



Journal of Environmental Studies

Vol. 46, No. 3, Autumn 2020

Journal Homepage: www.Jes.ut.ac.ir

Print ISSN: 1025-8620 Online ISSN 2345-6922

Using Magno and Respin Waste Cement to Trap Carbon Dioxide and Produce Calcium Carbonate

Document Type
Research Paper

Milad Yaghoubi¹, Azadeh Hemmati^{2*}, Naser Mehrdadi³, Marzieh Lotfi⁴

Received
July 13, 2020

¹ Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

² School of Chemical Engineering, Petroleum and Gas, College of Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

³ Department of Environmental Engineering, School of Environment, College of Engineering, Tehran University, Tehran, Iran

⁴ Department of Chemical Engineering, Jundi Shapur University of Technology, Dezful, Iran

Accepted
October 20, 2020

DOI: [10.22059/JES.2021.309425.1008067](https://doi.org/10.22059/JES.2021.309425.1008067)

Abstract

The long-term accumulation of carbon dioxide in the atmosphere has caused climate change and consequently adverse effects on human life and the Earth's ecosystem. In this study, two types of cement industry wastes named Magno and Raspin as a source of calcium for trapping carbon dioxide were investigated. Carbon dioxide was trapped during the experimental steps by the pH change method in the form of calcium carbonate. The morphology, phase identification and chemical composition of the calcium carbonate precipitate produced were examined by various analyzes. Also, thermal reduction analysis of sediment was performed to prove the stability and to investigate the physico-chemical behavior of the synthesized compound due to temperature increase. The results showed that cement waste can be used as a source of calcium to trap carbon dioxide in the form of calcium carbonate. Carbon dioxide has also been shown to be stable in calcium carbonate produced at normal temperatures (less than 40 340). Finally, it was found that a high purity product (92.195% calcium carbonate) could be produced from Magno feed. Respin feed also has the highest capacity to trap carbon dioxide. The results show that the use of Magno and Respin cement residues to produce calcium carbonate has the potential to create an integrated calcium cycle in the cement industry.

Keywords: Calcium carbonate, Carbon dioxide sequestration, Mineralization, Cement waste, Carbonation

* Corresponding author

Email: azadehemmati@semnan.ac.ir

Expanded Abstract

Introduction

Global warming due to greenhouse gas emissions has been one of the most challenging issues of the last century and many warnings have been issued to prevent it. On the one hand, the development of industries and cities will increase the emission of greenhouse gases; On the other hand, increasing regional greenhouse gases will pollute the environment and increase the mortality of living things.

In general, it can be said that with extreme emissions, pollutants accumulate in the earth's atmosphere and affect its ecosystem. According to studies, the accumulation of some gases such as carbon dioxide and methane in the atmosphere catches a fraction of the heat light reached to the earth from the sun. Although the rising temperature of the planet is slow, it will have a significant impact on future human life in different regions. Many solutions have been proposed to reduce greenhouse gas emissions. Meanwhile, some solutions have overcome technical challenges and can be implemented to reduce emissions. But often due to high costs, they have not been able to develop in the market. One of these strategies is carbon sequestration after capturing from factory exhaust. In this process, carbon dioxide is captured and consumed to produce useable products. One way conversion of carbon dioxide to mineral carbonates. For this purpose, minerals with compounds such as calcium, magnesium, and iron are used to produce mineral carbonates.

The examination of different sources shows that the use of calcium for the sequestration of carbon dioxide has received much attention.

Because calcium carbonate is a feed of the cement production process that is most widely used in industrials and urban areas. On the other hand, studies have shown that cement waste can be used as a rich source of calcium, and calcium carbonate produced in this process can be made an integrated cement process. This process is called the calcium cycle in cement production, which is technically really feasible; But economically, parameters such as the energy required in the crushing stage of waste cement and low conversion efficiency in carbonation reaction are the most important economic barriers in this process. Natural limestone found in nature is currently the main source of calcium carbonate in the cement industry. Moreover, cement waste is often disposed of in the environment and is sometimes reused as a building material. The addition of calcium cycle to the cement industries, in addition to integrating the cement industry and eliminating the limestone extraction, reduces the emission of concrete waste, and prevents the release of carbon. It's well-known that cement production is one of the most polluting industries. It should be noted that according to the information provided in the references, the cement industry produces more than 5% of atmospheric carbon dioxide. According to the International Energy Agency (IEA), the volume of carbon dioxide emissions in the cement industry should be reduced by about 33%. This reduction in greenhouse gas emissions is only possible by using carbon sequestration. Carbon sequestration is applicable in industries such as cement production and power plants.

Materials and methods

Hydrochloric acid (HCl), sodium hydroxide (NaOH), carbon dioxide gas, and distilled water were used to prepare the solutions. All of these materials were laboratory grade. The required sodium carbonate (Na_2CO_3) is obtained from the direct adsorption of carbon dioxide gas in a caustic solution inside a laboratory scrubber. Also, Respin and Magno mineral residues have been used as

a source of calcium in this research. A laboratory centrifuge equipment, vortex, heater stirrer, pH-meter, oven, and laboratory vessels were used in different steps of the experiment.

Respin and Magno are two types of calcium-rich wastes produced in the cement industry. In this research, Respin and Magno samples were achieved from the "Gilan Sabz Cement Industries". The samples were grinded for testing by a ball mill and sieved with a mesh size of 50 (equivalent to 300 μm).

A stirred balloon containing hydrochloric acid was used to extract calcium. The balloon was equipped with a condenser due to the concentration of material in the balloon did not change during the experiment. 25 g of sample powder (Magno or Respin) was extracted by 500 ml of 2 M hydrochloric acid into the balloon at a temperature of 80°C and 500 rpm.

The solution was then poured into a beaker and its undesirable metal ions (iron, aluminum, titanium, etc.) were precipitated in a two-step pH-swing process. The filtration solution was then titrated with 1 N sodium carbonate solution until the pH of the solution reached 11. During the titration, calcium ions precipitated in solution as calcium carbonate. At the end of the reaction, the resulting precipitate was washed twice, centrifuged, and dried in the oven. Finally, it was found that from 25 gr solid Magno feed (or Respine), can produce 6.4 gr calcium carbonate-rich product (white precipitate).

Discussion of results

The calcium carbonate-rich precipitates obtained from Magno and Respin were examined by SEM-EDX, XRF, XRD, and TGA analysis. As shown in EDX analysis, magnesium, aluminum, silicon, phosphorus, chlorine, potassium, calcium, chromium, manganese, and iron are present in the Magno white precipitate feed.

Also, XRF analysis was used to obtain the weight percentage of the components in the white precipitate from Magno and Respin. XRF analysis proved that the precipitate obtained from Magno has the lowest impurities and the highest amount of calcium compounds. Also, magnesium compounds are the highest amount of impurity in this product. On the other hand, manganese compounds are the highest impurity in white precipitate from Respin.

The morphology of white precipitate obtained from Magno and Respin feed was investigated by SEM analysis. Three types of morphology including porous spherical, amorphous, and rod-type are observed in the Magno product. On the other hand, there is a porous spherical and rod-type morphologies are recognized in white precipitate from the Respin. As mentioned above, the spherical morphology is related to the vitrite crystals and rod-type morphology represents aragonite crystals. Comparing the SEM images of Magno and Respin white precipitate, it can be stated that crystals have appeared more in the Respin product.

The crystalline phase of the white precipitate composed of the Magno and Respine product was examined by X-ray diffraction. Short peaks on the XRD patterns indicate the amorphous nature of products.

TGA analysis was used to examine the chemical structure and its stability of products. The graph TGA showed that the Respine product is more stable in thermal reduction. This analysis showed that the thermal reduction of the products up to 800 reduced 65.12 and 63.85% of the weight of Magno and Respin products, respectively.

Conclusions

In this study, two types of waste from wastes of cement production were used to trap carbon dioxide as mineral compounds. After extracting calcium from cement wastes, the pH-swing method was used to produce calcium carbonate. The results showed that cement waste can trap carbon dioxide and produce a stable component. In this process, calcium carbonate-rich precipitate with an average efficiency of 25.6% was produced.

استفاده از ضایعات سیمان مگنو و رسپین برای به دام اندازی دی اکسید کربن و تولید کلسیم کربنات

میلاد یعقوبی^۱، آزاده همّتی^{۲*}، ناصر مهرداد^۳، مرضیه لطفی^۴

۱ دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲ گروه مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

۳ گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشکده‌گان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۴ گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول، دزفول، ایران

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۹/۴/۲۳

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۹/۷/۲۹

چکیده

انباشته شدن گاز کربن دی اکسید در جو زمین در طولانی مدت موجب تغییرات اقلیمی و به دنبال آن اثرات نامناسب بر زندگی انسان و اکوسیستم زمین شده است. راهکارهای متنوعی برای جلوگیری از انتشار گازهای گلخانه‌ای در سالهای اخیر پیشنهاد شده است. در این پژوهش دو نوع پسماند صنایع سیمان به نام‌های مگنو و رسپین به عنوان منبع کلسیم برای به دام انداختن دی اکسید کربن بررسی شد. دی اکسید کربن طی مراحل آزمایش از روش تغییر pH به صورت کلسیم کربنات به دام انداخته شد. مورفولوژی، شناسایی فاز و ترکیبات شیمیایی رسوب کلسیم کربنات تولید شده توسط آنالیزهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آنالیز احیای حرارتی رسوب به منظور اثبات پایداری و بررسی رفتار فیزیکی - شیمیایی ترکیب سنتز شده در اثر افزایش دما انجام شد. نتایج به دست آمده نشان داد که می‌توان از پسماند سیمان به عنوان منبع کلسیم برای به دام انداختن دی اکسید کربن به صورت کلسیم کربنات استفاده کرد. همچنین اثبات شد که دی اکسید کربن در کلسیم کربنات تولید شده در دماهای معمولی (کمتر از ۳۴۰°C) پایدار است. در نهایت مشخص شد که می‌توان محصول با خلوص بالا (۹۲/۱۹۵ درصد کلسیم کربنات) از خوراک مگنو تولید کرد. همچنین خوراک رسپین دارای بیشترین ظرفیت برای به دام انداختن دی اکسید کربن است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که استفاده از پسماند سیمان مگنو و رسپین برای تولید کلسیم کربنات، پتانسیل ایجاد سیکل یکپارچه کلسیم در صنعت سیمان را به وجود می‌آورد.

کلیدواژه

کربنات کلسیم، پسماند سیمان، معدنی سازی، به دام اندازی دی اکسید کربن، کربناسیون

سرآغاز

گازهای گلخانه‌ای می‌شود؛ از سوی دیگر افزایش گازهای گلخانه‌ای به صورت منطقه‌ای موجب آلودگی محیط زیست و افزایش مرگ و میر موجودات زنده خواهد شد (Briffa et al., 2012). به طور کلی می‌توان گفت با انتشار بیش از حد، آلاینده‌ها در جو زمین انباشته شده و اکوسیستم زمین

گرمایش زمین در اثر انتشار گازهای گلخانه‌ای یکی از چالش برانگیزترین مسائل قرن اخیر بوده که هشدارهای زیادی برای پیشگیری از آن داده شده است. از یک سو توسعه‌ی صنایع و گسترش شهرها موجب افزایش انتشار

Email: azadehhemmati@semnan.ac.ir

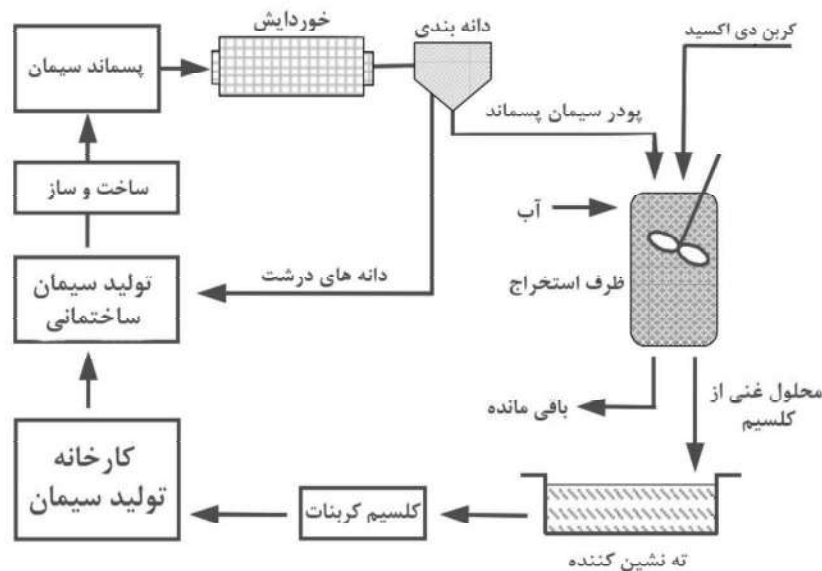
[10.22059/JES.2021.309425.1008067](https://doi.org/10.22059/JES.2021.309425.1008067)

[20.1001.1.10258620.1399.46.3.3.6](https://doi.org/10.10258620.1399.46.3.3.6)

* نویسنده مسئول:

را تحت تأثیر قرار می‌دهد. یکی از آثار مخرب، پدیده‌ی گلخانه‌ای است. بنابر مطالعات انجام شده، انباشته شدن برخی از گازها از جمله دی‌اکسید کربن و متان در جو زمین موجب به دام افتادن بخشی از حرارت رسیده به زمین در اتمسفر می‌شود (Rodhe, 1990). مطالعات انجام شده نشان داده که اگرچه روند افزایش دمای کره‌ی زمین کند است، اما تأثیرات چشمگیری بر زندگی آینده‌ی انسان در مناطق مختلف خواهد داشت. راهکارهای زیادی به منظور کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای ارائه شده است (Rao et al., 2002). در این میان برخی از راهکارها از چالش‌های فنی عبور کرده‌اند و قابلیت اجرا برای کاهش انتشار را دارند. اما اغلب با توجه به هزینه‌های بالا نتوانسته‌اند در بازار آزاد جای خود را باز کنند. از جمله این راهکارها می‌توان به جذب کربن^۱ از دودکش کارخانه‌ها اشاره کرد (Rao et al., 2002). در فرآیند به دام اندازی، گاز دی‌اکسید کربن خروجی از صنایع توسط فرآیندهای جذب از دیگر گازها جدا شده و مورد استفاده‌ی مجدد قرار می‌گیرد. گاهی پیشنهاد می‌شود، دی‌اکسید کربن جذب شده، در محفظه‌های طبیعی و یا مصنوعی ذخیره شود. روش‌های ذخیره سازی دارای چالش‌های زیادی هستند

بررسی منابع نشان می‌دهد استفاده از کلسیم برای جذب و ذخیره سازی دی‌اکسید کربن به شدت مورد توجه قرار گرفته است. زیرا کلسیم کربنات، خوراک فرآیند تولید یکی از پرمصرف‌ترین ترکیبات صنعتی و شهری یعنی سیمان است. در این راستا در مطالعه‌ی کیم^۲ و همکارش از کلسیم و تبدیل آن به کربنات کلسیم برای به دام انداختن کربن دی‌اکسید استفاده شده است (Kim and Jung, 2020). از سوی دیگر مطالعات نشان داده می‌توان ضایعات سیمان را به عنوان منبع غنی کلسیم استفاده کرد و کلسیم کربناتی که در این فرآیند تولید می‌شود را دوباره در مراحل تولید سیمان قرار داد (Pedraza et al., 2021, Yadav and Mehra, 2021). سیکل کلسیم در شکل ۱ روند سیکل کلسیم نمایش داده شده است.



شکل ۱. کلوخه و پودر مگنو؛ کلوخه و پودر رسپین

متمرکز شد (Yoo et al., 2020). این مرجع ذکر می‌کند که محصولات تولید شده از دی اکسید کربن را می‌توان به دو دسته‌ی معدنی و آلی تقسیم بندی کرد. کربنات‌های کلسیم، سیلیسیم و منیزیم در دسته‌ی ترکیبات معدنی و اتانول، دی متیل اتر، متان و دیگر هیدروکربن‌ها، متانول و بایودیزل در دسته‌ی ترکیبات آلی قرار می‌گیرند. به منظور تبدیل کربن دی اکسید به محصولات آلی نیز فعالیت‌هایی توسط محققین انجام شده است. یوان^۵ و دیگران از دی اکسید کربن برای تولید محصول گرافن استفاده کردند (Yuan et al., 2019). رایر^۶ و دیگران نیز از دی اکسید کربن برای تولید متانول استفاده کردند (Rayer et al., 2020).

در پژوهش انجام شده توسط اوویاس^۷ سنگ‌های طبیعی حاوی کلسیم یا منیزیم به‌عنوان فلز قلیایی خاک برای تولید کربنات‌های ارزشمند مورد آزمایش قرار گرفته‌اند (Owais et al., 2019). این مطالعه بیان داشته، اگر چه محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد که تشکیل کربنات می‌تواند خود به خود انجام شود؛ اما زمانی که شرایط عملیاتی از جمله فشار جزئی دی اکسید کربن نسبتاً ملایم باشد، سرعت واکنش بسیار آهسته است. در مطالعه‌ی قائد امینی و همکاران (۱۳۹۵) مورفولوژی مختلف جدیدی از کریستال‌های کلسیم کربنات در ابعاد نانو و میکرومتری تولید شده است. کریستال‌های نانومتری کلسیم کربنات کاربرد گسترده‌ای در بخش‌های مختلف صنعتی و تحقیقاتی دارند. در این پژوهش از افرونده‌های کلئیدی^۸ برای رسیدن به مورفولوژی‌های جدید استفاده شده است. آنالیزهای SEM و XRD برای تعیین خواص ذرات تولید شده به کار گرفته شد.

مواد و روش بررسی

از هیدروکلریک اسید (HCl)، سدیم هیدروکسید (NaOH) تولید شده توسط مرک آلمان، گاز دی اکسید کربن با درجه‌ی خلوص آزمایشگاهی و آب مقطر برای تهیه محلول‌های آزمایش استفاده شد. سدیم کربنات

به این فرآیند سیکل کلسیم در تولید سیمان گفته می‌شود که از نظر فنی کاملاً قابل انجام است؛ اما از لحاظ اقتصادی پارامترهای همچون انرژی مورد نیاز در مرحله خوردایش قطعات سیمان و بازده کم تبدیل از جمله مواردی است که اقتصاد این فرآیند را تحت تأثیر قرار داده است. در حال حاضر سنگ‌های آهکی که در طبیعت یافت می‌شوند منبع اصلی کلسیم کربنات صنایع تولید سیمان هستند. همچنین ضایعات سیمان اغلب در محیط دفع می‌شود و گاهی به عنوان مصالح ساختمانی مورد استفاده‌ی مجدد قرار می‌گیرد. اضافه شدن سیکل کلسیم به صنایع تولید سیمان علاوه بر یکپارچه سازی صنعت سیمان و عدم نیاز به استخراج سنگ آهک، موجب کاهش انتشار ضایعات بتن و جلوگیری از انتشار کربن یکی از آلاینده‌ترین صنایع (صنعت تولید سیمان) در محیط زیست می‌شود. لازم به ذکر است که بنابر اطلاعات بیان شده در مراجع، صنایع تولید سیمان بیش از ۵٪ دی اکسید کربن اتمسفر را تولید می‌کنند (Worrell et al., 2001, WBCSD, 2009). بنا بر گزارش آژانس جهانی انرژی، حجم انتشار دی اکسید کربن در صنایع تولید سیمان باید حدود ۳۳٪ کاهش یابد (WBCSD, 2009). این میزان کاهش تولید گاز گلخانه‌ای تنها با به کارگیری روش‌های جداسازی کربن از خروجی دودکش کارخانه امکان پذیر است. جذب کربن از دودکش کارخانه‌ها تنها در صنایع بزرگ همچون صنایع تولید سیمان و نیروگاه‌های برق به صرفه است.

استفاده از پسماندهای صنایع سیمان به شدت در منابع مورد مطالعه قرار گرفته است. Iizuka و همکاران (2004) از پسماند سیمان به عنوان منبع کلسیم برای تولید کربنات استفاده کردند. در این مقاله، میزان تشکیل کربنات‌های مختلف از نمونه سیمانی را توسط آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی تعیین شده است. برای این منظور تعدادی آزمایش برای استخراج کلسیم از پسماند بتن انجام شده است. مطالعه‌ی یووه^۹ بر روی تولید محصولات با ارزش از دی اکسید کربن حاصل از یک کارخانه‌ی تولید سیمان

اغلب یون‌های فلزی از جامدات خارج شده و در فاز مایع حل می‌شود. عملیات استخراج به مدت ۲ ساعت ادامه پیدا کرد. پس از اتمام استخراج، جامدات نامحلول توسط فیلتراسیون خلأ از مایع غنی از یون‌های فلزی جداسازی شد.

سپس محلول داخل یک بشر ریخته و یون‌های فلزی نامطلوب (آهن، آلومینیوم و تیتانیوم و...) آن در یک فرآیند تغییر pH رسوب داده شد. برای این منظور محلول داخل بشر با اضافه کردن سود ۱ نرمال به صورت قطره قطره، به مقدار ۹ رسید. در انتهای رسوبی جامدی به رنگ قهوه‌ای در محلول ظاهر شد که توسط فیلتراسیون خلأ از آن جدا شد. در مراجع تشکیل دو رسوب فلزی با رنگ‌های مختلف بیان شده است؛ در این راستا مرجع (Hemmati et al., 2014) بیان کرده که رسوب اولیه (قهوه‌ای تیره) آهن (III) هیدروکسید و رسوب ثانویه (قهوه‌ای روشن) رسوب اول قهوه‌ای تیره آهن (III) هیدروکسید و سایر یون‌های دو ظرفیتی است.

سپس محلول به دست آمده از فیلتراسیون توسط محلول سدیم کربنات ۱ نرمال تیتر شد تا pH آن به ۱۱ برسد. در حین تیتراسیون یون‌های کلسیم درون محلول به صورت کربنات کلسیم رسوب کردند. پس از اتمام واکنش، رسوب حاصل شده ۲ مرتبه شسته شد و توسط سانتریفیوژ جدا و در آن خشک شد. در نهایت مشخص شد که از ۲۵ گرم خوراک مگنو (و یا رسپین) می‌توان ۶/۴ گرم رسوب سفید غنی از کلسیم کربنات تولید کرد. به عبارت دیگر، از هر یک کیلوگرم خوراک، می‌توان ۲۵۶ گرم (معادل ۲۵/۶٪ وزن خود) رسوب غنی از کلسیم کربنات تولید کرد.

نتایج و بحث

آنالیز EDX

خوراک مگنو و رسپین و رسوب غنی از کلسیم کربنات به دست آمده توسط آنالیز SEM-EDX، XRF، XRD و TGA مورد بررسی قرار گرفت. از آنالیز SEM-EDX برای

(Na_2CO_3) مورد نیاز از جذب مستقیم گاز دی اکسید کربن در محلول سود داخل یک اسکرابر^۹ آزمایشگاهی به دست آمده است. همچنین از پسماند معدنی رسپین و مگنو به دست آمده از صنایع سیمان گیلان سبز به عنوان منبع کلسیم در این پژوهش استفاده شده است. همچنین تجهیزات سانتریفیوژ^{۱۱} و ورتکس^{۱۱} ساخته شده توسط آزمایشگاه هیتر استایر^{۱۲} ساخته شده هیدلف^{۱۳} آلمان، pH متر ساخته شده توسط شرکت متروم^{۱۴} سوئیس، کوره ساخته شده توسط شرکت آذرکوه و ظروف آزمایشگاهی در مراحل مختلف انجام آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. رسپین و مگنو دو نوع پسماند غنی از کلسیم است که در صنایع تولید سیمان تولید می‌شوند. در این پژوهش از کلوخه‌های رسپین و مگنو از شرکت "صنایع سیمان گیلان سبز" تهیه شد. این کلوخه‌ها برای انجام آزمایش توسط آسیاب گلوله‌ای^{۱۵} خرد و توسط غربال با دانه بندی مش ۵۰ (معادل $300 \mu\text{m}$) جداسازی شد. ظاهر کلوخه‌ای و خورد شده‌ی رسپین و مگنو در شکل ۲ نمایش داده شده است.

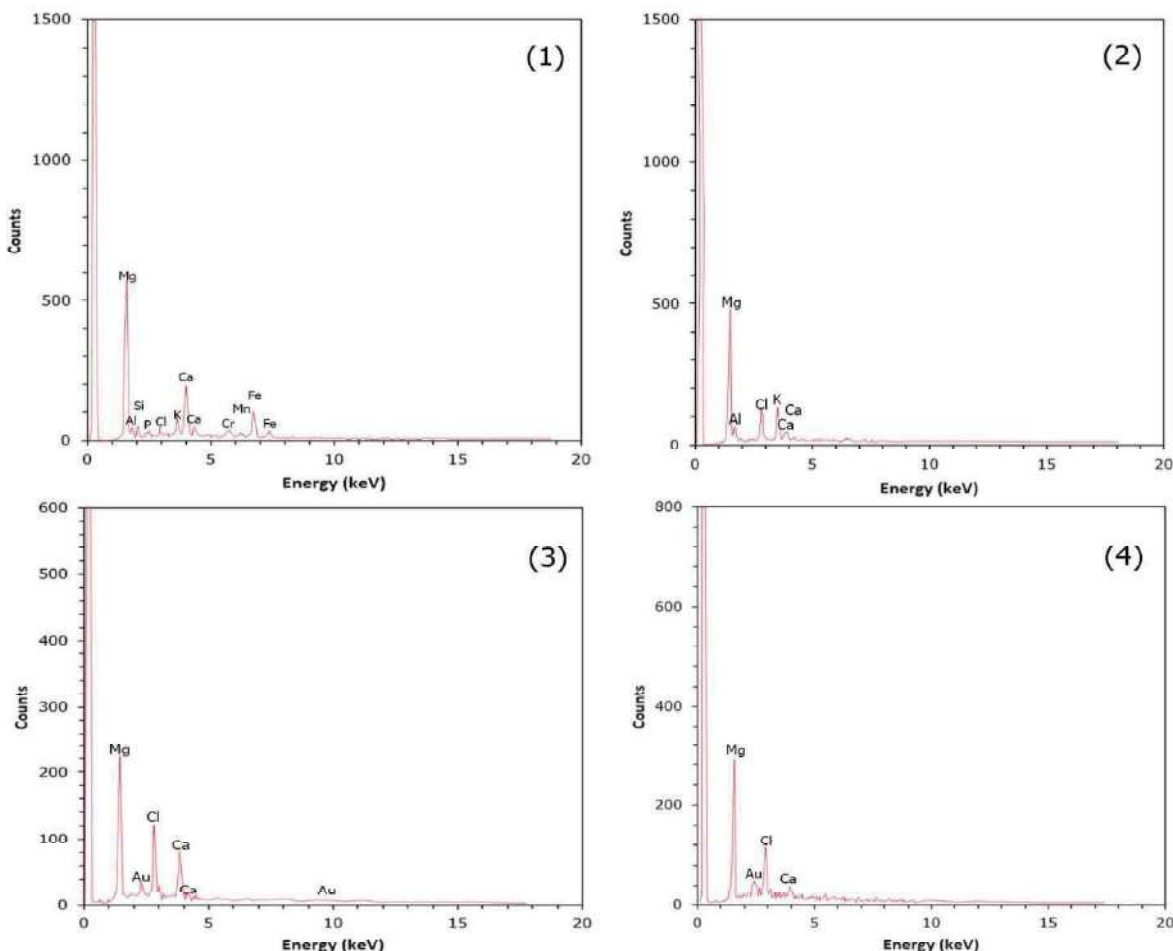


شکل ۲. کلوخه و پودر مگنو؛ کلوخه و پودر رسپین

برای استخراج کلسیم از یک بالون همزن دار مجهز به ریفلاکس حاوی هیدروکلریک اسید استفاده شد. این بالون به کندانسور مجهز شده بود تا در طول آزمایش غلظت مواد موجود در بالون تغییر نکند. ۲۵ g پودر پسماند توسط ۵۰۰ ml میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۲ مولار داخل بالون با دما و دور همزن 80°C و ۵۰۰ دور بر دقیقه استخراج شد. در این عملیات، علاوه بر یون‌های کلسیم،

نیست. نتایج SEM-EDX خوراک مگنو و رسپین در شکل ۳ آورده شده است.

شناسایی مورفولوژی و عناصر موجود در سطح ماده استفاده شد. لازم به ذکر است که EDX یک آنالیز کیفی است و پیک‌ها نمایش دهنده‌ی میزان عناصر موجود در نمونه



شکل ۳. آنالیز EDX نمونه‌های مختلف؛ (۱) خوراک مگنو (۲) خوراک رسپین (۳) رسوب سفید حاصل از مگنو (۴) رسوب سفید حاصل از رسپین

کلسیم، کلر، پتاسیم و آلومینیوم دیده می‌شوند. تصویر ۳ و ۴ در شکل ۳ به ترتیب طیف EDX رسوب سفید حاصل از خوراک مگنو و رسپین را نشان می‌دهد. همان طور که در طیف مشخص است، کلسیم در هر دو نمونه وجود دارد.

ت ترکیب درصد

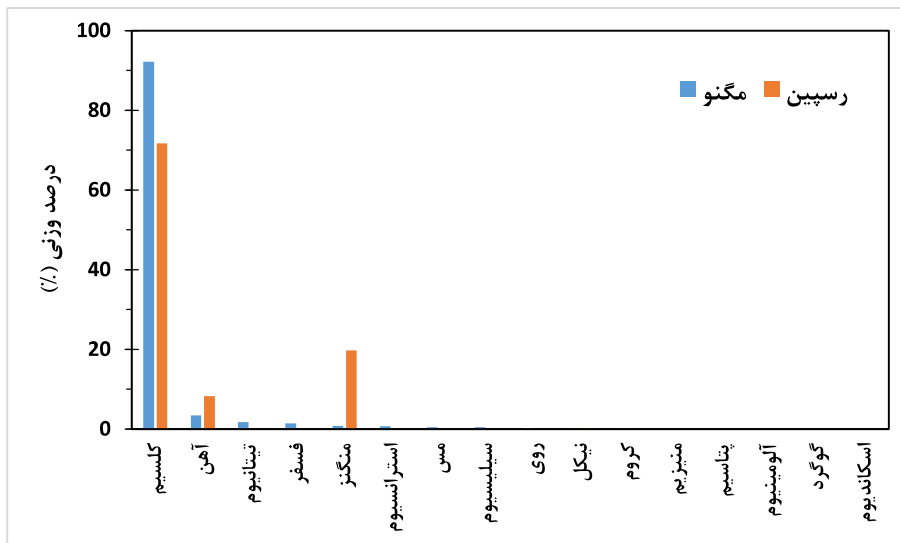
با توجه به آن که به دست آوردن به دست آوردن مقدار عناصر موجود در نمونه توسط آنالیز EDX ممکن نبود، از آنالیز XRF برای به دست آوردن آن استفاده شد. برای این

همان‌طور که در شکل ۳، تصویر ۱ دیده می‌شود، منیزیم، آلومینیوم، سیلیسیوم، فسفر، کلر، پتاسیم، کلسیم، کروم، منگنز و آهن ترکیباتی هستند که در خوراک مگنو وجود دارند. با توجه به کیفی بودن آنالیز EDX هیچ اظهار نظری درباره غلظت ترکیبات موجود در نمونه نمی‌توان کرد. واضح است که مگنو دارای ناخالصی فلزی از جمله آهن، منگنز، آلومینیوم و کروم است. بنابراین انتظار می‌رود جامد باقی مانده از مگنو دارای این ناخالصی‌ها باشد.

تصویر ۲ در شکل ۳ طیف EDS پودر رسپین را نشان می‌دهد. در نمونه رسپین نیز علاوه بر پیک منیزیم، پیک‌های

آمد. نتایج آنالیز XRF در شکل ۴ و جدول ۱ بیان شده است.

منظور ترکیب درصد وزنی دقیق اجزای در رسوب سفید حاصل از مگنو و رسپین با استفاده از آنالیز XRF به دست



شکل ۴. نمودار مقایسه‌ی ترکیب درصد رسوب سفید حاصل از مگنو و رسپین

مورفولوژی

مورفولوژی رسوب سفید به دست آمده از خوراک مگنو و رسپین توسط آنالیز SEM بررسی شد. در شکل ۵ تصاویر SEM با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابری از رسوب سفید حاصل از خوراک مگنو نمایش داده شده است.

سه نوع مورفولوژی به صورت کروی متخلخل (حاشیه قرمز)، آمورف (حاشیه آبی) و میله‌ای (حاشیه سبز) در تصاویر دیده می‌شود. همان‌طور که در تصاویر واضح است، مورفولوژی کروی به شدت متخلخل بوده و از حفراتی به بزرگی $1 \mu\text{m}$ تا حفرات ریزتر در آن دیده می‌شود. از سوی دیگر حفرات بزرگ در مورفولوژی آمورف و سوزنی دیده نمی‌شود.

با مشاهده‌ی تصاویر مشخص می‌شود که مورفولوژی کروی متخلخل و آمورف بیشترین پراکندگی را در نمونه دارد؛ و مورفولوژی سوزنی به مقدار کمی در نمونه تشکیل شده است. با بررسی منابع مشخص شد که مورفولوژی کروی متخلخل مربوط به کریستال‌های وتريت^{۱۶} است (Jeannot et al., 2018). همچنین دیگر منابع نشان می‌دهد که مورفولوژی میله‌ای مربوط به کریستال‌های آراگونیت^{۱۷}

با مقایسه‌ی نمودار نمایش داده شده در شکل ۴ می‌توان گفت رسوب به دست آمده از مگنو دارای کمترین ناخالصی و بیشترین مقدار کلسیم است. همچنین بیشترین ناخالصی موجود در رسوب حاصل از مگنو آهن است. از سوی دیگر منگنز بیشترین ناخالصی رسوب سفید حاصل است. درصد وزنی کلسیم و ناخالصی‌های موجود در رسوب سفید حاصل هر یک از خوراک‌ها در جدول ۱ گزارش شده است.

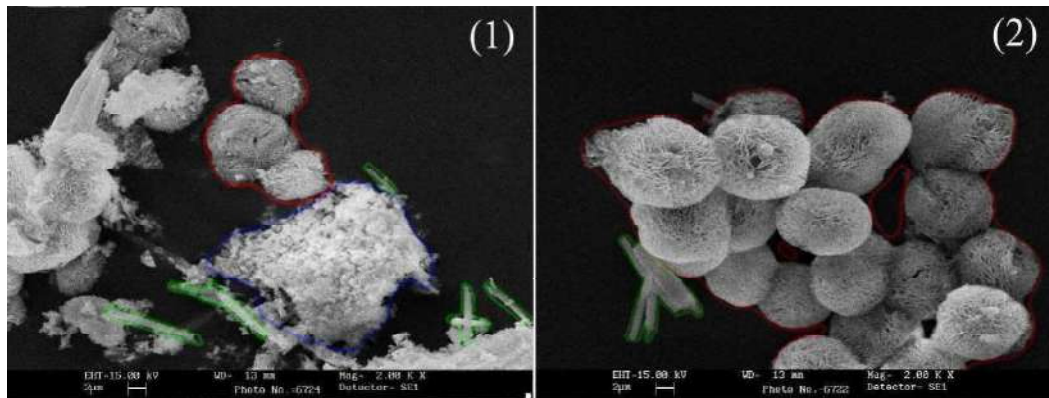
جدول ۱. ترکیب درصد عناصر موجود در رسوب سفید حاصل از مگنو و رسپین

عنصر	درصد وزنی در رسوب سفید حاصل از مگنو و رسپین	
	مگنو	رسپین
کلسیم	۹۲/۱۹۵	۷۱/۶۸۸
دیگر	۷/۸۰۵	۲۸/۳۱۲

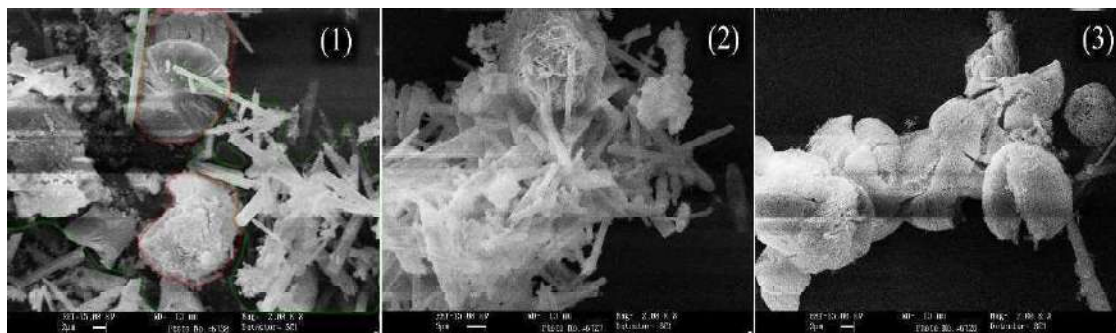
مقایسه‌ی این نتایج نشان می‌دهد که هر دو نمونه دارای مقدار زیادی کلسیم هستند. اما بیش از ۹۰٪ رسوب حاصل از مگنو کلسیم است؛ این مقدار تقریباً ۲۰٪ بیشتر از کلسیم موجود در رسوب رسپین است.

رسپین نمایش داده شده است.

است (Chen et al., 2020). در شکل ۶ تصاویر SEM با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابری از رسوب سفید حاصل از خوراک



شکل ۵. تصاویر SEM با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابری از رسوب سفید حاصل از مگنو



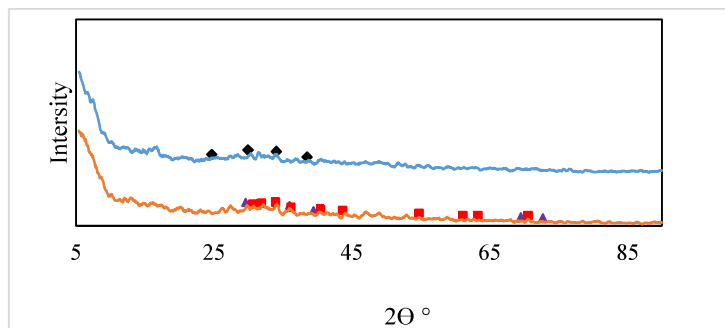
شکل ۶. تصاویر SEM با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابری از رسوب سفید حاصل از رسپین

آنالیز XRD

فاز کریستالی رسوب سفید تشکیل شده از خوراک مگنو و رسپین توسط پراش اشعه ایکس^{۱۸} مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ طیف XRD رسوب سفید حاصل از خوراک مگنو و رسپین را نشان می‌دهد.

همانطور که در نمودار شکل ۷ نشان داده شده، به دلیل آمورف بودن نمونه، پیک‌های کوتاه‌تری روی طیف دیده می‌شوند. بررسی پیک‌های توسط آزمایشگاه نشان داد که کلسیم کربنات آمورف (JCPDS=17-763) فاز غالب در رسوب سفید حاصل از مگنو می‌باشد. اگرچه پیک‌های دیگر از جمله ترکیبات فلزی در نمونه مشاهده شد، اما مقدار آن بسیار کم است. مقایسه‌ی الگوی های پراش نشان می‌دهد که تعداد و بلندی پیک‌های تشکیل شده در طیف XRD مربوط به نمونه‌ی رسپین بیشتر است.

همان طور که در تصویر ۱، شکل ۶ دیده می‌شود، مورفولوژی کروی متخلخل و میله‌ای در رسوب حاصل از رسپین وجود دارد. همانطور که در بالا به آن اشاره شد، مورفولوژی کروی مربوط به کریستال‌های ویتريت است. نشانه‌ی دیگری از مطلب در مرجع (Jeannot et al., 2018) ذکر شده که در آن تصویر SEM کریستال ویتريت کروی شکسته نشان داده شده است. در تصویر ۱، شکل ۶ نیز کریستال کروی شکسته ویتريت به وضوح دیده می‌شود. همچنین مورفولوژی میله‌ای نیز در این تصاویر دیده می‌شود؛ که نشان دهنده‌ی کریستال‌های آراگونیت است. اما در این تصاویر مورفولوژی آمورف دیده نمی‌شود. با مقایسه‌ی تصاویر SEM رسوب سفید مگنو و رسپین، می‌توان گفت کریستال‌ها در رسوب رسپین بیشتر ظاهر شده‌اند.

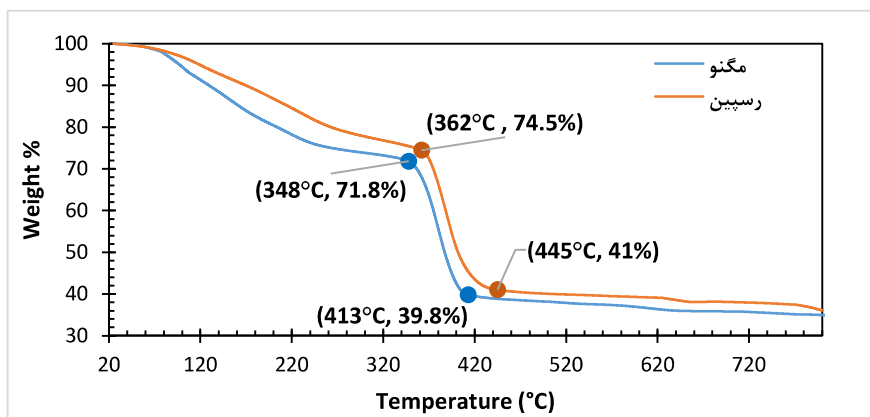


شکل ۷. طیف XRD رسوب سفید مگنو (آبی رنگ) و رسپین (آبی نارنجی)

آنالیز TGA

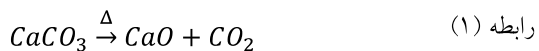
برای بررسی ساختار شیمیایی و رفتار نمونه‌ها در فرآیند احیای حرارتی، از آنالیز TGA استفاده شد. در این راستا آنالیز TGA به ترتیب بر روی ۴/۰۱۶۰ و ۴/۲۰۳ gr رسوب سفید حاصل از مگنو و رسپین انجام شده و درصد تغییر وزن آن‌ها در شکل ۸ رسم شده است.

این مطلب به کریستالیتی بیشتر نمونه‌ی رسپین مربوط می‌شود. بررسی پیک‌های توسط آزمایشگاه نشان داد که فاز کریستالی کلسیت^{۱۹} (JCPDS=1-837) و هیدرات کلسیم کربنات آمورف (JCPDS=34-513) به ترتیب بیشترین فازهای رسوب سفید حاصل از رسپین است.



شکل ۸. آنالیز TGA رسوب سفید رسپین

بررسی منابع مربوط به آنالیز TGA کلسیم کربنات نشان داد که در تمام موارد این افت در نمودار TGA گزارش شده است (Huntzinger et al., 2009)؛ همچنین در این مراجع عامل افت در نمودار TGA، احیای کلسیم کربنات و تولید کلسیم و دی اکسید کربن ذکر شده است. رابطه (۱) تجزیه‌ی حرارتی کلسیم کربنات را نشان می‌دهد (Huntzinger et al., 2009).



این آنالیز نشان داد که احیای حرارتی نمونه تا دمای ۸۰۰°C به ترتیب موجب کاهش ۶۵/۱۲ و ۶۳/۸۵٪ وزن

نمودار رسم شده در شکل ۸ نشان داد، اگر چه هر دو نمودار روند کاهش‌ی دارند، اما نمودار مربوط به نمونه‌ی مگنو زیر نمودار مربوط به نمونه‌ی رسپین قرار گرفته است. به عبارت دیگر، پایداری حرارتی محصول به دست آمده از رسپین اندکی بیشتر از محصول به دست آمده از مگنو است. همچنین نمودار مگنو و رسپین به ترتیب در بازه‌ی ۲۰°C - ۳۴۰ و ۳۵۵ - ۴۴۳°C یک افت شدید دارد. مطابق مطالب بیان شده در مراجع، کاهش وزن نمونه‌ها قبل از افت، مربوط به از دست دادن آب است (Hemmati et al., 2014).

درصد وزنی نمونه ی مگنو و رسپین از دی اکسیدکربن تشکیل شده است. این مقادیر برای نمونه ی رسپین برابر ۳۲/۸۲ و ۳۰/۳۵ درصد وزنی به دست آمد. این مطلب نشان می دهد که نمونه ی رسپین بیشترین مقدار دی اکسید کربن را در خود ذخیره کرده است. در ادامه به منظور مقایسه ی این نتایج با نتایج به دست آمده از دیگر مراجع، مقدار دی اکسید کربن ذخیره شده در کربنات های در مراجع مختلف بررسی و در جدول ۲ گزارش شد.

جدول ۲. مقایسه ی نتایج میزان جذب دی اکسید کربن به صورت کربنات

مرجع	نوع کربنات	درصد کربن در کربنات
پژوهش حاضر (رسپین)	$CaCO_3$	۳۳/۵
(Hemmati et al., 2014)	$MgCO_3$	۳۲/۳۲
پژوهش حاضر (مگنو)	$CaCO_3$	۳۲/۳
(Xuan et al., 2015)	$CaCO_3$	۱۱
(Mun et al., 2017)	$CaCO_3$	۱۰

یادداشت ها

1. Caron capture
 2. Kim
 3. Iizuka
 4. Yoo
 5. Yuan
 6. Rayer
 7. Owais
 ۸. حباب های پایدار با ابعاد میکرومتری است که در اینجا در محلول کلوئیدی ایجاد شده است.
 9. Scruber
 10. Centrifuge
 11. Vortex
 12. Heater-Stirer
 13. HEIDOLPH
 14. Metrohm
 15. Ball Mill
 16. Vaterite
 17. Aragonite
 18. X-Ray Diffraction (XRD)
۱۹. یکی از فازهای کریستالی کلسیم اکسید

نمونه های مگنو و رسپین می شود. بر این اساس، ۳۲/۳٪ کاهش وزن مگنو مربوط به دی اکسید کربن و ۳۲/۸۲٪ کاهش وزن آن مربوط به از دست دادن آب است. این مقادیر برای رسپین به ترتیب برابر ۳۳/۵ و ۳۰/۳۵٪ هست. با توجه به آن که کربنات کلسیم ترکیب غالب هر دو نمونه است؛ می توان گفت، حداقل ۳۲/۳ رسوب حاصل از مگنو و ۳۳/۵٪ رسوب حاصل از رسپین از دی اکسید کربن تشکیل شده است. بنابراین در یک کیلوگرم از رسوب مگنو (معادل ۹/۹۹ مول کلسیم کربنات)، ۳۲۳ گرم (معادل ۷/۳۴ مول) دی اکسیدکربن ذخیره شده است. بنابراین اگر میانگین مقدار کربن جذب شده را برابر ۳۲/۹٪ در نظر بگیریم، هر کیلوگرم پسماند وارد شده به فرآیند می تواند ۸۴/۲۲ گرم دی اکسید کربن را به دام بیندازد.

نتیجه گیری

در این پژوهش از دو نوع پسماند صنایع سیمان دیلمان برای به دام انداختن دی اکسید کربن به صورت ترکیبات معدنی استفاده شد. در اینجا پس از استخراج کلسیم از پسماند سیمان، از روش تغییر pH با استفاده از سدیم کربنات به منظور تولید کلسیم کربنات استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داده شد که پسماند سیمانی قابلیت به دام انداختن دی اکسید کربن را دارد. همچنین در این فرآیند رسوب غنی از کلسیم کربنات با میانگین راندمان ۲۵/۶٪ تولید شد. در نهایت آنالیز احیای حرارتی و موازنه جرم نشان داد، هر کیلوگرم پسماند وارد شده به فرآیند می تواند ۸۴/۲۲ گرم دی اکسید کربن را به دام بیندازد.

نتایج به دست آمده از آنالیز SEM و XRD نشان داد که رسوب مگنو به صورت عمده از کلسیم کربنات آمورف و رسوب رسپین به طور عمده از کلسیم کربنات کریستالی (کلسیت) تشکیل شده است. برای اندازه گیری میزان دی اکسید کربن ذخیره شده در نمونه ها از آنالیز TGA استفاده شد. نتایج این آنالیز نشان داد که به ترتیب ۳۲/۳ و ۳۳/۵

فهرست منابع

قاید امینی، ح. و همکاران (۱۳۹۵). مطالعه و تحقیق در ساختار نانوذرات کلسیم کربنات تولیدی در محیط افرونی. ششمین همایش ملی و نخستین همایش بین المللی کاربردهای شیمی در فناوری های نوین. موسسه آموزش عالی جامی، اصفهان، ایران.

Briffa, M., de la Haye, K., & Munday, P. L. (2012). High CO₂ and marine animal behaviour: potential mechanisms and ecological consequences. *Marine pollution bulletin*, 64(8), 1519-1528.

Chen, Q., Ding, W., Peng, T., & Sun, H. (2020). Synthesis and characterization of calcium carbonate whisker from yellow phosphorus slag. *Open Chemistry*, 18(1), 347-356.

Hemmati, A., Shayegan, J., Bu, J., Yeo, T. Y., & Sharratt, P. (2014). Process optimization for mineral carbonation in aqueous phase. *International Journal of Mineral Processing*, 130, 20-27.

Huntzinger, D. N., Gierke, J. S., Sutter, L. L., Kawatra, S. K., & Eisele, T. C. (2009). Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 31-37.

Iizuka, A., Katsuyama, Y., Fujii, M., Yamasaki, A., & Yanagisawa, Y. (2004, June). *Development of a new carbon dioxide sequestration scenario by the carbonation of waste cement*. In ACS National Meeting Book of Abstracts (Vol. 227, No. 1). American Chemical Society.

Jeannot, L., Bell, M., Ashwell, R., Volodkin, D., & Vikulina, A. S. (2018). Internal structure of matrix-type multilayer capsules templated on porous vaterite CaCO₃ crystals as probed by staining with a fluorescence dye. *Micromachines*, 9(11), 547.

Kim, M. J., & Jung, S. (2020). Calcium elution from cement kiln dust using chelating agents, and CO₂ storage and CaCO₃ production through carbonation. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(16), 20490-20499.

Koytsoumpa, E. I., Bergins, C., & Kakaras, E. (2018). The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies. *The Journal of Supercritical Fluids*, 132, 3-16.

Mun, M., Cho, H., Kwon, J., Kim, K., & Kim, R. (2017). Investigation of the CO₂ sequestration by indirect aqueous carbonation of waste cement. *American Journal of Climate Change*, 6(01), 132.

Owais, M., Järvinen, M., Taskinen, P., & Said, A. (2019). Experimental study on the extraction of calcium, magnesium, vanadium and silicon from steelmaking slags for improved mineral carbonation of CO₂. *Journal of CO₂ Utilization*, 31, 1-7.

Pedraza, J., Zimmermann, A., Tobon, J., Schomäcker, R., & Rojas, N. (2021). On the road to net zero-emission cement: Integrated assessment of mineral carbonation of cement kiln dust. *Chemical Engineering Journal*, 408, 127346.

Rao, A. B., & Rubin, E. S. (2002). A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environmental science & technology*, 36(20), 4467-4475.

Rayer, A. V., Reid, E., Kataria, A., Luz, I., Thompson, S. J., Lail, M., ... & Soukri, M. (2020). Electrochemical carbon dioxide reduction to isopropanol using novel carbonized copper metal organic framework derived electrodes. *Journal of CO₂ Utilization*, 39, 101159.

Rodhe, H. (1990). A comparison of the contribution of various gases to the greenhouse effect. *Science*, 248(4960), 1217-1219.

WBCSD and I. E. Agency. (2009) *Cement technology roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050*.

Worrell, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C., & Meida, L. O. (2001). Carbon dioxide emissions from the global cement industry. *Annual review of energy and the environment*, 26(1), 303-329.

Xuan, D., Zhan, B., Poon, C. S., Zheng, H. W., & Kwok, K. K. W. (2015, October). *Carbon dioxide sequestration of cement slurry waste and valorisation of FRCAs in eco-construction products by carbonation*. 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015), in Beijing, China (pp. 1-8). www.iccc2015beijing.org

Yadav, S., & Mehra, A. (2021). A review on ex situ mineral carbonation. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-30.

Yoo, Y., Kang, D., Park, S., & Park, J. (2020). Carbon utilization based on post-treatment of desalinated reject brine and effect of structural properties of amines for CaCO₃ polymorphs control. *Desalination*, 479, 114325.

Yuan, Y., Xu, X., Xia, J., Zhang, F., Wang, Z., & Liu, Q. (2019). A hybrid material composed of reduced graphene oxide and porous carbon prepared by carbonization of a zeolitic imidazolate framework (type ZIF-8) for voltammetric determination of chloramphenicol. *Microchimica Acta*, 186(3), 1-8.