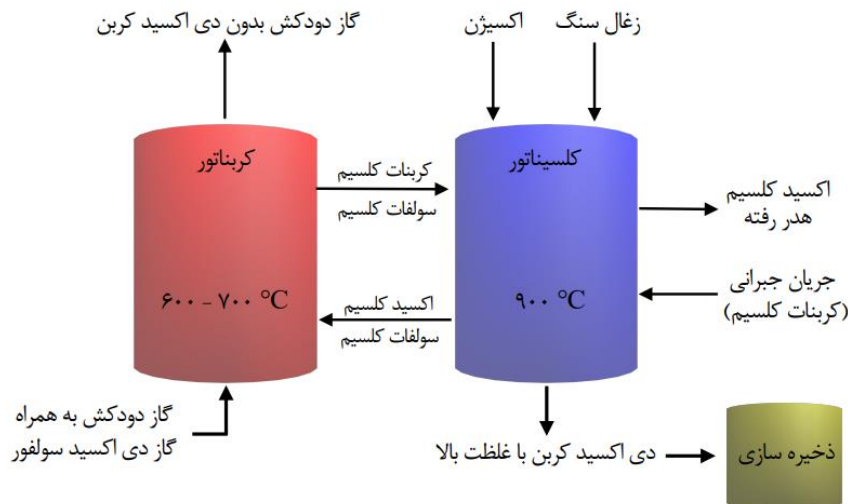
خلاصه: دی اکسید کربن از مهم ترین گازهای گلخانه ای بوده و جذب آن در فرایند چرخه کلسیم، از امیدوار کننده ترین فناوری ها برای کاهش اثرات منفی آن بر روی تغییرات اقلیمی می باشد. باتوجه به این که این فرایند در دماهایی بالاتر از 700°C انجام می گیرد، امکان مطالعه بر روی سینتیک واکنش های صورت گرفته در آن در مقیاس های صنعتی و در شرایط واقعی مهیا نمی باشد، از همین رو در این تحقیق، از دو مدل سینتیکی حفرات تصادفی و شبه فراکتال جهت مدل سازی داده های آزمایشگاهی واکنش کربناسیون و سولفات شدن استفاده شد. نتایج نشان داد که به دلیل اهمیت مرحله نفوذ در لایه محصول، اختلاف بین داده های تجربی و نتایج حاصل از مدل حفرات تصادفی با گذشت زمان، افزایش پیدا کرده و در غلظت های بالای گاز دی اکسید سولفور ورودی، این اختلاف بیشتر نیز شد. در مقابل، مدل شبه فراکتال با متغیر در نظر گرفتن ثابت نفوذ در طول زمان واکنش، نتایج به دست آمده را با دقت بهتری ارائه داد. از مدل شبه فراکتال جهت پیش بینی درصد تبدیل کربناسیون و سولفات شدن در چرخه های ۵، ۱۵ و 30°C استفاده شد که درصدهای تبدیل برای کربناسیون به ترتیب ۶۰، ۳۷ و ۲۷ درصد و برای سولفات شدن به ترتیب ۳/۱، ۱/۶ و ۱/۱ درصد بدست آمد. به علاوه، به دلیل کاهش ظرفیت جذب جاذب، درصد تبدیل در طول چرخه های متوالی کاهش یافته است.

۱- مقدمه

دیگر بکار برده می شود، انواع مختلفی از فناوری های جذب و ذخیره سازی کربن شامل جذب پس از احتراق، پیش از احتراق و روش احتراق با اکسیژن خالص وجود دارند که از این میان، روش پس از احتراق به دلیل مزایای عمده ای از قبیل هزینه عملیاتی پایین، عدم نیاز به تجهیزات پیشرفته، در دسترس بودن مواد جاذب، مصرف انرژی پایین تر و همچنین میزان خوردگی کم نسبت به دیگر فرایندها، بیشتر مورد توجه صنایع قرار گرفته است [۵، ۶]. فرایند چرخه کلسیم که بر پایه واکنش برگشت پذیر کربناسیون-کلسیناسیون بین اکسید کلسیم و کربنات کلسیم می باشد، به عنوان یک تکنولوژی نسل دوم فرایند جذب CO_2 پدیدار شده است [۷]. این فرایند عمدتاً شامل دو راکتور بستریال گردشی به هم پیوسته، شامل کربناتور و احیاکننده یا همان کلسیناتور می باشد. در کربناتور، CO_2 موجود در جریان سوخت گازی خارج شده از بویلر، با جریان جامدی از CaO پیوسته واکنش می دهد تا CaCO_3 تشکیل شود. سپس، کربنات کلسیم تشکیل شده وارد کلسیناتور می شود. در کلسیناتور، سوخت دوم به همراه اکسیژن خالص برای تامین گرمای مورد نیاز سوزانده شده تا CaCO_3 تشکیل شده در کربناتور را

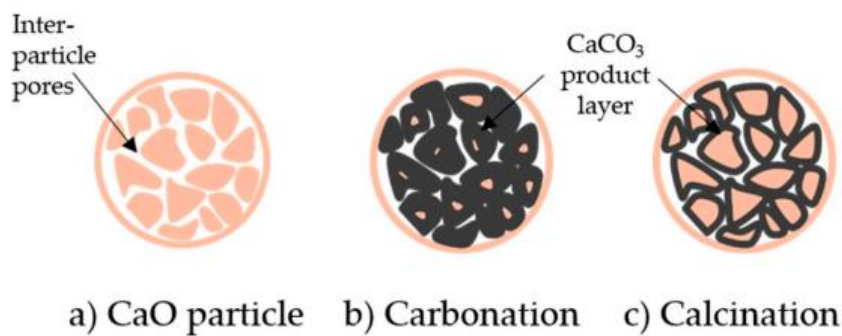
مشکلات زیست محیطی در طی سال های اخیر به دلیل استفاده از زغال سنگ و انتشار اکسیدهای سولفور و نیتروژن به طور فزاینده ای برجسته شده اند. اما امروزه توجه مطالعات بر روی گرم شدن کره زمین و تغییرات آب و هوایی ناشی از گازهای گلخانه ای و متعاقباً بر انتشار دی اکسید کربن که به طور فزاینده ای در حال افزایش است، معطوف شده است. انتشار بیش از حد گاز CO_2 از کارخانجات، نیروگاه ها و دیگر صنایع، نقش عمده ای در افزایش دمای کره زمین و تغییرات آب و هوایی ایفا می کند. از این رو، بررسی فرایندهایی که در جهت کنترل، کاهش و یا حذف CO_2 به کار می روند، از اهمیت ویژه ای برای کاهش گرمایش جهانی برخوردار هستند. فرایند جذب و ذخیره سازی کربن به عنوان یک گزینه مناسب برای کاهش انتشارات CO_2 از منابع تولیدکننده بزرگی همچون نیروگاه های احتراقی به شمار می رود [۱-۴]. این فناوری شامل جذب CO_2 موجود در یک جریان و به منظور حمل و نقل و نگهداری آن در مکانی امن برای استفاده در مصارف

* نویسنده عهده دار مکاتبات: tahmasebpour@tabrizu.ac.ir



شکل ۱. طرح فرایند چرخه کلسیم

Fig. 1. Scheme of the calcium looping process

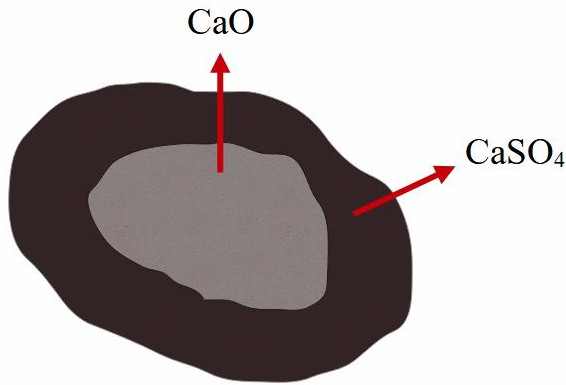


شکل ۲. نمایی از واکنش کربناسیون-کلسیناسیون برای ذره CaO در یک چرخه [۱۲]

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

و پس از انجام واکنش با آن، کربنات کلسیم تولید می‌شود. از آنجایی که سرعت واکنش در لحظات اولیه زیاد است، در مدت زمان کوتاهی، درصد تبدیل بالایی از کربنات کلسیم حاصل می‌شود. با انجام واکنش کربناسیون و رسیدن ضخامت لایه تشکیل شده CaCO_3 بر روی CaO به یک ضخامت بحرانی، مرحله کنترل‌کننده شیمیایی به مرحله کنترل‌کننده نفوذ تبدیل می‌شود [۱۰]. در این حالت CO_2 از طریق نفوذ در لایه CaCO_3 موجب کاهش نرخ واکنش و درصد تبدیل می‌شود. تحقیقات مختلفی جهت محاسبه میزان ضخامت لایه بحرانی صورت گرفته و نتیجه‌گیری شده است که ضخامت لایه بحرانی در حدود ۲۰۰-۵۰ نانومتر است [۱۱]. شکل ۲ نمایی از واکنش کربناسیون - کلسیناسیون برای ذره CaO در یک چرخه را نمایش می‌دهد.

کلسینه کرده و آن را به CaO (که به کربناتور بازمی‌گردد) تجزیه کند. در نهایت CO_2 باقی‌مانده با غلظت بالا، جهت خالص‌سازی نهایی، فشرده‌شده و به واحد ذخیره‌سازی انتقال داده می‌شود [۸]. در شرایط عملیاتی فرایند کربناسیون و در راکتور کربناتور، CO_2 در دمایی حدود 650°C جذب می‌شود و در فرایند کلسیناسیون و در راکتور کلسیناتور، در دمایی بالاتر از 750°C دفع می‌شود. با این حال، محدودیت‌های ترمودینامیکی ملزم می‌کنند که فرایند کلسیناسیون بایستی در دمایی بالاتر از 900°C انجام شود [۹]. شکل ۱ به صورت خلاصه سیستم چرخه کلسیم را نشان می‌دهد. واکنش کربناسیون شامل دو مرحله کنترل‌کننده شیمیایی (سینتیک سریع) و مرحله کنترل‌کننده نفوذ (سینتیک کند) است. در لحظات ابتدایی واکنش، گاز دی‌اکسیدکربن بر روی سطح آزاد اکسید کلسیم قرار گرفته



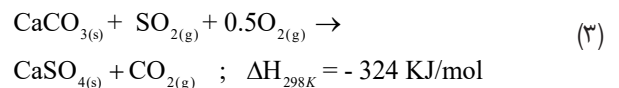
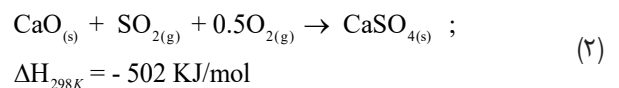
شکل ۳. الگوی معمول سولفاته شدن برای ذره CaO

Fig. 3. Typical sulfation pattern for CaO particle

بر پایه CaO از طریق فرایند سولفاته شدن واکنش می‌دهد و جاذب‌های سولفاته شده نمی‌توانند در کلسیناتور بازیابی شوند، زیرا برای این امر به دماهایی بالاتر از ۹۰۰ °C نیاز است. همین موضوع موجب از بین رفتن فعالیت جاذب در چرخه‌های بعدی جذب و دفع می‌شود [۱، ۱۶]. شکل ۳، الگوی معمول فرایند سولفاته شدن را نشان می‌دهد. در این حالت گاز SO₂ با CaO واکنش داده و لایه‌ای از CaSO₄ بر روی جاذب تشکیل می‌شود. این لایه باعث انسداد منافذ شده و از نفوذ CO₂ به قسمت واکنش نداده جاذب جلوگیری می‌کند.

به دلیل حضور گاز خورنده SO₂، محدودیت‌های تجهیزاتی و انجام واکنش در دماهای بالا در کربناتور و کلسیناتور، امکان بررسی فرایند چرخه کلسیم به صورت آزمایشگاهی جهت شناخت بهتر آن، به آسانی میسر نیست. لذا مدل‌سازی سینتیکی و مطالعه پارامترهای موثر به درک بهتر این فرایند کمک شایانی خواهد کرد. تا کنون مدل‌های سینتیکی مختلفی جهت بررسی و پیش‌بینی شرایط و پارامترهای مختلف حاکم بر فرایند چرخه کلسیم ارائه شده است. یکی از اولین مدل‌ها در این زمینه توسط باتیا^۲ و همکاران [۱۷] ارائه شده و با نام مدل منفذی یا حفرات تصادفی^۳ نیز شناخته می‌شود. این مدل فرض می‌کند که حفرات ذرات، مجموعه‌ای با اندازه یکنواخت، استوانه‌ای و با جهت‌گیری‌های تصادفی هستند و حین واکنش، قطر ذرات شروع به افزایش می‌کند که باعث افزایش مساحت سطح واکنش تا زمان شروع مرحله کند می‌شود. این مدل برای واکنش‌های گاز-جامد به کار برده شده است که شامل کربناسیون و سولفاته شدن CaO نیز می‌شود [۱۱].

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



مسیر رفت در واکنش (۱) مربوط به کربناسیون و مسیر برگشت نیز مربوط به کلسیناسیون می‌باشد که به ترتیب در راکتورهای کربناتور و کلسیناتور انجام می‌پذیرند. واکنش‌های (۲) و (۳) نیز به ترتیب واکنش‌های مستقیم و غیرمستقیم سولفاته شدن می‌باشند [۱، ۱۴]. این واکنش‌ها در حضور گاز SO₂ موجب کاهش توانایی ایجاد پیوند بین CaO و CO₂ می‌شود؛ زیرا موجب تشکیل لایه CaSO₄ بر روی سطح ذرات جاذب می‌شود [۱۵].

از مهم‌ترین چالش‌های فرایند چرخه کلسیم می‌توان به فرسایش و کاهش ظرفیت جاذب بر پایه CaO در طی چرخه‌های متوالی اشاره کرد که به علت انعقاد CaO در مرحله کلسیناسیون و در نتیجه از دست رفتن سطح فعال آن برای کربناسیون می‌باشد. مشکل دیگر همانطور که اشاره شد، از حضور SO₂ در سوخت گازی ناشی می‌شود، چرا که SO₂ با جاذب‌های

2 Bhatia

3 Random Pore Model (RPM)

1 Heterogeneous gas-solid reaction

تجربی درصد تبدیل فرایندهای کربناسیون و سولفاته شدن در چرخه اول و غلظت 500 ppm از گاز SO_2 ارائه شده توسط مانوویک و همکاران [۲]، مقایسه شده و پس از انتخاب بهترین مدل سینتیکی با کمترین میزان درصد خطا، به پیش بینی میزان تبدیل کربناسیون و سولفاته شدن در چرخه های بالاتر (۵، ۱۵ و ۳۰) و غلظت های مختلف گاز SO_2 ، پرداخته شود. نتایج حاصل از این پیش بینی می تواند در رسیدن به درک درستی از فرایند چرخه کلسیم و عملکرد آن در شرایط نزدیک تر به واقعیت (حضور گاز SO_2) مفید باشد. نتایج حاصل از این پیش بینی می تواند در رسیدن به درک درستی از فرایند چرخه کلسیم و عملکرد آن در شرایط نزدیک تر به واقعیت (حضور گاز SO_2) مفید باشد.

۲- الگوسازی نظری

همانطور که اشاره شد، از دو مدل سینتیکی حفرات تصادفی و شبه فراکتال جهت مدل سازی فرایند چرخه کلسیم استفاده می شود. هر کدام از این مدل ها دارای پارامترهای مشخصی هستند که یا مربوط به خصوصیات خود جاذب بوده و با استفاده از آنالیزهای مختلف بدست می آیند و یا با استفاده از داده های تجربی تعیین می شوند. در این بخش به تفصیل هر کدام از مدل ها بررسی شده و به نحوه محاسبه پارامترهای مختلف هر یک، اشاره می گردد.

۲-۱- مدل حفرات تصادفی

مدل حفرات تصادفی فرض می کند که با پیشرفت واکنش، ذره از حفرات استوانه ای و اندازه ای تصادفی با سطوح متقاطع عبور می کند. این مدل رفتار واکنش را با ساختار منافذ داخلی مرتبط کرده و پارامترهای ساختاری و فشار جزئی دی اکسید کربن را به عنوان نیرو محرکه واکنش در نظر می گیرد و فرض می کند که در حالت سریع واکنش با پر شدن حفرات ریز همراه بوده و در حالت نفوذ نیز واکنش در حفرات بزرگ تر و با سطح مقطع ویژه بسیار کم تر، ادامه پیدا خواهد کرد. این مدل با موفقیت در واکنش های گاز - جامد از جمله کربناسیون و سولفاته شدن CaO به کار گرفته شده و مطابق رابطه (۴) تعریف می شود [۱۱، ۱۲]:

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

گراسا^۱ و همکاران [۸] بر اساس مدل حفرات تصادفی به بررسی میزان تبدیل کربناسیون پرداختند. آن ها در این مدل، تاثیر چرخه های مختلف بر میزان تبدیل را به روابط این مدل اضافه کردند که مبنای کار در تحقیق حاضر نیز قرار خواهد بود. کوردرو^۲ و همکاران [۱۱] نیز مدل سازی سینتیکی سولفاته شدن ذرات CaO تحت شرایط راکتور چرخه کلسیم را انجام دادند. این مدل سازی که بر مبنای مدل حفرات تصادفی است، میزان تبدیل CaO به CaSO_4 را بر حسب زمان و در طی چرخه های مختلف ارائه می دهد. یکی از فرضیات ساده کننده مدل حفرات تصادفی، ثابت ماندن ضریب نفوذ مرحله کند در طول زمان واکنش است که این موضوع به دلیل عواملی همچون مکانیزم نفوذ در خود، در طول زمان واکنش ثابت نیست. در همین راستا، مونتاگنارو^۳ و همکارانش [۱۸] با استفاده از انجام آزمایش هایی در راکتورهای بسترسیمال گردشی، به مدل سازی و بررسی میزان دقت مدل شبه فراکتال در فرایند سولفاته شدن پرداختند. این محققین به این نتیجه رسیدند که نفوذ در لایه محصول، وابسته به زمان بوده و نتایج مدل سازی بدست آمده برای فرایند سولفاته شدن، تطابق بسیار خوبی با داده های تجربی نشان می دهد.

پیش بینی درصد تبدیل فرایندهای کربناسیون و سولفاته شدن در چرخه ها و غلظت های مختلف، از اهمیت بالایی در طراحی سیستم های چرخه کلسیم برخوردار بوده و اطلاعات مفیدی جهت افزایش مقیاس، شرایط بهینه انجام واکنش و میزان بازدهی فرایند در اختیار محققین قرار می دهد. تعداد زیادی از تحقیقات گذشته به دلیل مشکلات فراوان و ایجاد خوردگی توسط گاز SO_2 ، به بررسی میزان کربناسیون و مدل سازی های مربوط به این واکنش پرداخته اند. حضور گاز SO_2 موجب تغییر و کاهش میزان درصد تبدیل و بازدهی کلی واکنش می شود. استفاده از مدل های سینتیکی با درصد خطای پایین می تواند کمک زیادی به بررسی با جزئیات بیشتر و پیش بینی عوامل موثر بر میزان تبدیل انجام دهد. از طرفی، مقایسه همزمان مدل های مختلف موجب درک بهتر مفاهیم ارائه شده و تحلیل بهتر نتایج می شود. هدف از این تحقیق، مدل سازی چرخه کلسیم با استفاده از دو مدل حفرات تصادفی و نوع اصلاح شده آن (شبه فراکتال^۴) در حضور گاز دی اکسید سولفور می باشد. برای صحت سنجی مدل های مورد استفاده در این تحقیق سعی شد تا نتایج حاصل از مدل های حفرات تصادفی و شبه فراکتال حفرات تصادفی با نتایج

- 1 Grasa
- 2 Cordero
- 3 Montagnaro
- 4 Fractal-like

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

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

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

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

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

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

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

که ψ پارامتر درونی ساختار جاذب و β نیز مدول اصلاح‌شده بیوت^۱ است که طبق رابطه (۵) و (۶) بدست می‌آیند [۱۹]:

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

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

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

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

رابطه (۷) را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

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

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

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

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

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

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

که در اینجا مقدار h بین صفر و یک می‌باشد. $h=0$ برای محیط‌های همگن بوده و $h < 0$ برای محیط‌های ناهمگنی است که فرایند دارای محدودیت‌های نفوذی می‌باشد. در نهایت با جایگذاری رابطه (۱۶) در رابطه (۱۷)، مدول بایوت اصلاح‌شده شبه فراکتالی به صورت زیر بدست می‌آید:

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

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

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

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

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

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

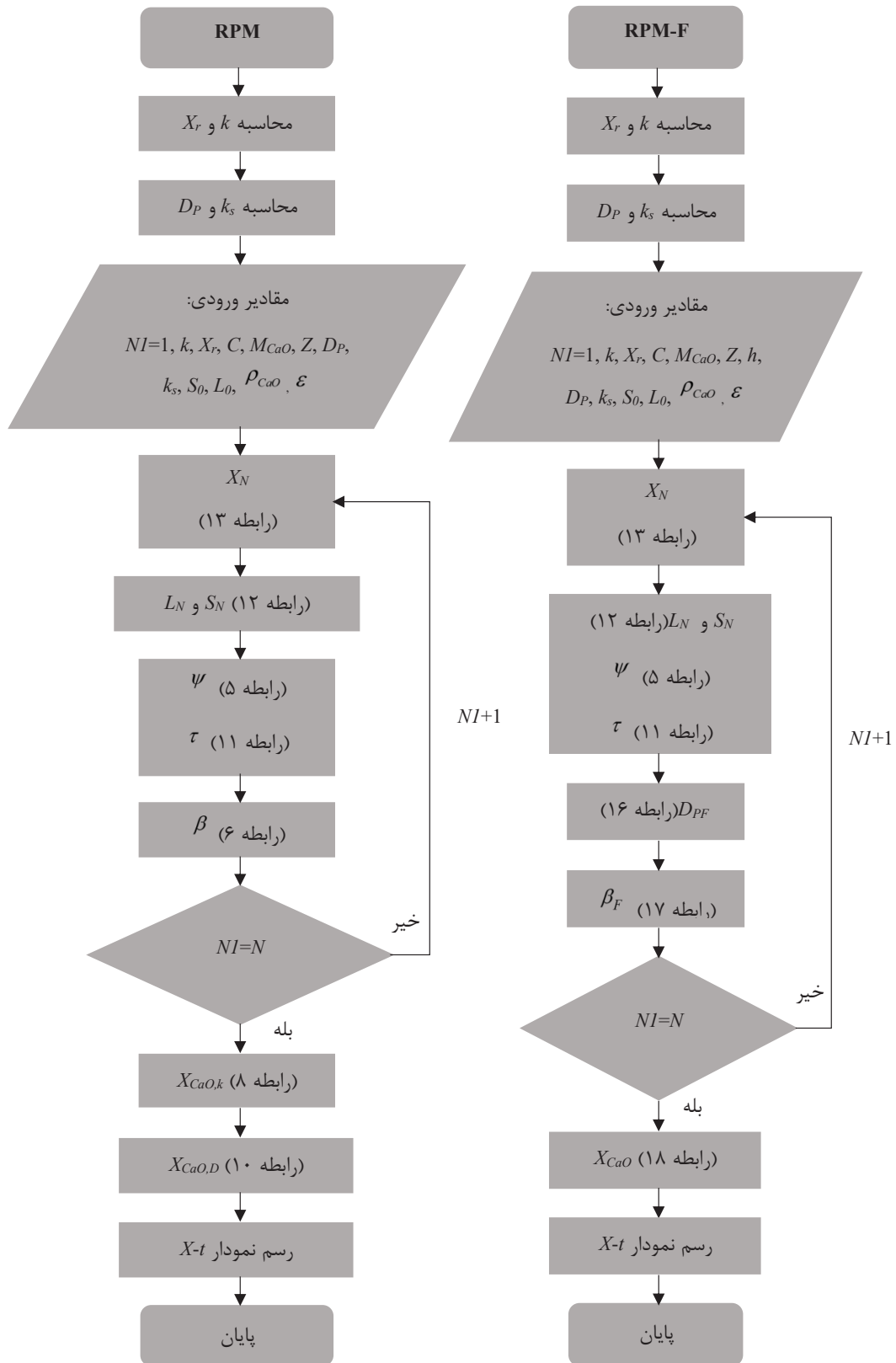
$$(X_{k-D})_N = X_{N+1} = \left(\frac{1}{\frac{1}{(1-X_r)} + k(N+1)} + X_r \right) \quad (15)$$

۲-۲- مدل شبه فراکتال

معمولاً فرض می‌شود که خاصیت نفوذ در مرحله کند و در لایه محصول $CaCO_3$ یا $CaSO_4$ تولیدشده، با پیشرفت واکنش و در طول زمان ثابت است. بر طبق این تعریف استاندارد^۱ و همکاران [۲۱] حالت اصلاح‌شده حفرات تصادفی را برای واکنش کربناسیون ارائه دادند که در آن نفوذ در لایه محصول تابعی از تبدیل جاذب بود و میزان تغییرات در لایه ایجادشده را با گذشت زمان محاسبه می‌کرد. در همین راستا، بالسامو^۲ [۲۲] نیز نشان داد که در فرایندهای ناهمگن، ثوابت نرخ نفوذ تابعی از زمان هستند. به عبارتی در واکنش کربناسیون یا سولفات‌شدن، D_p از زمان شروع مرحله کند تا پایان واکنش باید به صورت تابعی از زمان باشد، در حالی که در مدل حفرات

1 Stendaro

2 Balsamo



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

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

جدول ۱. پارامترهای مورد استفاده در مدل سازی ها

Table 1. Parameters used in the models

مقدار فرض شده	پارامتر
$1/87 \times 10^{-3}$	C_{CO_2} (kmol /m ³), ۷۰۰ °C
$6/26 \times 10^{-6}$	C_{SO_2} (kmol /m ³), ۷۰۰ °C
۰/۹۹	h (-)
50×10^{-9}	h_{k-D} (m)
$3/91 \times 10^{-14}$	L_0 (m/m ³)
۵۶	M_{CaO} (kg/kmol)
$3/41 \times 10^{-7}$	S_0 (m ² /m ³)
۳/۱۱	$Z_{carbonation}$
۲/۲۱	$Z_{sulfation}$
۳۳۴۰	ρ_{CaO} (kg/m ³)
۰/۴۲	ε (-)

۳- نتایج و بحث

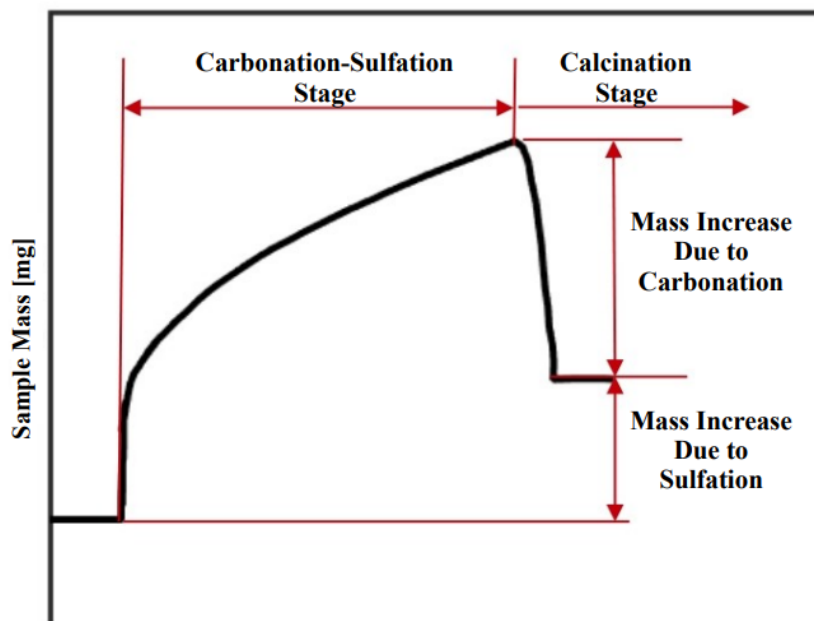
برای دو مدل یادشده k ، X_r ، k_s و D_p جزو پارامترهایی هستند که باید قبل از انجام مراحل اصلی مدل سازی، از طریق داده های تجربی محاسبه شوند.

۳-۱- محاسبه k و X_r

همان طور که در رابطه (۱۳) اشاره شد، k و X_r به ترتیب ثابت غیر فعال شدن و تبدیل باقی مانده است که برای طیف گسترده ای از جاذبها به ترتیب ۰/۵۲ و ۰/۰۷۵ ارائه شده است [۱۳]. این مقادیر به شدت تحت تاثیر محیط واکنش بوده و به همین دلیل، حضور گاز SO_2 باعث تغییر آن ها خواهد شد. شکل ۶ برازش رابطه (۱۳) بر روی داده های تجربی تبدیل کربناسیون بدست آمده در هر چرخه را نشان می دهد که بر طبق آن، مقادیر k و X_r برای جاذب کادومین مورد استفاده در تحقیق مبنای این مطالعه [۲] به ترتیب ۰/۴۶۵ و ۰/۰۵۶۴ بدست می آید.

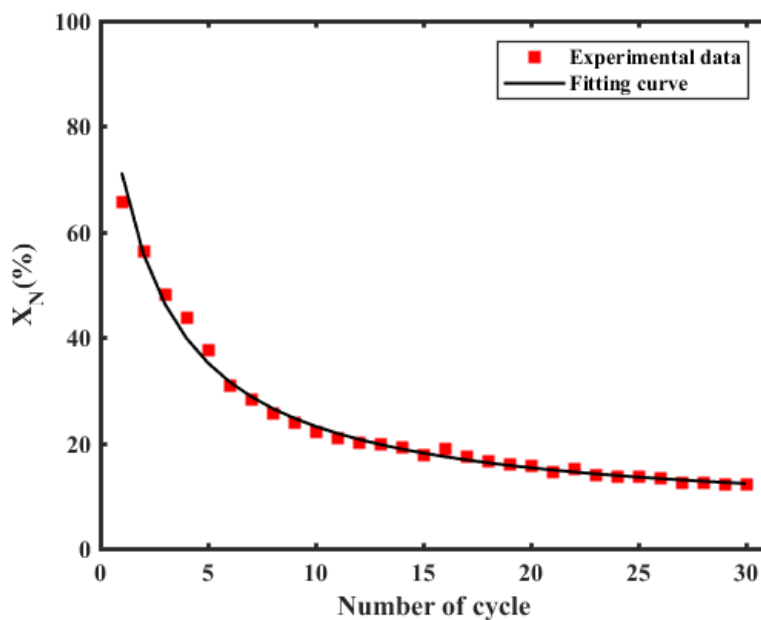
یکی از روش های محاسبه درصد تبدیل در چرخه های متوالی، استفاده از دستگاه آنالیز توزین حرارتی^۱ است که تغییرات جرم جاذب را در طول زمان واکنش نشان می دهد. شکل ۵ شماتیک یک چرخه کامل از فرایند چرخه کلسیم را نشان می دهد. طبق این شکل، فرض می شود که تشکیل $CaCO_3$ و $CaSO_4$ در مرحله کربناسیون-سولفات شدن و تجزیه $CaCO_3$ در مرحله کلسیناسیون، عامل تغییر جرم بوده و میزان تبدیل واکنش نیز بر همین اساس بدست می آید. با توجه به شرایط دمایی واکنش در کلسیناتور، $CaSO_4$ تولید شده، تجزیه نشده و به صورت تجمعی در هر چرخه به مقدار آن افزوده می شود و به همین دلیل باعث هدر رفت جاذب می شود [۲]. این موارد اهمیت مدل سازی چرخه کلسیم در حضور گاز SO_2 را نشان می دهد که در ادامه با استفاده از دو مدل سینتیکی حفرات تصادفی و شبه فراکتال بررسی خواهد شد.

1 Thermogravimetric analysis (TGA)



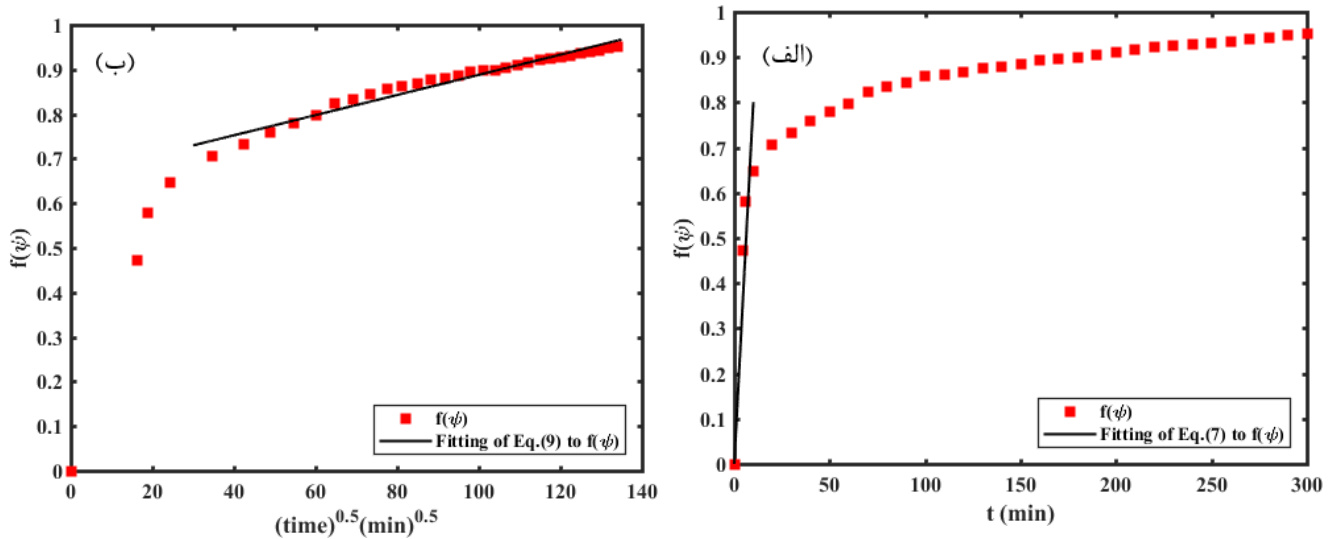
شکل ۵. تغییرات وزن جاذب در طول یک چرخه [۲]

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



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

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



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

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

جدول ۲. مقادیر محاسبه شده D_p و k_s برای کربناسیون و سولفات‌شدن

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

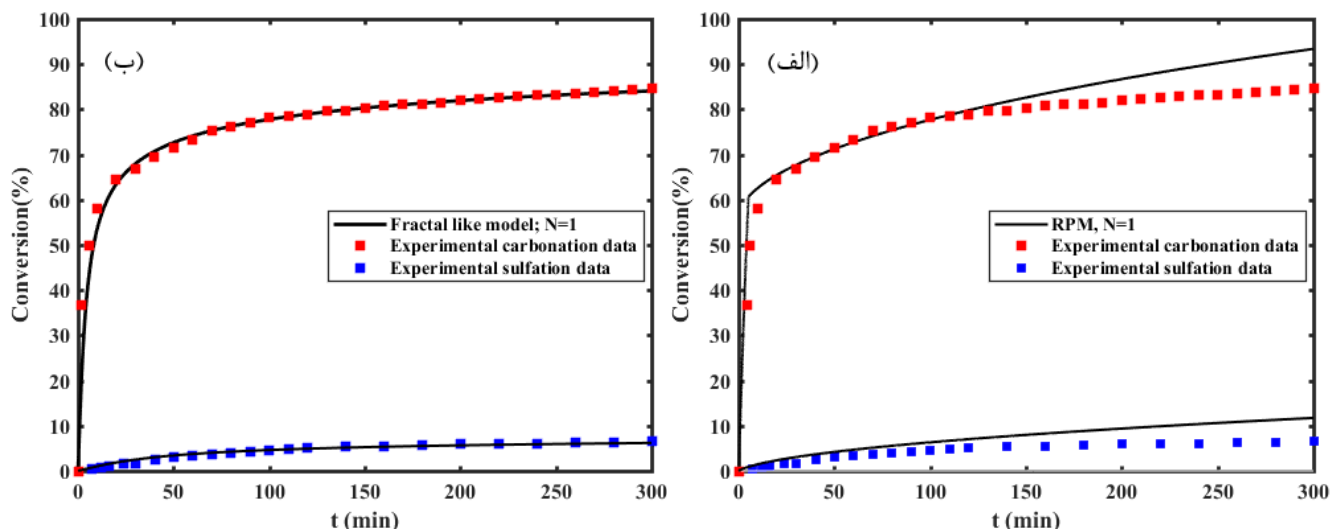
D_p (m ² /s)	k_s (m ⁴ /mole.s)	نوع واکنش
$1/736 \times 10^{-16}$	$2/78 \times 10^{-8}$	کربناسیون
$8/432 \times 10^{-15}$	$1/667 \times 10^{-7}$	سولفات‌شدن

۳-۲- محاسبه D_p و k_s

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

۳-۳- مقایسه مدل‌های سینتیکی حفرات تصادفی و شبه فراکتال

شکل ۸، نتیجه مدل‌سازی بدست‌آمده برای چرخه اول کربناسیون و سولفات‌شدن را نمایش می‌دهد. مطابق این شکل، نمودار سمت راست و چپ به ترتیب بیانگر مدل‌سازی با حفرات تصادفی و شبه فراکتال است. بر اساس داده‌های تجربی مربوط به واکنش کربناسیون، حالت گذار از مرحله سریع به مرحله کند در حدود ۲۰ دقیقه بعد از شروع واکنش اتفاق می‌افتد که حفرات تصادفی و شبه فراکتال با دقت قابل قبولی این بخش را مدل می‌کنند. بعد از دقیقه ۲۰، که مرحله کند اتفاق می‌افتد، نفوذ در لایه $CaCO_3$ و $CaSO_4$ کنترل‌کننده واکنش بوده و نرخ تبدیل کاهش می‌یابد. به دلیل نوع محاسبات انجام شده در این مدل، امکان ایجاد خطا در طول زمان فرایند و ایجاد اختلاف بین داده‌های تجربی و مدل‌سازی بیشتر است. از طرفی، در مدل حفرات تصادفی، مقدار ضریب نفوذ D_p در مرحله کند واکنش در طول زمان ثابت در نظر گرفته می‌شود؛ اما به دلیل مکانیزم‌های نفوذ در خود و افزایش

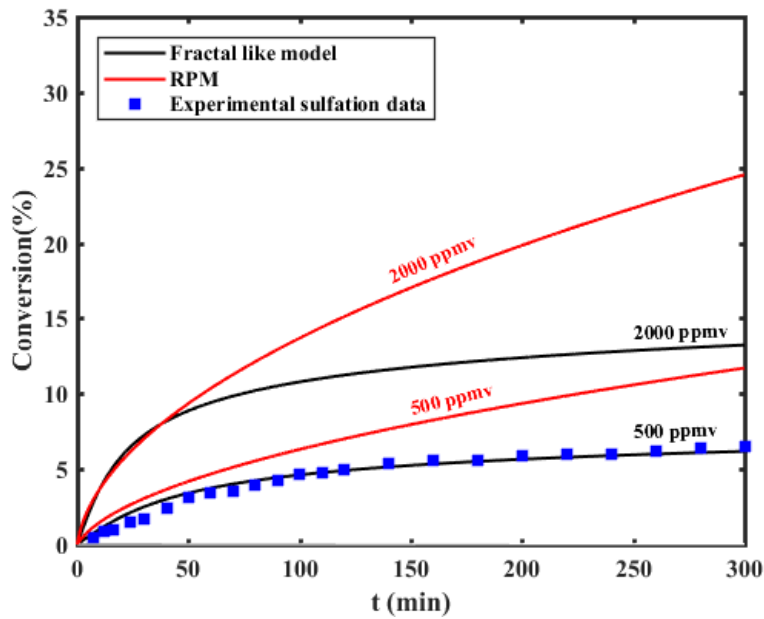


شکل ۸. مدل سازی کربناسیون و سولفات شده در چرخه اول با استفاده از مدل (الف) حفرات تصادفی (ب) شبه فراکتال به همراه داده های تجربی [۲]

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

تبدیل نهایی سولفات شدن پس از ۳۰۰ دقیقه برابر ۶/۵ درصد می باشد که عدد بدست آمده توسط مدل های شبه فراکتال و حفرات تصادفی به ترتیب ۶/۱۵ و ۱۲/۳ می باشد. این اعداد نشان می دهند که درصد تبدیل نهایی بدست آمده از مدل شبه فراکتال از دقت بالایی برخوردار بوده در حالی که مدل حفرات تصادفی تا حدود دو برابر بیشتر از مقدار واقعی پیش بینی کرده است. از دو مدل اشاره شده جهت پیش بینی واکنش سولفات شدن در غلظت 2000 ppmv از گاز SO_2 نیز استفاده شد. همان طور که مشاهده می شود، اختلاف درصد تبدیل نهایی بین دو مدل، با افزایش غلظت SO_2 ورودی، بدلیل انسداد حفرات و تجمع CaSO_4 بر روی جاذب، افزایش یافته است به طوری که در غلظت 500 ppmv و غلظت 2000 ppmv در انتهای واکنش به ترتیب اختلاف ۶ و ۱۲ درصد مشاهده می شود. به همین دلیل به نظر می رسد که شبه فراکتال، مدل مناسب تری جهت مدل سازی و پیش بینی واکنش کربناسیون و سولفات شدن در چرخه کلسیم می باشد و بنابراین مشاهده می شود که با افزایش ۴ برابری غلظت SO_2 ، درصد تبدیل نهایی واکنش سولفات شدن در مدل شبه فراکتال به ۱۳ درصد افزایش پیدا کرده است.

ضخامت لایه تشکیل شده بر روی جاذب، این مقدار ثابت نبوده و در طول زمان تغییر می کند که این مورد با استفاده از پارامتر فراکتال h در مدل شبه فراکتال، موجب اصلاح ایرادات موجود در مدل حفرات تصادفی شده و نتایج به مراتب بهتری ارائه می دهد. مطابق شکل ۸-الف، مشاهده می شود که بعد از دقیقه ۱۲۰، اختلاف میان داده های تجربی و مدل تا انتهای واکنش و در طول زمان بیشتر می شود. به طوری که این اختلاف در دقیقه ۳۰۰ و در کربناسیون و سولفات شدن به ترتیب ۹/۸ و ۶ درصد می باشد. در طرف مقابل، با توجه به رابطه (۱۶) مدل شبه فراکتال که D_p را در طول زمان متغیر در نظر می گیرد، مدل ارائه شده تطابق بسیار خوبی با داده های تجربی را نشان می دهد. همانطور که به خوبی قابل ملاحظه است، مدل شبه فراکتال داده های تجربی واکنش سولفات شدن را به خوبی مدل کرده است و در این حالت، حداکثر خطای بدست آمده برای مدل شبه فراکتال در دقیقه ۳۰۰ و در فرایند کربناسیون و سولفات شدن به ترتیب ۳ و ۰/۵ درصد بدست آمده است. شکل ۹، مدل سازی بخش سولفات شدن در شکل ۸ را با جزئیات بیشتری ارائه می دهد و لازم به ذکر است که داده های تجربی ارائه شده برای بخش سولفات شدن در غلظت 500 ppmv از گاز SO_2 می باشد. درصد



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

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

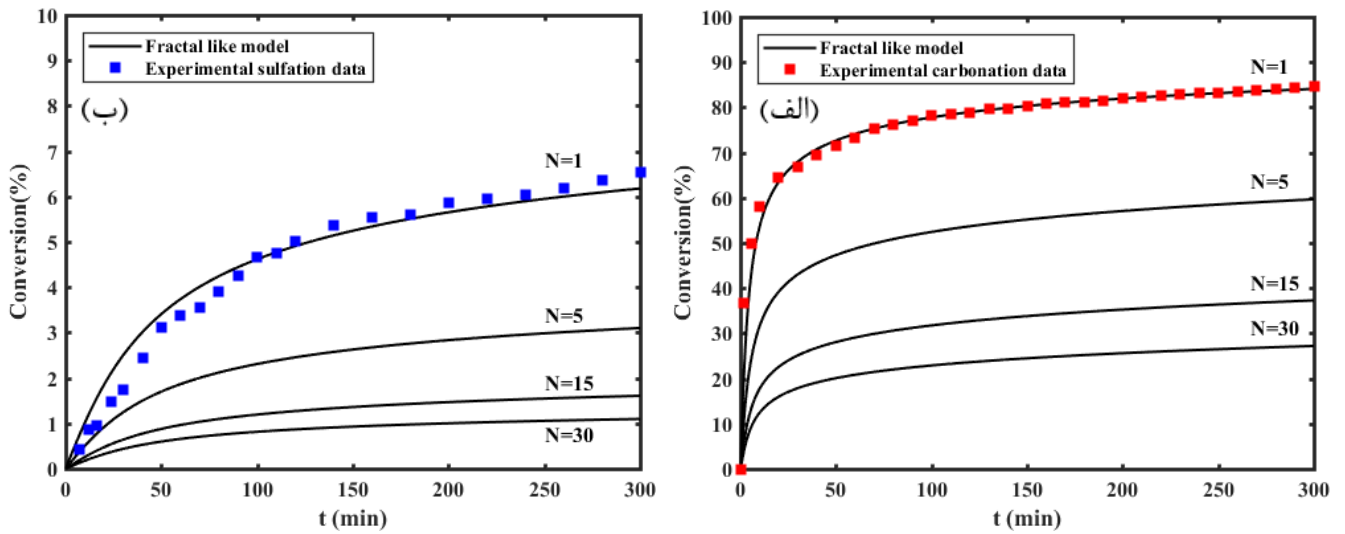
۴- نتیجه‌گیری

از مدل حفرات تصادفی و شبه فراکتال جهت مدل‌سازی داده‌های تجربی کربناسیون و سولفات‌شدن و همچنین پیش‌بینی درصد تبدیل آن‌ها در شرایط مختلف استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان داد که فرض ساده‌کننده مدل حفرات تصادفی که در آن D_p در طول مرحله کند، ثابت در نظر گرفته می‌شود، باعث به‌وجود آمدن خطا بین نتایج مدل‌سازی و داده‌های تجربی شده و با گذشت زمان، این اختلاف بیشتر نیز می‌شود. این اختلاف در دقیقه ۳۰۰ برای فرایند کربناسیون و سولفات‌شدن به ترتیب ۹/۸ و ۶ درصد می‌باشد. در مقابل، مدل شبه فراکتال با متغیر در نظر گرفتن D_p در طول مرحله کند، نتایج بهتری در مقایسه با مدل حفرات تصادفی ارائه می‌کند. به طوری که این اختلاف در انتهای واکنش و برای هر دو فرایند کربناسیون و سولفات‌شدن به کمتر از ۱ درصد می‌رسد. با مقایسه نتایج مدل‌سازی بدست آمده برای هر دو مدل، مشخص شد که مدل شبه فراکتال، مدل سینتیکی مناسب‌تری جهت پیش‌بینی واکنش سولفات‌شدن در غلظت ۲۰۰۰ ppmv از گاز SO_2 ورودی بوده و با افزایش ۴ برابری غلظت SO_2 ، درصد تبدیل نهایی واکنش سولفات‌شدن در مدل شبه فراکتال از ۶/۱۵ درصد به ۱۳ درصد افزایش پیدا می‌کند. همچنین از این مدل برای پیش‌بینی چرخه‌های مختلف

۳-۴- پیش‌بینی واکنش کربناسیون و سولفات‌شدن در چرخه‌های مختلف

با استفاده از مدل شبه فراکتال

افزایش تعداد چرخه‌های متوالی کربناسیون-کلسیناسیون موجب کاهش ظرفیت جاذب جهت جذب CO_2 می‌شود که بدلیل کاهش سطح موثر و انعقاد جاذب در هر دو فرایند کربناسیون و سولفات‌شدن می‌باشد. به عبارتی بعد از چرخه‌های متوالی، کارایی جاذب به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. شکل ۱۰ پیش‌بینی مدل شبه فراکتال برای چرخه‌های ۵، ۱۵ و ۳۰ را از واکنش کربناسیون و سولفات‌شدن نشان می‌دهد. مطابق شکل ۱۰، میزان تبدیل کربناسیون بر اساس مدل شبه فراکتال در چرخه ۱، ۸۴ درصد بوده و برای چرخه‌های ۵، ۱۵ و ۳۰ به ترتیب ۶۰، ۳۷ و ۲۷ درصد پیش‌بینی شده‌است. میزان تبدیل سولفات‌شدن نیز در چرخه ۱، ۶/۱۷ درصد بوده و برای چرخه‌های ۵، ۱۵ و ۳۰ به ترتیب ۳/۱، ۱/۶ و ۱/۱ درصد پیش‌بینی شده‌است. با مقایسه اعداد بدست آمده برای کربناسیون و سولفات‌شدن، اختلاف درصد تبدیل بین چرخه‌های ۱ تا ۱۵، به ترتیب ۴۷ و ۴/۵۷ درصد و برای چرخه ۱۵ تا ۳۰ به ترتیب ۱۰ و ۰/۵ درصد است. این افت شدید در درصد تبدیل، بدلیل کاهش سطح ویژه جاذب اولیه و از طرفی مسدود شدن سریع منافذ جاذب CaO در چرخه‌های ابتدایی می‌باشد.



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

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

L_N	طول کلی سیستم متخلخل، m^3	کربناسیون- سولفات‌شدن استفاده‌شد. مطابق انتظار در طول چرخه‌های
M_{CaO}	جرم مولی CaO ، $kg/kmol$	متوالی، درصد تبدیل کاهش یافته و با بررسی نتایج بدست آمده مشخص شد
N	شماره چرخه، -	که برای کربناسیون و سولفات‌شدن، اختلاف درصد تبدیل بین چرخه‌های ۱
S_N	سطح واکنش به ازای واحد حجم، m^2/m^3	تا ۱۵، به ترتیب ۴۷ و ۴/۵۷ درصد و برای چرخه ۱۵ تا ۳۰ به ترتیب ۱۰ و
t	زمان، min	۰/۵ درصد می‌باشد که این کاهش قابل توجه در درصد تبدیل، بدلیل کاهش
$V_{M_{CaCO_3}}$	حجم مولی، $m^3/kmol$	سطح ویژه جاذب اولیه و از طرفی مسدود شدن سریع منافذ جاذب CaO در
X_{CaO}	تبدیل مولی کل CaO ، -	چرخه‌های ابتدایی می‌باشد.
X_{CaO-D}	تبدیل مولی CaO در مرحله کند، -	
X_{CaO-k}	تبدیل مولی CaO در مرحله سریع، -	
$(X_{k-D})_N$	تبدیل مولی CaO تا مرحله گذار، -	
X_N	حداکثر میزان تبدیل مولی CaO ، -	
X_r	تبدیل باقی مانده، -	
Z	نسبت کسر حجم مولی برای قبل و بعد از واکنش، -	
علائم یونانی		
β	مدول اصلاح‌شده بایوت، -	a, b ضرایب استوکیومتری واکنش
β_f	مدول اصلاح‌شده بایوت در مدل شبه فراکتال، -	C غلظت، $kmol/m^3$
ε	تخلخل، -	D_P ثابت نفوذ مرحله کند، m^2/s
		D_{PF} ثابت نفوذ مرحله کند در مدل شبه فراکتال، m^2/s
		h پارامتر شبه فراکتال، -
		h_{k-D} ضخامت لایه محصول، m
		k ثابت غیر فعال شدن، -
		k_s ثابت سینتیکی مرحله سریع، $m^4/mol.s$

۵- فهرست علائم

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

- [9] B. Azimi, M. Tahmasebpour, P.E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon, J.M. Valverde, Multicycle CO₂ capture activity and fluidizability of Al-based synthesized CaO sorbents, *Chemical Engineering Journal*, 358 (2019) 679-690.
- [10] J. Cai, S. Wang, C. Kuang, Modeling of carbonation reaction for CaO-based limestone with CO₂ in multitudinous calcination-carbonation cycles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31) (2017) 19744-19754.
- [11] J. Cordero, M. Alonso, Modelling of the kinetics of sulphation of CaO particles under CaL reactor conditions, *Fuel*, 150 (2015) 501-511.
- [12] L. Fedunik-Hofman, A. Bayon, S.W. Donne, Kinetics of solid-gas reactions and their application to carbonate looping systems, *Energies*, 12(15) (2019) 2981.
- [13] S. Chen, C. Qin, J. Yin, X. Zhou, S. Chen, J. Ran, Understanding sulfation effect on the kinetics of carbonation reaction in calcium looping for CO₂ capture, *Fuel Processing Technology*, 221 (2021) 106913.
- [14] T. Maparanyanga, D. Lokhat, Modelling of a calcium-looping fluidized bed reactor system for carbon dioxide removal from flue gas, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 16(3) (2021) 691-703.
- [15] H.S. Nygård, N.A.R. Ruud, E. Olsen, Investigation of Sulfation of CaO and CaCO₃ in Eutectic CaF₂-CaCl₂, *Energy & Fuels*, 36(12) (2022) 6343-6352.
- [16] A. Coppola, A. Esposito, F. Montagnaro, M. Iuliano, F. Scala, P. Salatino, The combined effect of H₂O and SO₂ on CO₂ uptake and sorbent attrition during fluidised bed calcium looping, *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(4) (2019) 4379-4387.
- [17] S.K. Bhatia, D. Perlmutter, A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control, *AIChE Journal*, 26(3) (1980) 379-386.
- [18] F. Montagnaro, M. Balsamo, P. Salatino, A single particle model of lime sulphation with a fractal formulation of product layer diffusion, *Chemical Engineering Science*, 156 (2016) 115-120.

دانسیتة CaO، kg/m³

ρ_{CaO}

تابع زمان، -

τ

پارامتر ساختار داخلی جاذب، -

ψ

منابع

- [1] S. Chen, C. Qin, T. Deng, J. Yin, J. Ran, Particle-scale modeling of the simultaneous carbonation and sulfation in calcium looping for CO₂ capture, *Separation and Purification Technology*, 252 (2020) 117439.
- [2] V. Manovic, E.J. Anthony, Competition of sulphation and carbonation reactions during looping cycles for CO₂ capture by CaO-based sorbents, *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(11) (2010) 3997-4002.
- [3] M. Anwar, A. Fayyaz, N. Sohail, M. Khokhar, M. Baqar, W. Khan, K. Rasool, M. Rehan, A. Nizami, CO₂ capture and storage: A way forward for sustainable environment, *Journal of environmental management*, 226 (2018) 131-144.
- [4] Y.-q. GENG, Y.-x. GUO, F. Biao, F.-q. CHENG, H.-g. CHENG, Research progress of calcium-based adsorbents for CO₂ capture and anti-sintering modification, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 49(7) (2021) 998-1013.
- [5] M.T. F. Sattari, M.M. , Modeling the Calcium Looping Process with an Emphasis on the Bed Hydrodynamics and Sorbent Characteristics, *Amirkabir Journal of Mechanical Engineering*, 53(5) (2021) 2807-2820 in Persian.
- [6] M. Erans, V. Manovic, E.J. Anthony, Calcium looping sorbents for CO₂ capture, *Applied Energy*, 180 (2016) 722-742.
- [7] C. Qin, D. He, Z. Zhang, L. Tan, J. Ran, The consecutive calcination/sulfation in calcium looping for CO₂ capture: Particle modeling and behaviour investigation, *Chemical Engineering Journal*, 334 (2018) 2238-2249.
- [8] G.S. Grasa, J.C. Abanades, M. Alonso, B. González, Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop, *Chemical Engineering*

- grains of a particulate sorbent, *Chemical Engineering Science*, 64(10) (2009) 2343-2352.
- [22] M. Balsamo, F. Montagnaro, Fractal-like Vermeulen kinetic equation for the description of diffusion-controlled adsorption dynamics, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(16) (2015) 8781-8785.
- [23] M. Balsamo, F. Montagnaro, Fractal-like random pore model applied to CO₂ capture by CaO sorbent, *Chemical Engineering Science*, 254 (2022) 117649.
- [19] A. Scaltsoyiannes, A. Lemonidou, CaCO₃ decomposition for calcium-looping applications: Kinetic modeling in a fixed-bed reactor, *Chemical Engineering Science: X*, 8 (2020) 100071.
- [20] M.C. Romano, Modeling the carbonator of a Ca-looping process for CO₂ capture from power plant flue gas, *Chemical Engineering Science*, 69(1) (2012) 257-269.
- [21] S. Stendardo, P.U. Foscolo, Carbon dioxide capture with dolomite: a model for gas–solid reaction within the

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

H. R Ramezan Behtash, M. Tahmasebpoor, M. R Tizfahm, Kinetic modeling of CO₂ capture in calcium looping process in the presence of sulfur dioxide based on random pore and fractal-like models, Amirkabir J. Mech Eng., 55(5) (2023) 659-674.

DOI: 10.22060/mej.2023.21917.7541



