



بررسی احتراق چرخه شیمیایی با حامل اکسیژن اکسید منگنز

امیرحسین محمدنیا جنید

دانشجو کارشناسی ارشد اقتصاد انرژی دانشگاه شهید بهشتی

Amirhossein.mohammadnia@gmail.com

چکیده

شناختن روشهای به دام انداختن کربن دی اکسید ضروری است. یکی از روش های مهم احتراق چرخه شیمیایی است که فرآیند احتراق چرخه شیمیایی یک سیستم جالب توجه برای تسهیل جداسازی گاز گلخانه ای کربن دی اکسید از محصولات احتراق است. به این ترتیب که سوختی مثل متان با یک حامل اکسیژن در راکتور سوخت واکنش داده و کربن دی اکسید و بخار آب تولید میشود. بخار آب به راحتی از محصولات راکتور سوخت پس از سرد شدن جدا شده و کربن دی اکسید حاصل خواهد شد. در حالیکه برای جداسازی کربن دی اکسید از ازت در سیستم احتراق معمولی روشهای پرهزینه ای لازم است. در نهایت فلز حاصل از راکتور سوخت در راکتور هوا ضمن واکنش با اکسیژن هوا مجدداً به اکسید فلزی تبدیل شده و حرارت حاصله برای تولید بخار و برق استفاده میشود. در این مقاله قصد داریم به روش احتراق چرخه شیمیایی با حامل اکسیژن اکسید منگنز بپردازیم. ابتدا اصول احتراق چرخه شیمیایی و نحوه کارکرد آن توضیح داده شده است. سپس توضیحاتی درباره سینتیک احتراق چرخه شیمیایی آورده ایم و آن را با سایر روش ها مقایسه کنیم و دلیل برتری آن را بیان کنیم.

واژه های کلیدی: کربن دی اکسید، احتراق چرخه شیمیایی، حامل اکسیژن اکسید منگنز

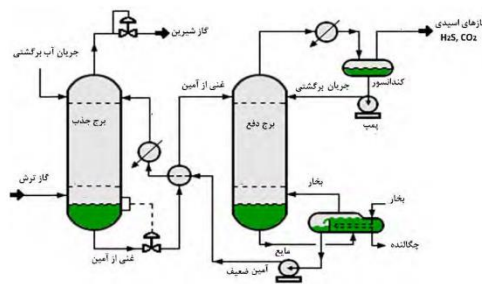
مقدمه

در سال های گذشته پیشرفت قابل توجهی در این زمینه حاصل شده است درک بهتر از آب و هوای جهان و تاثیر تغییرات آب و هوایی نشان می دهد میانگین سالانه دمای سطح زمین در ۲۰۰ سال گذشته افزایش یافته است. این افزایش دما معمولاً به عنوان گرمایش جهانی شناخته می شود که مشخص شده است که انتشار گازهای گلخانه ای عامل اصلی گرمایش جهانی است. گازهای گلخانه ای عبارتند از: CO_2 ، CH_4 ، Sox ، NOx ، CO_2 شایع ترین این انتشار گاز است. آمار نشان می دهد که انتشار CO_2 ناشی از فعالیت های انسانی است منجر به افزایش غلظت CO_2 اتمسفر شده است. احتراق سوخت های فسیلی مقدار زیادی کربن آزاد می کند سپس دی اکسید کربن وارد جو می شود که مبتنی بر سوخت فسیلی تولید برق امروزه در حدود یک سوم کل دی اکسید کربن آزاد شده از احتراق سوخت سهم دارد. تولید برق مبتنی بر سوخت های فسیلی موجود بنابراین، قدرت تولید از طریق احتراق سوخت فسیلی با جذب موثر CO_2 ، آن است به نظر می رسد که به یکی از عوامل اصلی تامین انرژی تبدیل خواهد شد.[1]



در آینده قابل پیش بینی به منظور جذب CO_2 ، در حال حاضر تعدادی راهکار موجود است فرآیندها به شرح زیر است:

- پیش احتراق: کربن را قبل از احتراق از سوخت جدا میکنند.
- احتراق با اکسی سوخت: که از اکسیژن خالص به دست آمده از جداسازی نیتروژن برودتی هوا استفاده می کند.
- جداسازی پس از احتراق: که CO_2 را با استفاده از روش های مختلف از گازهای دودکش جدا می کند.



شکل ۱- فرایند جداسازی و خالص سازی کربن دی اکسید [2]

بحث احتراق چرخه شیمیایی از سال ۱۹۵۴ آغاز شد، هنگامی که دو فرد با نام های لوئیس و گیلیند اختراعی به نام (تولید دی اکسید کربن خالص) را ثبت کردند، اگر چه اسم احتراق چرخه شیمیایی در آن زمان گفته نشده بود. از طرف دیگر، در اوایل دهه ۱۹۸۰ قدم بسیار مهمی برای احتراق چرخه شیمیایی برداشته شد. دو دانشمند به نام های ریچتر و کنوچی طرح رآکتور اکسیداسیون سوخت شامل واکنش هایی با یک اکسید فلز مانند اکسید نیکل یا اکسید کادمیوم به عنوان حامل اکسیژن را پیشنهاد دادند. در اواخر دهه ۱۹۸۰ چند سال بعد ژین یک فرایند برای احتراق چرخه شیمیایی و جذب کربن دی اکسید پیشنهاد شد که با استفاده از حامل های اکسیژن نیکل و آهن بود. بعد از آن فرایند احتراق چرخه شیمیایی سرعت زیادی به خود گرفته و قدم های رو به جلو داشته است. تحقیقات گسترده ای در مورد فرایند احتراق چرخه شیمیایی شامل نوع سوخت، سیستم رآکتور و همچنین نوع حامل اکسیژن مورد نظر طی چندین سال گذشته مورد بررسی قرار گرفت. افزایش هزینه های نیروگاه های مجهز به احتراق چرخه شیمیایی (CLC) حدود ۱۲ تا ۲۲ درصد میباشد و از نظراقتصادی به نسبت تکنولوژی به دام انداختن دی اکسید کربن (CCS) بسیار به صرفه تر است و کمک شایانی به کاهش انتشار کربن دی اکسید میکنند. احتراق چرخه شیمیایی قبل از پیشرفت هایی که کرد اگرچه در ابتدای ظهور خود ایده ای بسیار پر اشکال و دور از دسترس بود و اطلاعات زیادی از آن در دسترس نبود اما به عنوان راه حلی مناسب در آن زمان مورد استفاده قرار گرفت. بیش از چندین سال از آن زمان ها میگذرد و تحولات و پیشرفت های زیادی در زمینه احتراق چرخه شیمیایی صورت گرفته است. در حال حاضر با پیشرفت های انجام شده [3]

مفهوم CLC بر اساس انتقال اکسیژن از هوا به سوخت را از طریق یک حامل اکسیژن به منظور جلوگیری از تماس بین هوا و سوخت اکسیدهای فلزی معمولاً به عنوان حامل اکسیژن استفاده می شوند زیرا به راحتی قادر به تامین اکسیژن مورد نیاز هستند به دلیل خواص آنها انتقال اکسیژن به طور مداوم انجام می شود. در این پروژه به بررسی جنبه های مختلف احتراق چرخه شیمیایی و توسعه آن طی چند سال اخیر میپردازیم.



اصول احتراق چرخه شیمیایی¹

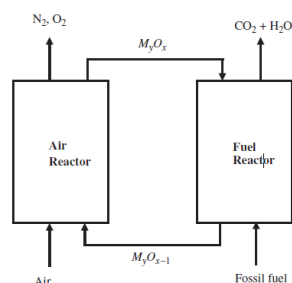
اخیرا تغییرات آب و هوایی در کره زمین به دلیل فعالیت های انسانی با تمرکز بر انتشار جهانی دی اکسید کربن منجر به نگرانی های زیست محیطی شده است. مقابل با انتشار دی اکسید کربن تکنولوژی های متعددی بر پایه فناوری ها مختلف پیشنهاد شده که مضرات زیادی دارند که در بین آن ها حلقه شیمیایی احتراق به عنوان کارآمدترین فرایند محسوب می گردد. از آن جهت که انتقال اکسیژن از هوا به سوخت به مدد حامل اکسیژن با جداسازی ذاتی دی اکسید کربن صورت می گیرد فرایند مزبور عاری از تماس مستقیم سوخت و هوا بوده و بالتبع وقوع انفجار در راکتور را در پی ندارد

شرح فرایند و استوکیومتری

CLC شامل استفاده از یک اکسید فلزی به عنوان یک حامل اکسیژن است. این فرایند با دو راکتور بستر سیال به هم پیوسته پیکربندی شده است:

یک راکتور هوا و یک راکتور سوخت (شکل ۱) که حامل اکسیژن جامد بین راکتورهای هوا و سوخت در گردش است. در CLC، سوخت گاز وارد راکتور سوخت می شود و در آنجا توسط اکسیژن شبکه اکسید فلز اکسید می شود. احتراق کامل در راکتور سوخت دی اکسید کربن و بخار آب تولید می کند. بنابراین، CO₂ تشکیل شده را می توان به آسانی با متراکم کردن بخار آب بازیابی کرد و از بین برد و نیاز به جداسازی CO₂ با انرژی اضافی است. دی اکسید کربن بدون آب را می توان جدا کرد یا برای برنامه های کاربردی دیگر استفاده کرد. [۱]

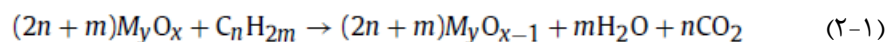
راکتورها



شکل ۲-نمایی از راکتور ها فرایند احتراق چرخه شیمیایی [1]

راکتور هوا

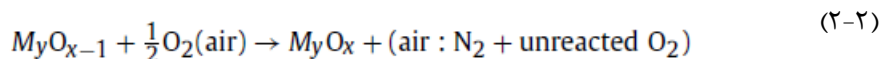
توصیفی از استوکیومتری واکنش کلی در راکتور سوخت را می توان به صورت زیر نوشت:





راکتور سوخت

هنگامی که اکسیداسیون سوخت کامل شد، اکسید فلز کاهش یافته MyO_{x-1} (یا فلز) به راکتور هوا منتقل می شود و در آنجا دوباره اکسید می شود با توجه به واکنش زیر:



جریان گاز خروجی راکتور هوا حاوی نیتروژن و اکسیژن واکنش نداده این گازها می توانند با حداقل اثرات منفی زیست محیطی به جو آزاد شوند در حالی که واکنش کاهش اغلب گرماگیر است، اکسیداسیون این فرایند واکنش گرمازا است گرمای واکنش به نوع سوخت و روی اکسید فلزی که به عنوان حامل اکسیژن استفاده می شود. برای یک سوخت (اکسیژن) معین حامل گرمای واکنش را می توان با استفاده از ترمودینامیک کلاسیک محاسبه کرد:

گرمای استاندارد داده واکنش، گرمای ویژه گونه ها و دمای واکنش در نتیجه گرمای کل برای مراحل ترکیبی کاهش و اکسیداسیون تکامل یافته است همان چیزی است که در احتراق معمولی مشاهده می شود که در آن سوخت در تماس مستقیم با اکسیژن هوا می سوزد.

با توجه به گردش حامل اکسیژن بین دو راکتور گرمای واکنش، سرعت جریان سوخت و حمل اکسیژن ظرفیت حامل نرخ گردش جامد خاص را دیکته می کند.

بنابراین، در حالی که CLC هیچ سود آنتالپی ندارد، با توجه به تولید گرمای کلی برابر با گرمای احتراق است. اصلی آن مزیت، با این حال، در جداسازی ذاتی هر دو CO_2 است و H_2O از گازهای دودکش. علاوه بر این، CLC همچنین NO_x را به حداقل می رساند تشکیل از آنجایی که سوخت در راکتور سوخت در یک محیط بدون هوا می سوزد و حامل اکسیژن کاهش یافته در هوا دوباره اکسید می شود راکتور در غیاب سوخت، در دماهای نسبتاً پایین تر.

تشکیل NO_x معمولاً در دمای بالای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق می افتد حداکثر دما برای CLC کاربرد در مقیاس بزرگ CLC هنوز مشروط به این است در دسترس بودن حامل های اکسیژن مناسب اکسیدهای فلزات واسطه مانند زیرانیکل، مس، کبالت، آهن و منگنز حامل اکسیژن خوبی هستند. این اکسیدهای فلزی با توجه به آنها برای CLC کافی هستند ترمودینامیک احیا/اکسیداتیو مطلوب ذرات حامل اکسیژن همچنین باید دارای:

- فعالیت اکسیداسیون و کاهش بالا
 - پایداری تحت اکسیداسیون/کاهش مکرر،
 - استحکام مکانیکی در بسترهای سیال و انعطاف پذیری در برابر تراکم
- دیگر عوامل مهم برای یک حامل اکسیژن موفق هزینه و هزینه اثرات زیست محیطی آن است.



حامل اکسیژن اکسید منگنز

یکی از جنبه های مهم در توسعه فرآیندهای CLC انتخاب مواد حامل اکسیژن با مقدار کافی است. باید واکنش پذیری، اکسیدهای فلزات واسطه (منگنز، آهن، کبالت، نیکل و مس)، آنها مخلوط، و تعدادی از مواد معدنی طبیعی (سنگ معدن)، صنعتی ضایعات و محصولات جانبی به عنوان حامل اکسیژن مورد بررسی قرار گرفته اند در CLC واکنش پذیری بالا در طول اکسیداسیون و کاهش در تعداد زیادی از چرخه ها و توانایی تبدیل کامل سوخت از ویژگی های مورد توجه و لازم است. علاوه بر این، حرارت و پایداری مکانیکی، خصوصیات سیال شدن مناسب و مقاومت در برابر سایش و تجمع نیز مهم هستند. یکی از راه های دستیابی به این خواص در حامل های اکسیژن تولیدی مخلوط کردن فاز فعال (اکسید حامل) با یک تکیه گاه بی اثر است به عنوان TiO_2 ، SiO_2 ، ZrO_2 ، Al_2O_3 یا MgAl_2O_4 و یا عملیات حرارتی اکسیژن حاملان. با این حال، هنگام استفاده از سوخت جامد در CLC، طول عمر ذرات حامل اکسیژن احتمالاً تحت تأثیر غیرفعال شدن ناشی از خاکستر یا از دست دادن مواد با خاکستر در هنگام جدا شدن از حامل اکسیژن هستند. بنابراین، برای CLC با سوخت جامد، کمتر مواد معدنی طبیعی گران قیمت با واکنش پذیری کافی مورد علاقه و نیاز هستند. در مقایسه ی حامل های اکسیژن پرهزینه تر بطور مثال: نرخ های تبدیل به گاز مشابه هم هستند بستر سیال ایلمنیت (یک ماده معدنی آهن-تیتانیوم) مانند یک بستر یک حامل اکسیژن ساخته شده متشکل از Fe_2O_3 و MgAl_2O_4 همانطور که پشتیبانی می شود و یکی دیگر از مواد معدنی طبیعی ارزان قیمت است که می توان از آن استفاده کرد برای کاهش هزینه های پروژه.

به عنوان مثال یک حامل اکسیژن میتواند سنگ معدن منگنز باشد. با استفاده از سنگ معدن منگنز و فرآورده های صنعتی مبتنی بر منگنز در CLC نیز بررسی شد که به شرح زیر است

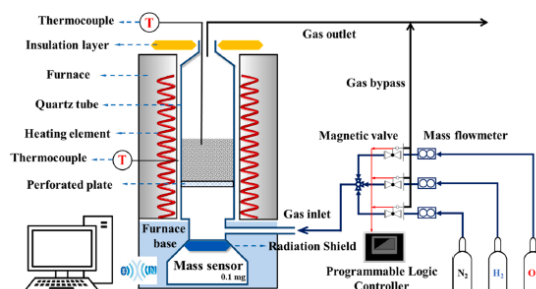
تحقیقات روی سنگ معدن منگنز به عنوان حامل اکسیژن در CLC برای سوخت جامد محدود است. اخیراً عملیات در یک واحد CLC ۱۰ کیلوواتی برای سوخت جامد با استفاده از سنگ معدن منگنز برزیل گزارش شده است. این آزمایشات نشان داد که استفاده از سنگ معدن منگنز منجر به افزایش قابل توجهی شد در نرخ گازی شدن بخار ذغال سنگ در مقایسه با ایلمنیت به عنوان حامل اکسیژن میشود. [۱۱]

سینتیک واکنش های اکسید منگنز در احتراق چرخه شیمیایی

روش شبیه سازی FB-TGA [4][5][6]

به منظور شبیه سازی محیط فرآیندی چرخه احتراق شیمیایی از روش FB-TGA^1 استفاده شده و همچنین تأثیر پارامترهای دما و غلظت گاز بر روی واکنش های اکسایش و کاهش بررسی شده است. در شکل ۳، شماتیک فرآیند FB-TGA آورده شده است.

¹ Microfluidized Bed Thermogravimetric Analysis



شکل ۳: شماتیک روش FB-TGA [5]

مدلسازی پایه ای

به منظور مدلسازی و بررسی سینتیک از روش FB-TGA، از معادله ی ۱-۳ و معادله ی ۲-۳ به منظور بررسی نرخ تبدیل واکنش های اکسایش و کاهش مورد بررسی قرار گرفته است. [4]

$$X_r(t) = \frac{m_o - m(t)}{R_{o,t}m_{oc}} \quad (1-1)$$

$$X_o(t) = \frac{m(t) - m_r}{R_{o,t}m_{oc}} \quad (2-3)$$

که در این معادلات اندیس O مربوط به واکنش اکسایش و اندیس r مربوط به واکنش کاهش می باشد، X بیانگر نرخ تبدیل، m جرم بیانگر جرم کلی در زمانی که حامل اکسیژن به طور کلی اکسایش و یا کاهش یافته، m(t) بیانگر جرم در زمان R_{o,t}، t بیانگر ظرفیت حمل اکسیژن حامل و m_{oc} برابر با جرم حامل اکسیژن می باشد. که در این معادلات ظرفیت حمل اکسیژن توسط حامل برابر با معادله ی ۳-۳ است: [5]

$$\begin{aligned} \text{Experimental Oxygen Transfer Capacity (\%)} \\ = 100\% * \frac{\text{Initial Mass} - \text{Mass}(t)}{\text{Initial Mass}} \end{aligned} \quad (3-3)$$

گفتنی است که این آزمون با متغیر زمان و دما انجام شده و در طی این آزمون از حامل های مختلف برای مقایسه ی عملکرد بستر حامل بر پایه ی فلزات مختلف استفاده شده است. که در بخش بعدی به بررسی سه نمونه ازین پژوهش ها و مقایسه آنها با یکدیگر می پردازیم:

بررسی بستر حامل اکسیژن منگنز، کائولن تولید شده به روش اسپری درایر حامل اکسیژن

لی لیو و همکاران [4] به منظور بررسی رفتار سینتیکی واکنش های اکسایش و کاهش چرخه احتراق شیمیایی از بستر کاتالیستی منگنز، کائولن با درصد وزنی ۹ به ۱ و مشخصات فیزیکی جدول ۱ استفاده کردند.

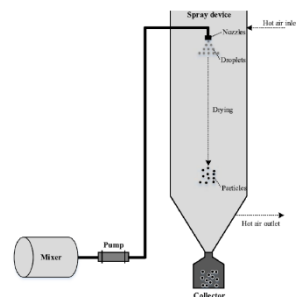


جدول ۱: مشخصات فیزیکی حامل اکسیژن [4] MnOC

Physical properties of the fresh manganese oxygen carrier (MnOC).

$d_p(\mu\text{m})$	$\rho_s(\text{kg/m}^3)$	Porosity	BET(m^2/g)	$u_{\text{mf,OC}}(\text{m/s})$	$R_{\text{O}_2}(\text{wt}\%)$
180-250	2550	0.51	2.15	0.016 ¹	4.5

¹ Minimum fluidization velocity was calculated at 900 °C in N₂ atmosphere



شکل ۴: شماتیک روش اسپری درایر مورد استفاده به منظور تولید حامل اکسیژن [4] MnOC

همچنین در این پژوهش از روش اسپری درایر مطابق شکل ۴ استفاده شده است. به منظور شبیه سازی و مدل سازی داده های آزمایشگاهی از روش، K-L Model² استفاده شده است که معادلات آن به صورت خلاصه در زیر آورده شده است:

$$-U_b \frac{dC_{b,i}}{dz} = K_{be}(C_{b,i} - C_{e,i}), (i = \text{O}_2, \text{H}_2, \text{CH}_4) \quad (3-3)$$

$$\begin{aligned} - (1 - \theta)U_{mf} \frac{dC_{e,i}}{dz} = & -\theta K_{be}(C_{b,i} - C_{e,i}) + f_a(1 - \theta)(1 - \varepsilon_{mf})K_r C_{e,i}, (i \\ & = \text{O}_2, \text{H}_2, \text{CH}_4) \end{aligned} \quad (4-3)$$

که در این معادلات اندیس b مربوط به فاز حباب، اندیس e مربوط به فاز امولسیون و همچنین C برابر با غلظت، U برابر با سرعت گاز، U_{mf} برابر با حداقل سرعت سیال سازی گاز، K_{be} برابر با ثابت تبادل میان فاز امولسیونی و فاز حباب، f_a برابر با درصد حجمی MnOC در فاز جامد و θ برابر با کسر حجمی فاز حباب و ε_{mf} برابر با نسبت حفره در حالت حداقلی سیال سازی می باشد.

با محاسبه معادلات ۳-۳ و ۳-۴ به منظور دستیابی به ثابت سرعت و همچنین در نظر گرفتن مقاومت انتقال جرم در معادلات، معادلات زیر نتیجه می شود.

² Kunii-Levenspiel Model



$$K_r = \frac{1}{\frac{1}{K_{ri}} + \frac{d_p}{6k_g}} \quad (3-5)$$

$$K_{ri} = \frac{R_{o,i} \rho_s}{\alpha M_O} \{k_{chem}(\psi X_e - X_{chem})^{2/3} + k_{diff}[(1 - \psi)X_e - X_{diff}]^{2/3}\} \quad (3-6)$$

$$k_g = (Sh \cdot D_i) / d_p, \quad (i = O_2, H_2, CH_4) \quad (3-7)$$

که در این معادلات K_r برابر با ثابت سرعت واکنش، k_g برابر با ثابت انتقال جرم خارجی، D_i نفوذ مولکولی در نیتروژن، d_p اندازه ذرات حامل اکسیژن، sh عدد شرود، ψ برابر با میزان ضخامت بحرانی بوده و کنترل کننده ی واکنش های شیمیایی می باشد.

$$\frac{dX_{chem}}{dt} = k_{chem}(\psi X_e - X_{chem})^{2/3} C_{e,i}, \quad (i = O_2, H_2, CH_4) \quad (3-8)$$

$$\frac{dX_{diff}}{dt} = k_{diff}[(1 - \psi)X_e - X_{diff}]^{2/3} C_{e,i}, \quad (i = O_2, H_2, CH_4) \quad (3-9)$$

در نهایت نرخ تبدیل واکنش برابر است با :

$$X = X_{chem} + X_{diff} \quad (3-10)$$

استفاده از حامل اکسیژن منگنز خام

بررسی های جینگ چون یان و همکاران [6] در زمینه ی عملکرد حامل اکسیژن منگنز خام در حلقه ی احتراق شیمیایی انجام شد که در جدول ۲ عناصر تشکیل دهنده این بستر آورده شده است. [۵]

جدول ۲: عناصر تشکیل دهنده ی حامل اکسیژن منگنز خام [6]

Elemental compositions of the fresh manganese oxygen carrier (mass-%).

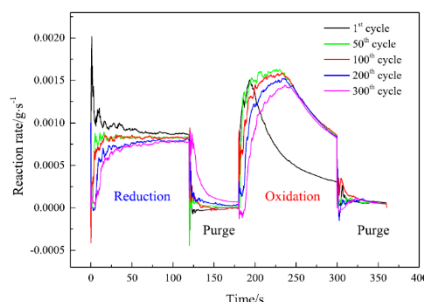
Compositions	Mn	Fe	Si	Al
Contents	38.31	6.03	7.39	2.52
K	Na	Ca	Mg	Ti
0.39	0.16	0.07	0.09	0.18

همچنین در این پژوهش با استفاده از روش FB-TGA و همچنین معادلات پایه ای (۳-۱) و (۳-۲) و (۳-۳) در خصوص رفتار سینتیکی حامل اکسیژن منگنز خام به نتایج زیر دست یافتند.



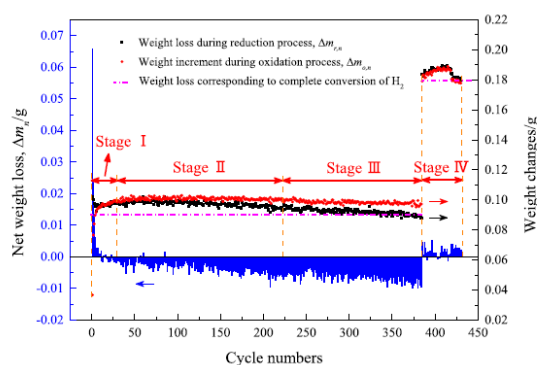
بررسی سرعت واکنش های چرخه احتراق شیمیایی

نمودار ۵ بیانگر سرعت واکنش های چرخه ی احتراق شیمیایی برحسب زمان می باشد. با بررسی شکل ۵ مشاهده می شود که با افزایش تعداد چرخه های احتراق سرعت واکنش های اکسایش و کاهش ، کاهش می یابد، می توان حدس زد که در این خصوص با افزایش تعداد چرخه در فرآیند کاهشی سطح ذرات حامل اکسیژن دچار رسوب شده و این مورد سبب افزایش مقاومت بستر نسبت به نفوذ جریان گازی در سیستم می شود و همین مورد سبب کاهش میزان ظرفیت حمل اکسیژن در حامل اکسیژن مورد بررسی می شود.



شکل ۵: سرعت واکنش های چرخه ی احتراق شیمیایی برحسب زمان [6]

در هر حال بنظر می رسد که لایه ی رسوب گرفته می تواند تا حدی در واکنش اکسایشی تخریب شود. با افزایش تعداد چرخه ها منگنز خام تحت فرآیند ذکر شده از Mn_2O_3 به Mn_3O_4 تبدیل می شود همچنین میزان از جرم از دست رفته نیز با افزایش تعداد چرخه ها افزایش می یابد (معادله ی ۳-۱) و همچنین اختلاف میان جرم از دست رفته در فرآیند اکسایش و در فرآیند کاهش فاصله ی بیشتری پیدا می کنند.



شکل ۶: بررسی تغییرات وزن در طول چرخه های احتراق شیمیایی میان واکنش های اکسایش و کاهش [6]

بررسی حامل پلی متالی و مدلسازی به روش Growth-kinetics

ویلیام بنینوسکا و همکاران [5] نیز روی بررسی سینتیک و رفتار فرآیندی چرخه احتراق شیمیایی با تمرکز روی فرآیند های اکسایش و کاهش پژوهشی انجام داده اند که در این پژوهش از حامل اکسیژن منگنر MnO_2 تحت روش فرآیندی FB-TGA استفاده کرده اند که در این بررسی از مدل آرنیوسی ثابت سرعت معادله ی ۱۱-۳ استفاده کرده است.

$$k_s(T) = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

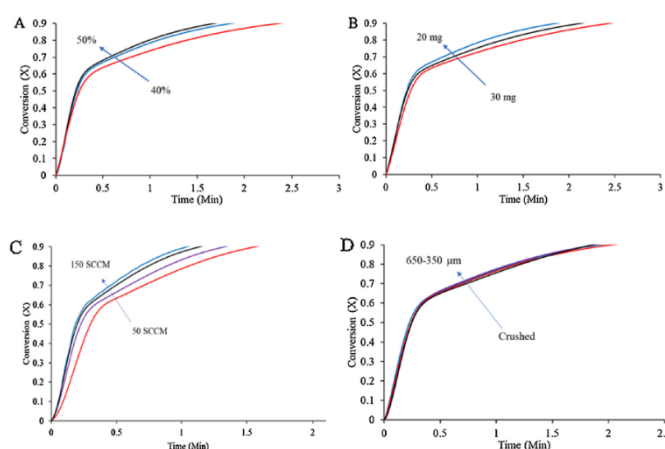
(۳-۱۱)



در این پژوهش با ساده سازی معادلات سینتیکی به منظور دستیابی به نرخ تبدیل واکنش معادله ی ۱۲-۳ بدست آمده است.
(۱۲-۳)

$$\ln(t) = (\ln(X) - \ln(k_0)) + \frac{E_a}{RT}$$

که در این معادلات t برابر با زمان، X برابر با نرخ تبدیل، K_0 ثابت سرعت اولیه، E_a انرژی فعالسازی، T دما و R ثابت جهانی گاز ها می باشد. با استفاده از روش FB-TGA، نمودار های شکل ۷ در این پژوهش بدست آمده است.

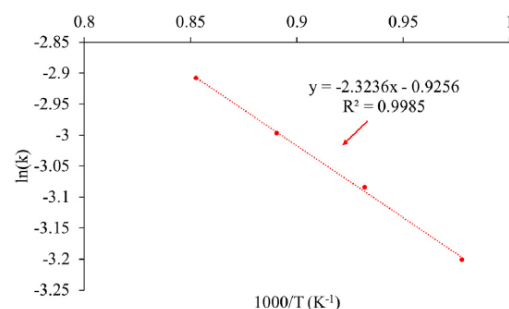


شکل ۷: نمودار های نرخ تبدیل بر حسب زمان در A: درصد های مختلف حامل اصلی در بستر مورد استفاده

B: جرم حامل C: نرخ جریان گاز ورودی و D: اندازه ذرات حامل اکسیژن [6]

با مشاهده نمودار A مشخص می شود که بهینه ترین غلظت حامل اصلی در بستر مورد استفاده برابر با ۴۵ درصد حجمی بوده که استفاده از غلظت پایین تر از این عدد سرعت کمتری داشته و بالا رفتن غلظت از ۴۵ درصد حجمی تاثیر بسزایی در نرخ تبدیل واکنش ندارد. همچنین با مشاهده ی نمودار استفاده از ۲۰ میلی گرم حامل اکسیژن در بستر تاثیر بیشتری در سرعت واکنش در شرایط آزمایشی دارد. همچنین در نرخ جریان های گازی نیز عدد ۱۲۵ سانتی متر مکعب بر دقیقه گاز آرگون که در شرایط آزمایشی مورد استفاده قرار می گیرد بهینه ترین نرخ جریان گازی بوده که بیش از آن تاثیر بسزایی بر روی نرخ تبدیل ندارد، همچنین در مورد اندازه ذرات نیز می توان گفت با مقایسه دو نمونه در نمودار D تغییرات بسزایی در نرخ تبدیل واکنش مشاهده نمی شود.

به منظور مدل سازی رفتار سینتیکی فرآیند چرخه احتراق شیمیایی توسط مدل سازی آرنیوسی معادله ی ۱۲-۳، ثابت سرعت در دماهای مختلف در شکل ۸ آورده شده است.



شکل ۸: ثابت سرعت بر حسب دما تحت مدل آرنیوس [6]

همچنین در این مقاله مدل های پیش بینی کننده ی دیگری نیز بررسی شده که از پایه ی معادلات ۱۳-۳ و ۱۴-۳ استفاده شده است.

$$\int (k) dt = \int \frac{1}{f(X)} dX \quad (3-13)$$

$$\int \frac{1}{f(X)} dX = g(X) \quad (3-14)$$

که در این معادلات انتگرال ثابت سرعت بر حسب زمان را برابر تابعی بر حسب نرخ تبدیل قرار می دهیم. مدل های پیشنهادی در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳: مدل های پیشنهادی بررسی سینتیک [6]

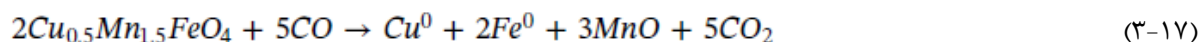
Summary of possible models and the derived function.

Model	Mechanism $f(X) = (\frac{1}{k}) \frac{dX}{dt}$	Integration $g(X) = kt$	Rearrangement $X = f(t)$
Nucleation and Growth (JMAEK)	$n(1-X)[- \ln(1-X)]^{\frac{n+1}{n}}$	$[- \ln(1-X)]^{\frac{1}{n}}$	$1 - \exp[-(kt)^n]$
Prout-Tompkins (PT)	$X(1-X)$	$\ln[\frac{X}{1-X}]$	$\left[1 + \frac{1}{\exp(kt) - n}\right]^{-1}$
1-D Contraction (1D Con)	1	X	kt
2-D Contraction (2D Con)	$2(1-X)^{\frac{1}{2}}$	$1 - (1-X)^{\frac{1}{2}}$	$1 - (1-kt)^2$
3-D Contraction (3D Con)	$3(1-X)^{\frac{2}{3}}$	$1 - (1-X)^{\frac{1}{3}}$	$1 - (1-kt)^3$
1-D Diffusion (1D Dif)	$\frac{1}{2}X$	X^2	$(kt)^{\frac{1}{2}}$
3-D Diffusion (3D Dif)	$\frac{3}{2}(1-X)^{\frac{2}{3}}[1 - (1-X)^{\frac{1}{3}}]$	$(1 - (1-X)^{\frac{1}{3}})^2$	$1 - \left[1 - (kt)^{\frac{1}{3}}\right]^3$
Zeroth Order (RO 0)	1	X	kt
First Order (RO 1)	$1-X$	$-\ln(1-X)$	$1 - \exp(-kt)$
Second Order (RO 2)	$(1-X)^2$	$\left[\frac{1}{(1-X)}\right] - 1$	$1 - (kt+1)^{-1}$
Third Order (RO 3)	$(1-X)^3$	$\left[\frac{1}{(1-X)^2}\right] - 1$	$1 - (kt+1)^{-\frac{1}{2}}$
z th Order (RO z)	$(1-X)^z$	$\left[\frac{1}{(1-X)^{z-1}}\right] - 1$	$1 - (kt+1)^{-\frac{1}{z-1}}$
Power Law (Pwr)	$X^{-1/e}$	$\frac{X^{-\frac{1}{e}+1}}{-\frac{1}{e}+1}$	kt^b

که در این مدل های پیشنهادی، مدل Growth-kinetics بیشترین میزان سازگاری با داده های آزمایشگاهی را داشته است اما بهر حال نیاز به بهبود این مدل حس شده است که در ادامه به بررسی روش بهبود این مدل در این پژوهش می پردازیم:



در ابتدا به بررسی واکنش های حمل اکسیژن توسط حامل اکسیژن پیشنهادی توسط پژوهشگر می پردازیم:

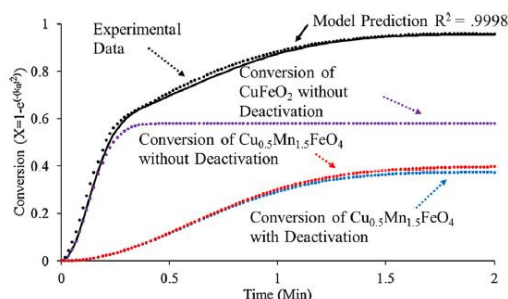


گفتنی است که این پژوهش در راستای احتراق کربن مونواکسید CO انجام شده است. با انجام معادلات ریاضی و مدلسازی توسط روش Growth-kinetics معادله ی زیر قابل استنباط است.

(3-18)

$$X = \varphi_A (1 - e^{-k_{An} t^{nA}}) + \varphi_B (1 - e^{-k_{Bn} t^{nB}}) * (e^{k_{dB} * t})$$

که در این معادله X برابر با نرخ تبدیل، t بیانگر زمان، φ_i بیانگر چگالی اکسیژن، k_{in} برابر با ثابت سرعت رشد هسته گذاری، و n برابر با ثابت هسته گذاری، برای فاز A CuFeO_2 ، فاز B $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{FeO}_4$ می باشد همچنین ثابت k_{dB} بیانگر انرژی غیر فعالسازی می باشد. با بررسی داده های آزمایشگاهی و بررسی مقادیر بدست آمده از مدلسازی در معادله ی (3-18) نمودار شکل ۹ بدست آمده است.



شکل ۹: نمودار نرخ تبدیل بر حسب زمان و مقایسه ی داده های آزمایشگاهی و تئوری [6]

با مشاهده ی نمودار ۹ می توان نتیجه گرفت که مدل پیشنهادی همخوانی بسیار خوبی با داده های آزمایشگاهی دارد و می تواند مدل معتبری برای بررسی سینتیک و نرخ تبدیل واکنش های چرخه ی احتراق شیمیایی باشد.

نتیجه گیری:

با توجه به پژوهش های انجام شده می توان اظهار نظر کرد که استفاده از روش FB-TGA می تواند تا حدود زیادی، رفتار فرآیندی و سینتیکی فرآیند چرخه ی احتراق شیمیایی را از نظر آزمایشگاهی شبیه سازی کرده و از نظر تئوری نیز می توان برای دستیابی به مدل نزدیک به حالت آزمایشگاهی از روش های K-L Model و Growth-Kinetics استفاده کرده و تا حدود زیادی میزان نرخ تبدیل در زمان های مختلف از واکنش را با توجه به شرایط فرآیندی و نوع حامل مورد استفاده تخمین زد.



اکسیدهای منگنز سنتزی و معدنی جهت احتراق چرخه شیمیایی

جهت بررسی اکسیدهای منگنز سنتزی و معدنی جهت احتراق چرخه شیمیایی به بررسی و مرور چند مقاله و پژوهش معتبر می پردازیم:

بررسی ماده معدنی OXMN009

پژوهش های ادواردو آرانگو دورانگو [7] در زمینه ی استفاده از ماده ی معدنی منگنز بعنوان حامل اکسیژن در فرآیند احتراق چرخه ی شیمیایی با ماده ی OXMN009 بعنوان حامل اکسیژن و مشخصات جدول ۴ انجام شد.

جدول ۴-۱: مشخصات فیزیکی و تشکیل دهنده های [۷] OXMN009

elements (XRF analysis %p/p)					
Si	Fe	Al	Ca	Mn	O
2.23	1.51	0.42	0.14	70.74	24.48
main phases (XRD analysis)					
hausmannite (Mn_3O_4), bixbyite (Mn_2O_3)					
physical characteristics ⁹					
crushing strength (N)	particle size (μm)	apparent density (kg/m^3)			
5.6	100–300	1887			

با پژوهش های انجام شده مشخص شد که ماده ی OXMN009 بر پایه ی منگنز ، ماده ی معدنی با قیمت پایین و صرفه ی اقتصادی جهت استفاده بعنوان حامل اکسیژن در فرآیند سوختن گازهای بر پایه ی کربن می باشد. استفاده از آن به جهت دارا بودن خواص مکانیکی بالا و نیمه عمر نسبتا بالا مقرون به صرفه بود و همچنین در مورد سرعت واکنش های احتراق چرخه ی شیمیایی و انرژی فعالسازی واکنش نیز آزمایشاتی انجام شد که در آنها از روش FB-TGA و همچنین گازهای فرآیندی کربن مونواکسید و هیدروژن استفاده شد، که با توجه به آزمایشات انجام شده مشخص شد که استفاده از این ماده بعنوان حامل اکسیژن، این ماده تجمع ذرات نداشته و خواص مکانیکی بالا و در نهایت دارای درصد تبدیل و سرعت واکنش نسبتا بالای می باشد. جدول ۴-۲ نشان دهنده ی پارامتر های سینتیکی بدست آمده از آزمایشات می باشد.

جدول ۵: پارامتر های سینتیکی بدست آمده از آزمایشات [7] OXMN009

material	reactant	concentration (% v/v)	n	E_a (kJ/mol)	temperature ($^{\circ}C$)	k_0 ((m/s)(mol/m ³) ¹⁻ⁿ)
OXMN009	CO	15–50	1.1	11.2	650–950	0.12
	H ₂	15–50	1.1	18.7	650–950	0.53
	O ₂	5–21	0.9	9.2	650–950	0.04

استفاده از منگنز پوشش داده شده توسط منیزیم اکساید-کائولن

پژوهش های لی لیو و همکاران [8] در زمینه ی استفاده از منگنز پوشش داده شده توسط منیزیم اکساید (MgO) و کائولن بعنوان حامل اکسیژن در فرآیند های احتراق چرخه ی شیمیایی انجام شده است. در این بررسی ها از سه نمونه منگنز با ترکیبات جدول ۶ استفاده شده است.

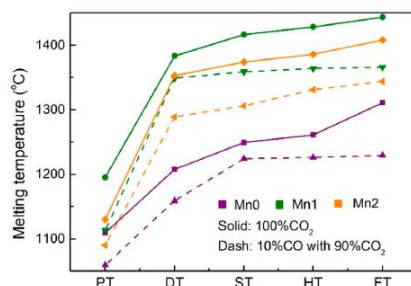
جدول ۶: ترکیبات حامل اکسیژن مورد استفاده [8]

name	composition (wt %)									
	Mn	Fe	Si	Al	Na	K	P	Mg	Ca	Ti
Mn0	48.57	8.29	4.77	0.832	1.14	0.62	0.32	0.27	0.16	0.17
Mn1	46.64	6.97	4.76	2.03	0.93	0.38	0.30	2.19	0.15	0.27
Mn2	45.20	6.79	5.67	2.67	0.95	0.41	0.37	1.88	0.19	0.35



همچنین در این پژوهش از منیزیم اکساید-کائولن بخاطر بالا بردن خواص مقاومتی و همچنین دمای ذوب منگنز استفاده شده است، نمونه های $Mn1$ و $Mn2$ پوشش داده شده توسط ترکیب منیزیم اکساید-کائولن هستند که توسط همزن مکانیکی بمدت یکساعت تهیه شده اند، همچنین اندازه ذرات آنها در بازه ی ۱۶۰ تا ۲۰۰ میکرون می باشد. در نهایت با آزمایشات انجام شده نتیجه حاصل شد که استفاده از $Mn0$ سبب افت کاهش جرم در فرآیند کاهش از ۴.۵ درصد به ۳.۵ درصد در دمای ۸۵۰ درجه ی سانتیگراد می باشد، همچنین این مقدار برای $Mn1$ برابر با ۳.۵ درصد و برای $Mn2$ برابر با ۲.۵ درصد وزنی می باشد. استفاده از منیزیم اکساید-کائولن برای پوشش منگنز خام می تواند پایداری این حامل اکسیژن را در شرایط فرآیندی افزایش دهد.

همچنین فاکتور مقاومت خردشدن برای نمونه های تهیه شده اندازه گیری شد که در این آزمایشات مقاومت خرد شدن برای نمونه ی $Mn0$ ، $Mn1$ ، $Mn2$ به ترتیب برابر است با ۳۰۵، ۵۲۰.۹۹ و ۵۱۵.۵۸۶ که این اعداد به وضوح نشان دهنده ی افزایش مقاومت خرد شدن و در نهایت افزایش نیمه عمر در نمونه های حاوی پوشش منیزیم اکساید-کائولن می باشد. نتایج مربوط به دمای ذوب نمونه ها نیز در شکل ۱۰ آورده شده است:



شکل ۱۰: دمای ذوب بر حسب دماهای فرآیندی نمونه های $Mn0$ و $Mn1$ و $Mn2[8]$

با توجه به نمودار ۱۰ می توان گفت که در مورد دمای (PT) Prototype Temperature، دمای مربوط به نمونه ی $Mn0$ که برابر با ۱۱۰۹ درجه ی سانتیگراد است با بهبود به $Mn1$ می تواند تا دمای ۱۱۹۵ درجه ی سانتیگراد افزایش یابد. که این مسئله به این معناست که هردو راکتور هوا و سوخت می توانند در مورد استفاده از $Mn1$ در دماهای بالاتری فعالیت کنند که در نهایت منجر به بهبود درصد تبدیل واکنش در راکتور سوخت می شود.

استفاده از چهار نمونه ی منگنز مختلف

بررسی های داتوفنگ می و همکاران [9] در زمینه ی استفاده از چهار نمونه ی منگنز مختلف بعنوان حامل اکسیژن در فرآیند احتراق چرخه ی شیمیایی زغال قیر انجام شد که مشخصات و ترکیبات نمونه های مورد استفاده در جدول ۷ آورده شده است.



جدول ۷: مشخصات نمونه های مختلف مگنز استفاده شده بعنوان حامل اکسیژن [9]

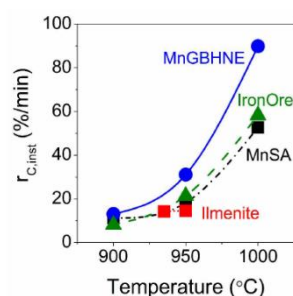
	MnSA	MnGBHNE	MnGBMPB	MnBR
Element distribution (wt.%)				
Mn	39.8	46.6	53.0	44.6
Fe	14.6	5.1	3.6	5.2
Si	3.3	4.2	1.6	4.1
Al	0.2	3.8	2.8	4.1
Ca	5.3	0.9	0.7	1.0
Mg	0.5	0.1	0.1	0.4
Ti	-	0.1	0.1	0.3
Na	0.1	-	-	-
K	-	0.8	0.6	1.5
O*	36.2	38.4	37.5	38.9
Bulk density (kg/m ³)	3510	2570	2900	2230
BET surface area (m ² /g)	0.6	10.1	7.4	12.2
Porosity (vol.%)	12.3	35.7	30.2	47.3
Crushing strength (N)	4.6	1.8	2.4	1.0
Oxygen transport capacity (wt.%)	4.7	5.0	5.8	5.2

*Oxygen was determined by difference

این بررسی در راکتور بستر سیال بچ در دماهای مختلف بین ۹۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه ی سانتیگراد و استفاده از زغال حاصل شده از زغال قیر به منظور بررسی ظرفیت حمل اکسیژن نمونه ها انجام شد، که در این آزمایش نمونه های مورد بررسی سرعت واکنش بالاتری نسبت به نمونه های حاوی آهن در همان شرایط آزمایشگاهی نشان دادند، همچنین نتایج نشان داد که وجود سدیم Na و پتاسیم K و کلسیم Ca در حامل اکسیژن در شرایط فرآیندی می توانند آزاد شده و به جریان گازی بپیوندند و بعنوان کاتالیست واکنش گازی شدن زغال عمل کنند.

سرعت واکنش احتراق با افزایش چرخه های فرآیند تا زمان رسیدن به حالت پایدار و عمل کردن سدیم، پتاسیم و کلسیم بعنوان کاتالیست کاهش می یابد و بعد از آن پایدار می ماند. در مورد نمونه ی MnGBHNE سرعت پایدار واکنش از استفاده از آهن بعنوان حامل اکسیژن بالاتر است و در این نمونه بیشتر پتاسیم موجود آزاد شده و بعنوان کاتالیست عمل می کند. در مورد استفاده از MnGBHNE نیز در دماهای مختلف سرعت واکنش تقریباً ۱.۵ برابر سرعت مشاهده شده در مورد نمونه ی MnSA و حاوی آهن می باشد (شکل ۱۱). و در نهایت نیز تخمینی از میزان بازدهی MnGBHNE در فرآیند حبس کربن دی اکسید زده شد که بنابرآن استفاده از این حامل اکسیژن می تواند تا بازدهی ۹۹ درصد را در دمای ۱۰۰۰ درجه ی سانتیگراد برای این واکنش تامین نماید.

شکل ۱۱: سرعت واکنش برحسب دما و حامل های مختلف [9]





همچنین مطالعه ی دیگری که توسط ماتياس اشمیتز و همکاران [10] روی احتراق چرخه ی شیمیایی سوخت جامد توسط حامل های اکسیژن بر پایه ی منگنز خام با ترکیبات متفاوت انجام شد، که ترکیبات نمونه های حامل اکسیژن در جدول ۸ آورده شده است.

جدول ۸: ترکیبات حامل های اکسیژن مورد استفاده در پژوهش [10]

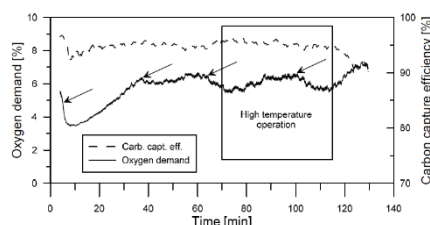
Element	Mangagra	Sinfin	Mesa	Buritram
n				a
Mn	66.36	48.86	39.88	43.61
Si	1.37	4.15	6.91	3.55
Al	3.11	4.76	0.42	2.86
Ca	0.08	0.29	2.48	0.14
Fe	2.95	5.68	13.57	5.58
K	0.69	0.98	0.75	1.57
Mg	0.05	0.15	0.49	0.37
Na	0.04	0.07	0.17	0.00
P	0.11	0.11	0.04	0.00
Ti	0.09	0.25	0.05	0.22
Ba	0.27	0.21	1.11	1.61
Cu	0.05	0.08	0.07	0.02
S	0.06	0.07	0.11	0.05
Zn	0.06	0.10	0.01	0.22
Sum	75.29	65.76	66.04	59.81
LOI	2.4	-1.8	0.8	13.4

در نهایت در بخش نتایج این پژوهش آورده شده است که حلقه ی احتراقی به مدت ۴۲ ساعت با ۳ نوع حامل اکسیژن برپایه ی منگنز با اسامی Mangagran، Sinfin، و Mesa برای احتراق چوب و زغال بعنوان سوخت انجام شد. تمامی حامل های نامبرده دارای واکنش پذیری بالا بوده که نیاز به اکسیژن را کاهش داده اند. نتایج اصلی پژوهش از قرار زیر است:

- در دمای ۹۷۰ درجه ی سانتیگراد و استفاده از زغال چوب بعنوان سوخت، Mangagran و Sinfin به ترتیب دارای ۷ و ۷.۲ درصد نیاز به اکسیژن بوده و در شرایط پایدار فرآیندی دارای بازدهی به ترتیب ۹۰.۵ و ۹۳.۱ درصد هستند.
- با شرایط فرآیندی فوق، حامل اکسیژن Mesa توانایی فرآیند نداشته و در دماهای حتی پایینتر نیز دچار پدیده ی تجمع مولکولی می شود.
- طول عمر نمونه های Sinfin، Mangagran و Mesa به ترتیب برابر ۱۰۹، ۲۸۴ و ۹۹ ساعت می باشد، که با توجه به نتایج پژوهش های قبل می توان نتیجه گرفت که بعضی از سنگ های معدنی منگنز نظیر Sinfin دارای طول عمر منطقی و بالایی به منظور استفاده در فرآیند احتراق چرخه ی شیمیایی هستند.
- نمونه ی Sinfin دارای کاربری بالایی بعنوان حامل سوخت می باشد به طوری که نسبت به ilmenite دارای اکسیژن خواهی نسبتا پایینتر و در نتیجه درصد تبدیل بالاتری می باشد. که در شکل ۱۲ نمودار اکسیژن خواهی و بازدهی واکنش برحسب زمان آورده شده است.



در پژوهش دیگری که توسط مهدی ارجمند و همکاران [11] در خصوص استفاده از منگنز خام بعنوان حامل اکسیژن در فرآیند احتراق چرخه ی شیمیایی سوخت های جامد انجام شد از نمونه های منگنز با مشخصات و ترکیبات جدول ۹ استفاده شد.



شکل ۱۲: اکسیژن خواهی و بازدهی حبس کربن بر حسب زمان برای نمونه ی Sinfin[10]

جدول ۹: ترکیبات منگنز معدنی مورد استفاده [11]

Elemental analysis of the investigated manganese ores.

	Content (wt.%)					
	S. Africa B	S. Africa A	Norway	Brazil	Slovakia	Egypt
SiO ₂	4.13	1.32	10.5	9.17	11.1	3.35
Al ₂ O ₃	0.317	0.372	4.49	7.65	0.454	1.1
CaO	7.58	5.76	2.33	0.291	9.46	14.2
Fe ₂ O ₃	18.7	26.6	8.48	8.02	8.23	22.8
K ₂ O	<0.1	0.176	0.467	1.25	0.835	0.252
MgO	1.08	0.776	0.465	0.661	2.83	1.55
MnO	63.3	57.2	63.3	68.8	62.3	48.8
Na ₂ O	<0.05	0.085	<0.05	<0.05	0.432	0.559
P ₂ O ₅	0.0773	0.0974	0.114	0.129	0.0609	0.145
TiO ₂	0.017	0.0256	0.0987	0.661	0.0553	0.0423

جدول ۱۰: مشخصات فیزیکی و مکانیکی منگنز های معدنی مورد استفاده [11]

Specification and physical characteristics of the investigated manganese ores.

Origin (Supplier)	S. Africa B Nchwaning (Assmang)	S. Africa A Wessels (BHP Billiton)	Norway Mo i Rana (Tinfoss)	Brazil Buritirama (Mineração Buritirama S.A.)	Slovakia Bratislava (Kerametal)	Egypt Sinai Peninsula (Sinai Manganese Co.)
Bulk (tapped) density, ρ_b (g/cm ³)	2.09	2.43	1.63	1.72	1.67	1.45
BET specific surface area, S (m ² /g)	0.63	0.65	6.73	3.13	5.07	7.09
Crushing strength (N)	1.5	2.3	1.2	1.1	1.4	1.7

همچنین این نمونه ها دارای خواص فیزیکی و مکانیکی جدول ۱۰ هستند.

در نهایت با بررسی و آزمایشات انجام شده نتایج زیر حاصل شد:

- سه نمونه از منگنز های مورد استفاده مقدار کمی آزاد سازی اکسیژن در محیط خنثی نشان دادند. با استفاده از متان بعنوان سوخت مشاهده شد که بازدهی گاز با افزایش دما برای تمامی نمونه های مورد استفاده افزایش می یابد که می توان نتیجه گرفت که افزایش دما منجر به افزایش سرعت واکنش در تمامی نمونه های مورد استفاده می شود.
- با استفاده از سوخت جامد در تمامی نمونه های مورد آزمایش، منگنز اکساید بعنوان حامل اکسیژن عمل کرده و نسبت به ilmenite دارای سرعت گازی شدن و نرخ تبدیل بیشتری هستند.
- با استفاده از منگنز های پایه ی آلکالی، در ساختار بستر مورد استفاده پدیده ی چنل شدن و حفره بوجود می آید که رفتار عادی ای در این واکنش ها محسوب می شود. آزمایش عنصر سطحی نشان داد که نمونه های اسلواکی و مصری دارای درصدی از پتاسیم و سدیم هستند که این عناصر بر روی سطح سوخت جامد نیز یافت شده اند.



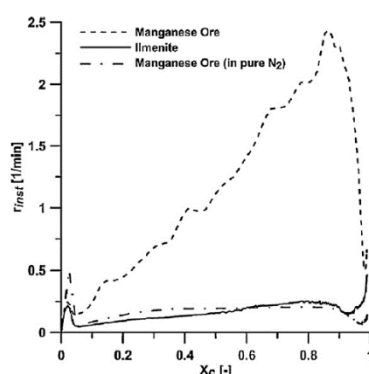
- سرعت واکنش گازی شدن زغال می تواند توسط غلظت پتاسیم و سدیم در منگنز مورد استفاده کنترل شود. بعنوان مثال با افزایش میزان ناخالصی های سدیم و پتاسیم در حامل مورد استفاده که بعنوان کاتالیست واکنش گازی شدن زغال شناخته می شوند، سرعت این واکنش نیز افزایش می یابد.
- در بررسی دیگری که توسط مهدی ارجمند و همکاران [12] صورت گرفت مقایسه ای میان نمونه ی منگنز و ilmenite بعنوان حامل اکسیژن انجام شد که مشخصات این دو نمونه در جدول ۱۱ آورده شده است.

جدول ۱۱: ترکیبات نمونه ی منگنز و ilmenite بعنوان حامل اکسیژن [12]

Chemical composition analysis of the manganese ore and ilmenite concentrate.

	Content [wt.%]	
	Brazilian manganese ore	Norwegian ilmenite concentrate
Mn	45.0	–
Fe	6.0	34.36
Fe ₂ O ₃	–	12.41
Cr ₂ O ₃	–	0.063
S	0.05	0.028
P	0.085	–
P ₂ O ₅	–	0.02
MgO	–	4.65
TiO ₂	–	44.21
Al ₂ O ₃	9.5	1.09 (+ CaO, V ₂ O ₅ , MnO)
K ₂ O	2.6	–
BaO	3.0	–
ZnO	0.3	–
C	0.6	–
B	<15 ppm	–
SiO ₂	11.0	3.14

با توجه به آزمایشات انجام شده در خصوص نرخ گازی شدن زغال مشخص شد که استفاده از منگنز بعنوان حامل اکسیژن نسبت به ilmenite دارای سرعت بیشتری در گازی شدن زغال بوده که می تواند بدلیل آزاد شدن اکسیژن در گاز فرآیند، جلوگیری از محدود کردن هیدروژن و تاثیرات کاتالیستی منگنز در هنگام واکنش باشد، همچنین با توجه به قیمت پایین استفاده منگنز میتواند در مورد واکنش های احتراقی مورد استفاده قرار گرفته و بخوبی نقش حامل اکسیژن و در بعضی موارد کاتالیستی را اجرا کند. در شکل زیر سرعت واکنش گازی شدن برای دو نمونه ی گفته شده در هنگام استفاده از کک پتروشیمی بر حسب درصد تبدیل کک پتروشیمی آورده شده است که بخوبی گویای فرق میان این دو نمونه می باشد.



شکل ۱۳: سرعت واکنش بر حسب درصد تبدیل کک پتروشیمی برای نمونه های منگنز و ilmenite [12]



استفاده از $Mn_3O_4/Mg-ZrO_2$ بعنوان حامل اکسیژن

در پژوهشی که توسط تی. متیسون [13] انجام شد از ماده ی سنتزی $Mn_3O_4/Mg-ZrO_2$ بعنوان حامل اکسیژن در واکنش احتراق حلقه ی شیمیایی استفاده شد، که این آزمایش در راکتور ۳۰۰ واتی پیوسته انجام شده است. در نهایت با توجه به آزمایشات انجام شده نتیجه حاصل شد که بستر حامل مذکور در دمای ۱۴۲۳ کلوین حامل اکسیژن مناسبی بوده، سرعت سایش پایینی داشته و فاقد تجمع می باشد. این حامل ظرفیت انتقال اکسیژن مناسبی برای سوختن سوخت گازی در مقیاس آزمایشگاهی دارد. این حامل عملکرد بهتری برای گازهای سنتزی نسبت به متان داشته به طوریکه بازدهی سوختن گاز سنتز توسط این حامل به ۹۹/۹۹ درصد در محدوده ی دمایی بین ۱۰۷۳ تا ۱۲۲۳ کلوین می رسد، البته این مسئله در حالتی است که برای سوختن گاز شهری و متان بازده برابر با ۹۹ درصد است.

مخلوط اکسید منگنز با سایر اکسیدها در احتراق چرخه شیمیایی

در این بخش به بررسی مروری پژوهش های انجام شده در زمینه ی مخلوط اکسید منگنز با سایر اکسیدها در احتراق چرخه شیمیایی می پردازیم:

پژوهش های دوانه دی. میلر و همکاران [14] در زمینه ی بررسی برهمکنش میان منگنز با پوشش آلومینوسیلیکات در طی فرآیند احتراق چرخه شیمیایی در دمای ۱۱۰۰ درجه ی سانتیگراد و با استفاده از حامل اکسیژن بر پایه ی آهن-منگنز انجام شد که در این پژوهش از حامل های اکسیژنی با ترکیبات جدول ۱۲ استفاده شده است:

جدول ۱۲: ترکیبات حامل اکسیژن مورد استفاده [14]

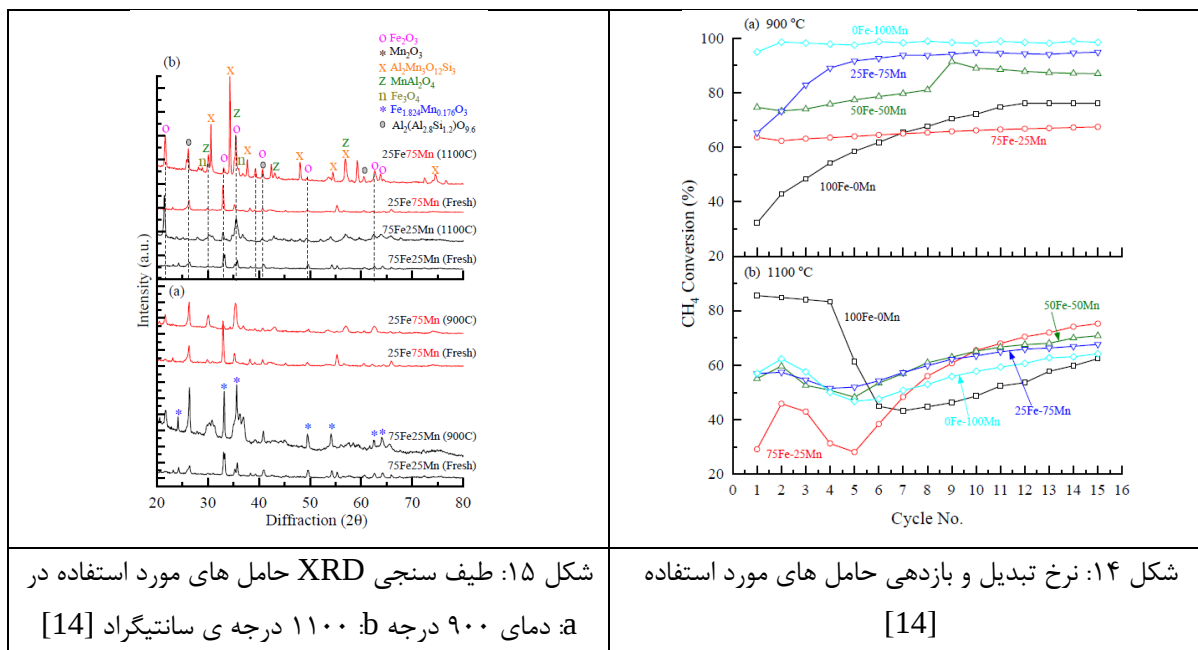
Carrier	Fe	Mn	Label
1	100% (40 wt%)	0% (0 wt%)	100Fe0Mn
2	75% (30 wt%)	25% (10 wt%)	75Fe25Mn
3	50% (20 wt%)	50% (20 wt%)	50Fe50Mn
4	25% (10 wt%)	75% (30 wt%)	25Fe75Mn
5	0% (0 wt%)	100% (40 wt%)	0Fe100Mn

با استفاده از نتایج آزمایشات بدست آمده در این پژوهش نتیجه حاصل شد که استفاده از 100Fe0Mn/FCC بعنوان حامل اکسیژن دارای کمترین میزان بازدهی ظرفیت حمل اکسیژن بوده که در چرخه ۱۵ام در دمای ۹۰۰ درجه ی سانتیگراد دارای ۲۷ درصد بازدهی می باشد. با افزایش دما به ۱۱۰۰ درجه ی سانتیگراد سبب افزایش بازدهی این حامل تا عدد ۶۷ درصد می شود. تمامی حامل های اکسیژن بر پایه ی آهن-منگنز نسبت به کربن دی اکسید در دمای ۹۰۰ درجه ی سانتیگراد انتخاب پذیر بوده و با افزایش دما تا عدد ۱۱۰۰ درجه این انتخاب پذیری به سمت کربن مونواکسید انتقال می یابد. که افزایش بازدهی مذکور در اثر افزایش دما می تواند در نتیجه ی افزایش تشکیل کربن مونواکسید باشد.

همچنین حامل اکسیژن 0Fe100Mn دارای بیشترین میزان بازدهی بوده که این میزان در دمای ۹۰۰ درجه ی سانتیگراد در چرخه ی ۱۵ام برابر با ۷۵ درصد بوده و با افزایش دما تا عدد ۱۱۰۰ درجه ی سانتیگراد این میزان کاهش یافته و به عدد ۴۶ درصد میرسد که این کاهش بازده می تواند سبب محدودیت های سینتیکی و ترمودینامیکی در دمای بالا شود. همچنین در این دما با بررسی نتایج آزمایشات XRD و طیف سنجی رامان (شکل ۱۵) تشکیل فازهای $MnAl_2O_4$ و $Al_2Mn_3Si_3O_{12}$ مشهود است که می تواند سبب کاهش بازدهی این حامل اکسیژن در این دما باشد. همچنین تمامی حامل های اکسیژن بررسی شده در این پژوهش در دمای بالا مقداری از تجمع مولکولی را نشان داده اند که این عامل یکی دیگر از عوامل دیگر برای



کاهش بازدهی حامل مورد استفاده باشد. شکل ۱۴ نشان دهنده ی بازدهی و نرخ تبدیل حامل های مورد استفاده در این پژوهش می باشد.

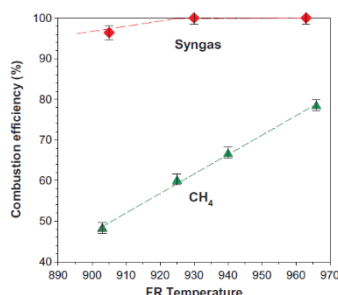


شکل ۱۵: طیف سنجی XRD حامل های مورد استفاده در
a: دمای ۹۰۰ درجه b: ۱۱۰۰ درجه ی سانتیگراد [14]

شکل ۱۴: نرخ تبدیل و بازدهی حامل های مورد استفاده
[14]

در بررسی هایی که توسط راثول پرز وگا و همکاران [16] در زمینه ی استفاده از ترکیب اکسیدهای منگنز و آهن بعنوان حامل اکسیژن در احتراق چرخه ی شیمیایی سوخت های جامد و گازی انجام شد از حامل اکسیژن با ترکیب $Mn_{0.77}Fe_{0.23}O_3$ استفاده شده که نام آن به اختصار $Mn_{77}Fe$ گذاشته شده است. گفتنی است که این حامل از طریق روش اسپری درایر تولید شده است. حامل استفاده شده بر پایه ی آهن-منگنز در آزمایشات تبدیل کامل سوخت به آب و کربن دی اکسید را در احتراق گاز سنتز در دمای بالاتر از ۹۳۰ درجه ی سانتیگراد را نمایش داده و همچنین بالاترین نرخ بازدهی سوختن را در دمای ۹۶۶ درجه ی سانتیگراد برابر با ۷۸ درصد بوده که با سوختن متان حاصل شده است. (شکل ۱۵)

در طول آزمایشات سوختن زغال سنگ از زغال سنگ های مختلف استفاده شده که بازدهی حبس کربن دی اکسید در این فرآیندها برابر ۵۵ و ۷۴ و ۹۴ درصد و میزان اکسیژن مورد نیاز برابر با ۰.۳ و ۴.۴ و ۱.۵ درصد به ترتیب برای Anthracite و زغال قیر و لیگنیت می باشد که این مقادیر با توجه به مطالعات اخیر نشان دهنده ی بهبود نسبی نسبت به دیگر حامل های اکسیژن بر پایه ی آهن می باشد.



شکل ۱۶: بازدهی سوختن حامل اکسیژن برای متان و گاز سنتز برحسب دما [15]

در پژوهش انجام شده توسط بایه ئونگ ساب کاواک و همکاران [17] که روی عملکرد حامل های اکسیژن بر پایه ی منگنز و آهن، کبالت، نیکل و مس روی احتراق چرخه ی شیمیایی انجام شد، از حامل های جدول ۱۳ استفاده شد.

جدول ۱۳: حامل های مورد استفاده و ترکیبات آنها [17]

	Fe	Co	Ni	Cu	Mn	O
Fe ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃ -Ox	31.21				17.27	51.52
Co ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃ -Ox		35.65			13.72	50.63
Ni ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃ -Ox			30.99		17.07	51.96
Cu ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃ -Ox				30.29	18.97	50.74

پژوهش و آزمایشات انجام شده با استفاده از گاز های هیدروژن و متان نشان داد که استفاده از مس در ترکیبات حامل اکسیژن بر پایه ی منگنز نسبت به استفاده از دیگر ترکیبات گفته شده در بالا بیشترین عملکرد را بعنوان حامل اکسیژن داشته به طوری که سرعت واکنش سوختن در این مورد از تمامی موارد گفته شده در فوق بیشتر است. [18]

در پژوهشی که توسط لی ژو و همکاران [19] به بررسی تاثیرات افزودن فلز مس به حامل اکسیژن بر پایه ی منگنز انجام شد مشاهده شد که افزودن مس بر حامل اکسیژن منگنزی سبب بهبود واکنش پذیری کاهشی منگنز با کربن مونواکسید می شود که با افزایش میزان مس ، این خاصیت نیز افزایش پیدا می کند به طوری که حامل اکسیژن حاوی ۰.۵ درصد مس می تواند بازه ی تبدیل کامل واکنش را ۶ برابر نسبت به منگنز خام بهبود دهد. حامل های اکسیژن بهبود یافته توسط مس می توانند به صورت کامل کربن مونواکسید را اکسید کنند که این اتفاق در دماهای پایین و حتی ۵۰۰ درجه ی سانتیگراد نیز اتفاق می افتد. به دلیل پدیده ی تجمع میزان مس بیشتر از ۲ درصد وزنی پیشنهاد نمی شود.

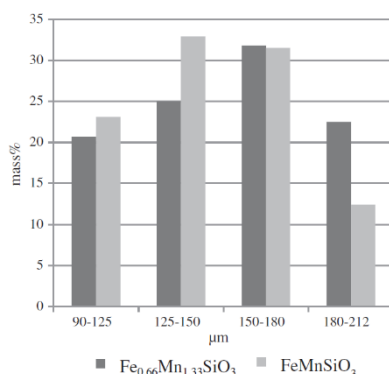
در پژوهش های انجام شده توسط مالین کالن و همکاران [20] از ترکیب اکسیدهای آهن و منگنز و سیلیکا بعنوان حامل اکسیژن در احتراق چرخه ی شیمیایی استفاده شده است که خواص این حامل ها در جدول ۱۴ آورده شده است.



جدول ۱۴: مشخصات فیزیکی و مکانیکی حامل های استفاده شده [20]

Properties of the fresh oxygen carrier particles.

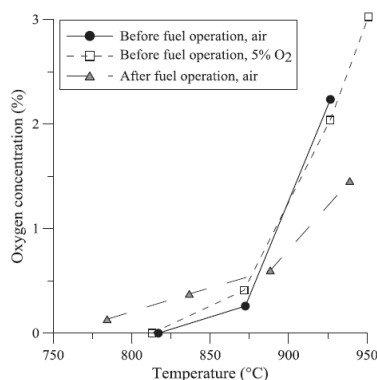
Material	Bulk density (kg/m ³)	Crushing strength (N)	Attrition index (mass%/h)
Fe _{0.66} Mn _{1.33} SiO ₃	1026	1.0	32.3
FeMnSiO ₃	1240	1.2	1.2



شکل ۱۷: اندازه ذرات حامل های مورد استفاده [20]

همچنین اندازه ذرات این حامل ها در نمودار ۱۷ آورده شده است:

در این پژوهش که از راکتور بستر سیال استفاده شد، از گازهای احتراقی گاز سنتز و گاز طبیعی استفاده شد که دو نمونه ی حامل اکسیژن در دمای بین ۸۰۰ تا ۹۵۰ درجه ی سانتیگراد، با افزایش دما میزان آزادسازی اکسیژن آنها افزایش می یابد. که غلظت اکسیژن آزاد شده در این بازه ی دمایی برای دو نمونه ی گفته شده تقریباً یکسان است. اما Fe_{0.66}Mn_{1.33}SiO₃ دارای نرخ تبدیل بیشتری از گاز طبیعی بوده و برای هردو نمونه میزان نرخ تبدیل با افزایش دما افزایش پیدا می کند.



شکل ۱۸: غلظت اکسیژن در بازه های زمانی مختلف از واکنش در صورت استفاده از Fe_{0.66}Mn_{1.33}SiO₃

بعنوان حامل اکسیژن [20]

با استفاده از Fe_{0.66}Mn_{1.33}SiO₃ در دمای حدود ۹۵۰ درجه ی سانتیگراد نرخ تبدیل به ۱۰۰ درصد میرسد. همچنین نرخ تبدیل گاز سنتز نیز با استفاده از Fe_{0.66}Mn_{1.33}SiO₃ نسبت به نمونه ی دیگر بیشتر بوده و تبدیل کامل در این مورد در دمای حدود ۸۰۰ درجه ی سانتیگراد حاصل می شود در صورتی که استفاده از حامل دیگر در این مورد به تبدیل کامل منجر نمی شود. در نهایت نیز نتیجه حاصل شد که استفاده از ترکیب آهن، منگنز و سیلیکا می تواند منجر به ایجاد حامل اکسیژنی بسیار خوب برای واکنش های احتراقی گاز طبیعی و گاز سنتز باشد که دارای فعالیت بالایی بوده و می تواند در هنگام



واکنش با آزادسازی مناسب اکسیژن به درصد تبدیل های بالای واکنش منجر شود. در شکل ۱۸ غلظت اکسیژن در بازه های زمانی مختلف از واکنش در صورت استفاده از $\text{Fe}_{0.66}\text{Mn}_{1.33}\text{SiO}_3$ بعنوان حامل اکسیژن آورده شده است. در پژوهشی که توسط الکساندر شولمان و همکاران [15] در زمینه ی بررسی حامل های مختلف اکسیژن از اکسیدهای منگنز / آهن ، منگنز / نیکل ، منگنز / سیلیکا در حلقه های سوختن متان استفاده شد که مشخصات آنها در جدول ۱۵ آورده شده است:

جدول ۱۵: پایه ی حامل های مورد استفاده [15]

raw materials	wt %
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ batch 4-1	80/20
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ batch 10-2	80/20
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ batch 10-1	60/40
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ batch 4-2	80/20
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ batch 4-3	80/20

همچنین نامگذاری و ترکیب درصدهای حاصل از جدول ۱۵ در جدول ۱۶ آورده شده است:

جدول ۱۶: ترکیبات شیمیایی و خواص مکانیکی نمونه های مورد استفاده [15]

oxygen carrier	identified phases	crushing strength (N)
41M8F950	$\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_3$	0.6
41M8F1100		1.1
41M8F1300		4.5
102M8F1150	$\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_3$	4.8
101M6F1100	$\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_3$	5.3
101M6F1200		3.1
42M8N950	$\text{Mn}_2\text{NiO}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	0.5
42M8N1100	Mn_2NiO_4	1.9
42M8N1300	Mn_2NiO_4	3.0
43M8S950	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	0.2
43M8S1100	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	0.4

با توجه به آزمایشات انجام شده و نتایج حاصل شده از این پژوهش نمونه های 41M8F950 و 41MF1100 دارای بیشترین خاصیت حمل اکسیژن در دمای ۹۰۰ درجه ی سانتیگراد بوده اند. و همچنین تمامی موارد بغیر از نمونه های برپایه ی Mn/Si در دمای ۹۰۰ درجه ی سانتیگراد و گاز نیتروژن حاوی ۱۰ درصد اکسیژن دوباره احیا شده و اکسیژن به ساختار آنها باز میگردد. که در مورد سیستم حاوی Mn/Si اکسید شدن دوباره حامل در شرایط گفته شده غیرممکن است.

نمونه ی 41M8F950 بیشترین میزان تبدیل متان را در دمای ۹۰۰ درجه نشان داد که بازدهی این فرآیند در این دما برابر با ۹۵ درصد بوده است. میزان تشکیل کربن دی اکسید نیز در طول فرآیند سوختن متان نشان دهنده سوختن خوب متان می باشد. همچنین در مورد زمان عمر نمونه های مورد بررسی آزمایشاتی انجام شد که در طی آنها نمونه ی 41M8F950 در تقریباً ۴۱ چرخه واکنش پذیر بوده است (شکل ۱۸) که این حامل اولین حامل اکسیژن مورد بررسی بوده که بازدهی و نرخ تبدیل خوبی داشته که ساختار آن فاقد نیکل است. همچنین افزایش تخلخل در ساختار بستر مورد بررسی میتواند سبب افزایش واکنش پذیری با افزایش محل های واکنش بشود که در نتیجه ی این امر انتقال جرم واکنش بهبود می یابد.

نتیجه گیری

در نهایت این پژوهش با توجه به مطالب بیان شده و مقالات مرور شده می توان گفت که استفاده از اکسید منگنز به منظور حامل اکسیژن در چرخه ی احتراق شیمیایی مربوط به سوخت های جامد، گاز شهری، گاز سنتز و می تواند با توجه به درصد



تبدیل های سینتیکی بالا و مقرون به صرفه بودن آن مورد استفاده قرار گیرد، بدیهی است که استفاده از اکسید منگنز نسبت به حامل های دیگر مورد استفاده در این فرآیند دارای مزایا و معایبی بوده که در زیر به آن می پردازیم:

مزایا

- استفاده از اکسید منگنز بعنوان حامل اکسیژن منجر به افزایش سرعت در واکنش های احتراق چرخه ی شیمیایی نسبت به دیگر حامل های اکسیژن می شود.
- با استفاده از اکسید منگنز می توان به درصد تبدیل های بالا در این واکنش ها دست یافت.
- از نظر اقتصادی هزینه ی پایینی دارد.
- قابلیت ترکیب شدن با دیگر حامل های اکسیژنی را دارد.

معایب

- از نظر مکانیکی مقاومت پایینی دارد
 - در دمای بالا امکان شکسته شدن وجود دارد
 - نیمه عمر آن نسبت به دیگر حامل های اکسیژنی پایین است.
 - ممکن است با توجه به ترکیبات آن، در گاز خروجی از فرآیند ناخالصی هایی از قبیل سدیم وجود داشته باشد.
- لذا در نهایت با توجه به مزایا و معایب گفته شده می توان به منظور بهبود خواص فیزیکی و فرآیندی حامل های اکسیژن بر پایه ی منگنز، از ترکیب این حامل با حامل های دیگر نظیر: اکسیدهای آهن و یا اکسید های مس استفاده کرد.



منابع

- [1] M. M. Hossain and H. I. de Lasa, "Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations—a review," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 63, no. 18, pp. 4433–4451, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.05.028>.
- [2] S. Kumar, J. H. Cho, and I. Moon, "Ionic liquid-amine blends and CO₂BOLs: Prospective solvents for natural gas sweetening and CO₂ capture technology—A review," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 20, pp. 87–116, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.10.019>.
- [3] A. Nandy, C. Loha, S. Gu, P. Sarkar, M. K. Karmakar, and P. K. Chatterjee, "Present status and overview of Chemical Looping Combustion technology," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 59, pp. 597–619, 2016, doi: [10.1016/j.rser.2016.01.003](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.003).
- [4] L. Liu, Z. Li, and N. Cai, "Oxidization and reduction kinetics of a manganese oxygen carrier granulated with the spray drying method at a tonnage scale for chemical looping combustion," *Fuel*, vol. 303, no. March, p. 121267, 2021, doi: [10.1016/j.fuel.2021.121267](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121267).
- [5] W. Benincosa, R. Siriwardane, H. Tian, J. Riley, and J. Poston, "A particle-scale reduction model of copper iron manganese oxide with CO for chemical looping combustion," *Appl. Energy*, vol. 262, no. December 2019, p. 114407, 2020, doi: [10.1016/j.apenergy.2019.114407](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114407).
- [6] Jingchun Yan, Tianxu Shen, Peng Wang, Xianglei Yin, Xiao Zhu, Shouxi Jiang, Laihong Shen, "Redox performance of manganese ore in a fluidized bed thermogravimetric analyzer for chemical looping combustion," *Fuel*, vol. 295, no. March, p. 120564, 2021, doi: [10.1016/j.fuel.2021.120564](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120564).
- [7] E. A. Durango, C. R. Forero, and F. J. Velasco-sarria, "Use of a Low-Cost Colombian Manganese Mineral as a Solid Oxygen Carrier in Chemical Looping Combustion Technology," 2021, doi: [10.1021/acs.energyfuels.1c00587](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00587).
- [8] L. Liu, Z. Li, L. Wang, Z. Zhao, Y. Li, and N. Cai, "MgO – Kaolin-Supported Manganese Ores as Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion," 2019, doi: [10.1021/acs.iecr.9b05267](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05267).
- [9] Daofeng Mei, Teresa Mendiara, Alberto Abad, Luis F. de Diego, Francisco García-Labiano, Pilar Gayán, Juan Adánez, and Haibo Zhao "Manganese Minerals as Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Coal," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 22, pp. 6539–6546, 2016, doi: [10.1021/acs.iecr.6b00263](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00263).
- [10] M. Schmitz, C. Linderholm, P. Hallberg, S. Sundqvist, and A. Lyngfelt, "Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels Using Manganese Ores as Oxygen Carriers," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 2, pp. 1204–1216, 2016, doi: [10.1021/acs.energyfuels.5b02440](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02440).
- [11] M. Arjmand, H. Leion, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, "Investigation of different manganese ores as oxygen carriers in chemical-looping combustion (CLC) for solid fuels," *Appl. Energy*, vol. 113, pp. 1883–1894, 2014, doi: [10.1016/j.apenergy.2013.06.015](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.015).
- [12] M. Arjmand, H. Leion, A. Lyngfelt, and T. Mattisson, "Use of manganese ore in chemical-looping combustion (CLC)-Effect on steam gasification," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 8, pp. 56–60, 2012, doi: [10.1016/j.ijggc.2012.02.001](https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.02.001).
- [13] A. Abad, T. Mattisson, A. Lyngfelt, and M. Rydén, "Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier," *Fuel*, vol. 85, no. 9, pp. 1174–1185, 2006, doi: [10.1016/j.fuel.2005.11.014](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.11.014).
- [14] D. D. Miller, M. Smith, and D. Shekhawat, "Interaction of manganese with aluminosilicate support during high temperature (1100 °C) chemical looping combustion of the Fe-Mn-based



- oxygen carrier,” *Fuel*, vol. 263, no. December 2019, p. 116738, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116738.
- [15] A. Shulman, E. Cleverstam, T. Mattisson, and A. Lyngfel, “Manganese/iron, manganese/nickel, and manganese/silicon oxides used in chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) for combustion of methane,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 10, pp. 5269–5275, 2009, doi: 10.1021/ef9005466.
- [16] Raúl Pérez-Vega, Alberto Abad, Francisco García-Labiano, Pilar Gayán, Luis F. de Diego, María Teresa Izquierdo, Juan Adánez., “Chemical Looping Combustion of gaseous and solid fuels with manganese-iron mixed oxide as oxygen carrier,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 159, no. December 2017, pp. 221–231, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.01.007.
- [17] B. Sub Kwak, N. K. Park, H. J. Ryu, J. I. Baek, and M. Kang, “Reduction and oxidation performance evaluation of manganese-based iron, cobalt, nickel, and copper bimetallic oxide oxygen carriers for chemical-looping combustion,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 128, pp. 1273–1281, 2018, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.09.111.
- [18] P. Cho, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, “Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion,” *Fuel*, vol. 83, no. 9, pp. 1215–1225, 2004, doi: 10.1016/j.fuel.2003.11.013.
- [19] L. Xu, R. Edland, Z. Li, H. Leion, D. Zhao, and N. Cai, “Cu-modified manganese ore as an oxygen carrier for chemical looping combustion,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 11, pp. 7085–7092, 2014, doi: 10.1021/ef5017686
- [20] M. Källén, P. Hallberg, M. Rydén, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, “Combined oxides of iron, manganese and silica as oxygen carriers for chemical-looping combustion,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 124, pp. 87–96, 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.02.020.