



مروری بر روشهای حذف دی اکسید کربن از کارخانجات سیمان

فاطمه صفدری^۱، سید محمد مهدی نوری^{۲*}، حمید حیدرزاده درزی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه حکیم سبزواری

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه حکیم سبزواری

خلاصه

صنایع سیمان به عنوان منبع انتشار بیش از ۵٪ دی اکسید کربن منتشر شده از منابع ثابت شناخته می شوند. این صنایع در طی سالیان گذشته از طریق بالا بردن بهره وری انرژی و اصلاح فرایند تولید سیمان تلاش بر کاهش مصرف انرژی همچنین بالا بردن استانداردهای محیط زیستی خود داشته اند. با توجه به میزان انتشار بالای این صنایع نیاز به روشهای جذب و ذخیره سازی دی اکسید کربن جهت کاهش تا حد پیش بینی شده تا سال ۲۰۵۰ احساس می شود. لذا در این مقاله سه دسته اصلی روشهای جذب دی اکسید کربن شامل روشهای پیش احتراقی، پس احتراقی و اکسیژن-سوخت که قابلیت اعمال بر صنایع سیمان را دارند مورد بررسی قرار گرفته اند.

کلمات کلیدی: فرایند تولید سیمان، حذف و ذخیره سازی دی اکسید کربن، روشهای پس احتراقی، روش پیش احتراقی، روش اکسیژن سوخت

۱. مقدمه

صنعت سیمان یکی از صنایع استراتژیک می باشد که نقش مهمی در توسعه زیرساخت های کشورها ایفا می کند. تولید سالانه جهانی این محصول با رشد قابل توجه از مقدار ۱۶۰۰ میلیون تن در سال ۲۰۰۰ به ۴۱۰۰ میلیون تن در سال ۲۰۱۸ افزایش یافته است. ایران با تولید ۵۳ میلیون تن سیمان در سال ۲۰۱۸ دهمین کشور تولید کننده سیمان در دنیا می باشد. صنعت سیمان یکی از منابع مهم انتشار گاز دی اکسید کربن به اتمسفر می باشد. در این فرایند علاوه بر احتراق سوخت، واکنش کلسیناسیون کربنات کلسیم نیز باعث تولید و انتشار گاز CO₂ می شود. در نقشه راه منتشر شده توسط آژانس بین المللی انرژی چند روش برای کاهش تولید CO₂ برای کارخانه های سیمان پیشنهاد شده است [۱]. افزایش بازدهی انرژی از طریق استفاده از تکنولوژی های جدید در واحدهای سیمان در حال ساخت و اصلاح واحدهای موجود تا حد امکان، تامین انرژی فرایند از طریق سوخت های با انتشار کربن کمتر مانند بیوسوخت ها و ضایعات، کاهش نسبت کلینکر به سیمان از جمله روشهایی است که مورد توجه قرار گرفته است اما با توجه به گزارش آژانس بین المللی انرژی و جهت کاهش انتشار دی اکسید کربن همچنان استفاده از روش های جذب و ذخیره سازی دی اکسید کربن ضروری به نظر می رسد [۲]. بر طبق این گزارش تکنولوژی های جذب و ذخیره سازی CO₂ مناسب برای کارخانجات سیمان باید قبل از سال ۲۰۲۰ مشخص شوند تا بتوان تا سال ۲۰۳۰ آنها را به مرحله صنعتی رساند. کاربرد این روش شامل قسمت جداسازی و خالص سازی دی اکسید کربن می باشد. روشهای جداسازی مختلفی مانند روش اکسیژن سوخت، روشهای پیش احتراقی

* Corresponding author
Email: m.nouri@hsu.ac.ir



و پس احتراقی در ادامه جهت کارخانجات سیمان مورد بررسی قرار گرفته است. پس از آن CO_2 خالص شده فشرده می شود و سپس باید در مخازن زیرزمینی طبیعی مانند مخازن نفت و گاز خارج از استفاده ذخیره شده یا برای مواردی چون ازدیاد برداشت نفت و یا فرایندهای شیمیایی از آن استفاده نمود.

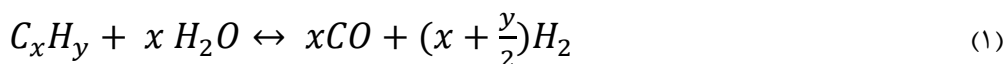
۲. تکنولوژی های جذب دی اکسید کربن در صنایع سیمان

روشهای حذف دی اکسید کربن جهت واحدهای تولید سیمان به سه دسته اصلی تقسیم می شوند: روشهای پیش احتراقی، روشهای پس احتراقی و روشهای اکسیژن- سوخت.

۱-۲. روش پیش احتراقی

این روشها بیشتر می توانند برای واحدهای تولید سیمان که در حال ساخت می باشند مورد استفاده قرار گیرند. یک فرآیند پیش احتراقی معمولاً متشکل از یک مرحله واکنش تولید ترکیبی از هیدروژن و منوکسید کربن (گاز سنتز) از یک سوخت می باشد. دو روش کلی برای این منظور اضافه کردن بخار به سیستم و یا اضافه کردن اکسیژن به آن می باشند. به روش اول ریفرمینگ با بخار^۱ و به روش دوم اکسیداسیون جزئی^۲ می گویند. یکی از مشکلاتی که این تکنولوژی در صنایع سیمان به دنبال دارد این است که این روشها تنها CO_2 تولید شده در مرحله احتراق را از طریق تولید یک سوخت عاری از CO_2 حذف می کند اما در صنایع سیمان بخش عمده ای از CO_2 در مرحله کلسیناسیون سنگ آهک در کلسایر تولید می شود.

ریفرمینگ با بخار



اکسیداسیون جزئی



که یک واکنش جانبی جابجایی آب گاز نیز در ریفرمینگ با بخار اتفاق می افتد:



و در نهایت، دی اکسید کربن از مخلوط گازهای هیدروژن و منوکسید کربن حذف می شود.

غلظت دی اکسید کربن ورودی به مرحله جداسازی در حدود ۶۰-۱۵٪ (بر پایه خشک) می باشد. دو کاربرد مهم برای جذب پیش احتراقی می توان بیان کرد. اول اینکه می توان یک سوخت پاک (هیدروژن) بدون آلاینده های کربن تولید کرد که البته همراه با آن مقداری متان، منوکسید کربن و دی اکسید کربن وجود دارد. دوم اینکه جذب پیش احتراقی می تواند برای کم کردن میزان کربن موجود در سوخت استفاده شود که کربن اضافی (بصورت دی اکسید کربن) می تواند ذخیره سازی شود. به طور مثال، هنگامی که از یک سوخت با نسبت H/C پایین مانند ذغال استفاده می شود می توان ابتدا ذغال را تبدیل به گاز نمود تا این نسبت افزایش یابد.

در این قسمت چند تکنولوژی که هم اکنون به طور صنعتی به این منظور مورد استفاده قرار می گیرند و چند تکنولوژی در حال تحقیق بیان می شوند.[۳]

¹ Steam reforming

² Partial oxidation



۱-۲-۱ ریفرمینگ با بخار هیدرو کربن های سبک

ریفرمینگ با بخار یکی از تکنولوژیهای اصلی تولید هیدروژن می باشد و واحدهای بزرگ توانایی تولید ۴۸۰ تن هیدروژن در روز را دارند. معمولاً منبع اصلی انرژی در این فرایندها گاز طبیعی می باشد که در اینصورت فرآیند ریفرمینگ بخار متان^۱ (SMR) نامیده می شود. همچنین می توان از سایر هیدرو کربن های سبک مانند نفتا نیز استفاده کرد. در این فرآیند در ابتدا ترکیبات گوگرد بطور کامل از خوراک حذف می شوند چون کاتالیست های موجود بر پایه نیکل بوده و به شدت به گوگرد حساس می باشند، سپس بخار به آن اضافه می شود. واکنش ریفرمینگ که در قسمت قبل آمده گرماگیر بوده و در حضور کاتالیست در دمایی در حدود ۹۰۰-۸۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق می افتد. گرمای مورد نیاز برای واکنش توسط یک سوخت ثانویه در داخل کوره تأمین می شود. گاز تبدیل شده سرد شده و از گرمای آن برای بخار سازی استفاده می شود. راکتورهای بعدی در مسیر فرآیند (Shift reactor) در یک یا دو مرحله گاز منوکسید کربن حاصله را به دی اکسید کربن تبدیل می کنند و در نتیجه غلظت گاز منوکسید کربن به ۰/۳- ۰/۲٪ کاهش می یابد. گاز خروجی سپس سرد شده و هیدروژن در یک مرحله از دی اکسید کربن جدا می شود. از حدود ۳۰ سال پیش دی اکسید کربن توسط حلالهای آمین در فرآیند جذب گرفته شده و به اتمسفر فرستاده می شد که هم اکنون تعداد زیادی از این واحدها مشغول به کار می باشند.

۲-۱-۲ اکسیداسیون جزئی هیدرو کربن های سبک

در فرآیند اکسیداسیون جزئی (POX) که در واکنش دوم معادله آن آورده شد، سوخت با اکسیژن خالص در فشار بالا واکنش می دهد. فرآیند گرمازا بوده و عموماً در دمای بالا (۱۴۰۰-۱۲۵۰ درجه سانتیگراد) اتفاق می افتد. همه حرارت مورد نیاز برای واکنش بوسیله احتراق جزئی سوخت تأمین می شود و گرمای اضافی مورد نیاز نمی باشد. همانند فرآیند SMR، گاز سنتز سرد شده و منوکسید کربن به دی اکسید کربن تبدیل می شود و سپس دی اکسید کربن آن جدا می شود که این مراحل شبیه به فرآیند SMR می باشد. فرآیند POX با وجود اینکه بازدهی کمتری نسبت به فرآیند SMR دارد اما از سوخت های مختلفی می توان در این فرآیند استفاده کرد.

۲-۱-۳ جذب تحت فشار نوسانی یا PSA^۲

فرآیند PSA سیستمی برای تصفیه گاز سنتز می باشد. در این فرآیند دی اکسید کربن به صورت خالص جدا نمی شود و در یک فرآیند SMR غلظت دی اکسید کربن در گازهای جدا شده در یک فرآیند PSA حدود ۵۰-۴۰٪ می باشد و نیاز به یک مرحله جداسازی دیگر وجود دارد تا دی اکسید کربن خالص شود. جداسازی همزمان هیدروژن و دی اکسید کربن به صورت خالص نیز با اضافه کردن یک واحد PSA دیگر امکان پذیر می باشد. فرآیند PSA از یک چرخه که حاوی دو مرحله می باشد، تشکیل شده است. مرحله اول، مرحله جذب سطحی روی جاذب جامد در فشار بالا می باشد که بیشتر اجزاء قابل دفع به صورت گزینش پذیر از گاز جدا می شوند. مرحله دوم، مرحله دفع در فشار پایین می باشد، که این اجزاء از جاذب ها جدا شده و در نتیجه جاذب برای ادامه چرخه آماده می شود. مشخصه اصلی فرآیند PSA استفاده از کاهش فشار و یا تخلیه گاز با یک گاز که قابلیت جذب شدن کمتری را دارد می باشد. علاوه بر این دو مرحله، یک سیستم PSA چند مرحله اضافی نیز دارد که شامل مرحله فشرده سازی، متعادل سازی فشار و کاهش فشار می باشند[۴]. همچنین روش حل عددی برای محاسبه توان لازم در فرایند PSA جهت جداسازی دی اکسید کربن از دودکش کارخانجات در مرجع [۵] ارائه شده است.

^۱ Steam methane reforming

^۲ Pressure swing adsorption

**۴-۱-۲. فرآیندهای حلال شیمیایی**

حلال های شیمیایی برای حذف دی اکسید کربن از گاز سنتز در فشار جزئی پایین تر از ۱/۵Mpa [۶] استفاده می شوند و مشابه موارد مورد استفاده در فرآیندهای پس احتراقی می باشند. حلال ها دی اکسید کربن را از گاز سنتز بوسیله یک سری واکنش های شیمیایی جدا می کنند، که این واکنش ها با کاهش فشار و افزایش دما بصورت برگشتی عمل می کنند. MDEA یکی از حلال هایی است که به دلیل قابلیت جذب بالای دی اکسید کربن و نیاز به حرارت کم برای دفع آن در واحدهای پیشرفته از آن استفاده زیادی می شود.

۵-۱-۲. فرآیندهای حلال فیزیکی

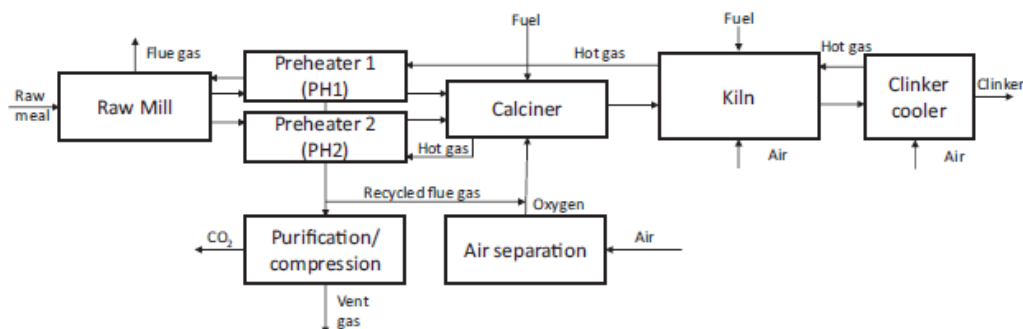
حلال های فیزیکی یا جاذب ها معمولاً برای جریان های گازی که فشار جزئی دی اکسید کربن یا فشار کلی بالا می باشد، مورد استفاده قرار می گیرند. این حلال ها معمولاً برای جداسازی دی اکسید کربن از جریانی از مخلوط دی اکسید کربن و هیدروژن خروجی از واحدهایی چون POX مورد استفاده قرار می گیرند. جداسازی دی اکسید کربن معمولاً با کاهش فشار در یک یا چند مرحله انجام می شود. این فرآیندها مصرف انرژی پایینی دارند که تنها برای فشرده کردن سیال مورد نیاز می باشد.

۲-۲. روش احتراق اکسیژن-سوخت

این روش به جای هوا از اکسیژن جهت احتراق استفاده می کند. در نتیجه گاز دودکش خروجی از دی اکسید کربن و بخار آب تشکیل شده است. در فرایند احتراق اکسیژن- سوخت، مقداری از گاز دودکش به عنوان جریان برگشتی به گاز ورودی جهت تنظیم دمای کوره دوار اضافه می شود. این فرایند جهت جذب دی اکسید کربن از دودکش نیروگاه ها در مقالات زیادی بررسی شده است [۷-۱۱].

دو تکنیک برای استفاده از این روش در فرایند سیمان پیشنهاد شده است:

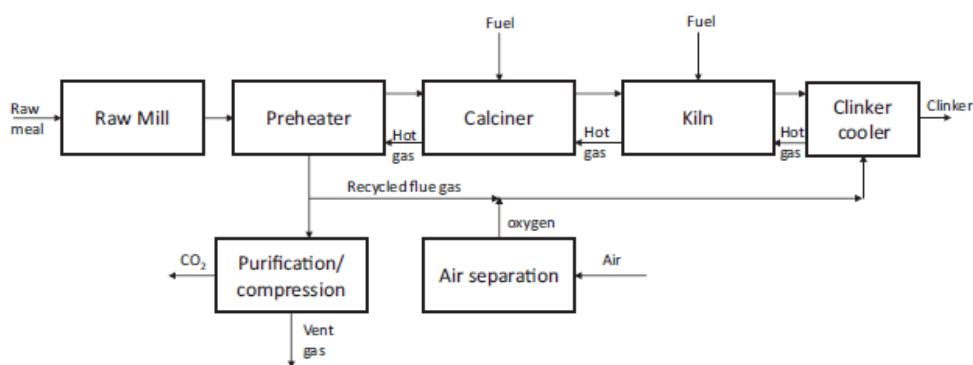
روش جزئی: اساس این روش بر این اصل است که بیشتر انتشار دی اکسید کربن در کلساینر اتفاق می افتد. در این روش بین ۶۰٪ تا ۷۵٪ CO_2 جداسازی می شود [۲]. نمایی از این فرایند در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ - نمای شماتیک فرایند اکسیژن-سوخت جزئی

روش کامل: در این روش در هر دو قسمت کلساینر و کوره چرخشی احتراق تحت اتمسفر اکسیژن انجام می شود. با این تکنیک جذب CO_2 به بیش از ۹۰٪ می رسد که البته این مساله باعث افزایش مصرف انرژی الکتریکی جهت واحد جداسازی اکسیژن می شود.

شکل ۲ نمای شماتیکی از این روش را نشان داده است.



شکل ۲- نمای شماتیک فرایند اکسیژن-سوخت کامل

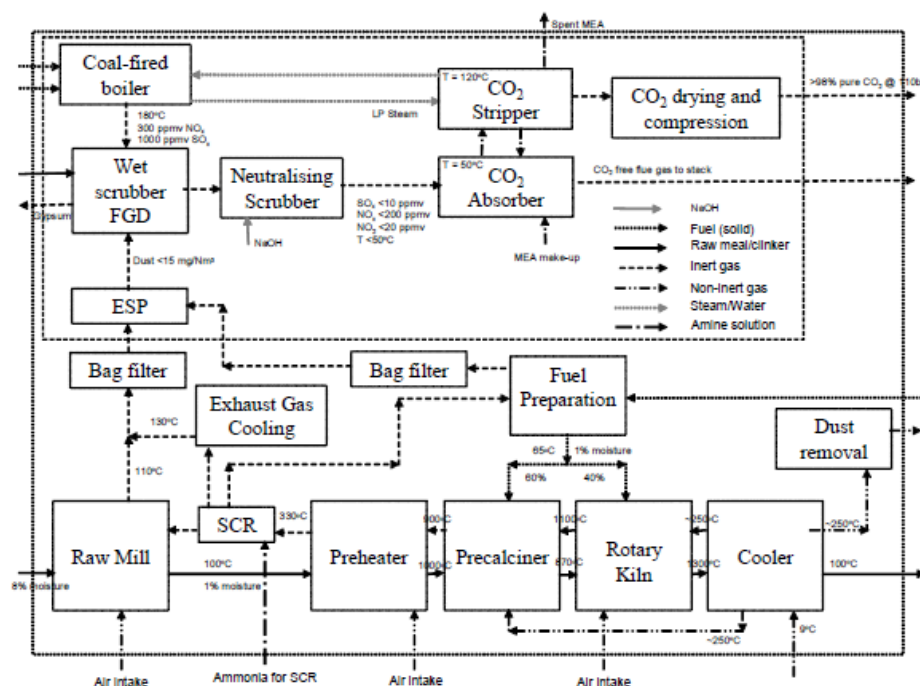
مشکلات اساسی که در مسیر پیاده سازی این تکنولوژی وجود دارد به شرح زیر می باشد:

- ۱- با توجه به این که در این روش گازهای بی اثر از اکسیژن قبل از ورود به مرحله احتراق جدا می شوند دمای شعله به بیش از ۳۵۰۰ درجه سانتیگراد می رسد. این دما بسیار بالا بوده و باید بخشی از گاز دودکش به صورت جریان برگشتی به محفظه احتراق تزریق شود.
- ۲- بررسی نشان داده است که وجود نیتروژن در گاز خروجی از کوره دوار نقش مهمی در انتقال خوراک بین مرحله سیکلون و پیش گرمکن ایفا می کند. CO₂ گاز چگال تری از نیتروژن می باشد و در نتیجه باید در این مرحله موثرتر عمل کند.
- ۳- با توجه به اینکه جهت تولید اکسیژن به یک واحد جداسازی هوا نیاز است مصرف انرژی الکتریکی به شدت افزایش می یابد. مقدار مصرف انرژی در حدود ۲۰۰-۲۴۰ kwh/tO₂ می باشد.

۲-۳. روشهای پس احتراقی

۲-۳-۱. روش جذب با آمین

در این روش دی اکسید کربن در یک برج جذب با استفاده از حلال آمین از جریان گاز دودکش جدا شده و سپس حلال غلیظ از CO₂ به برج دفع ارسال می شود و در این قسمت جریان CO₂ خالص از حلال جدا می شود و حلال دوباره به قسمت جذب ارسال می شود. این فرایند را می توان علاوه بر واحدهای در حال ساخت به واحدهای موجود نیز با تغییرات کمی در واحد اضافه نمود. شکل ۳ نمایی از یک فرایند تولید سیمان همراه با قسمت جداسازی دی اکسید کربن به وسیله حلال را نشان می دهد.



شکل ۳ - نمایی از واحد تولید سیمان همراه با واحد جذب دی اکسید کربن با استفاده از حلال آمین [۱۲]

یک سری از مشکلاتی که راه اندازی این تکنولوژی به همراه دارد به شرح زیر می باشد.

۱- غلظت دی اکسید گوگرد و اکسید های نیتروژن در گاز دودکش یک مشکل بزرگ برای استفاده از حلال آمین می باشد. زیرا آمین با گازهای اسیدی واکنش داده و تشکیل نمک می دهد که در برج جذب تجزیه نمی شود. گزارش شده که غلظت دی اکسید گوگرد در ورودی فرایند جذب با آمین باید کمتر از 10ppmv باشد [۱۳].

۲- گرد و غبار ایجاد شده در فرایند سیمان که در گاز خروجی وجود دارد باعث بروز مشکلات در فرایند جذب با آمین خواهند شد. غلظت گرد و غبار باید کمتر از 15mg/Nm³ باشد [۱۳].

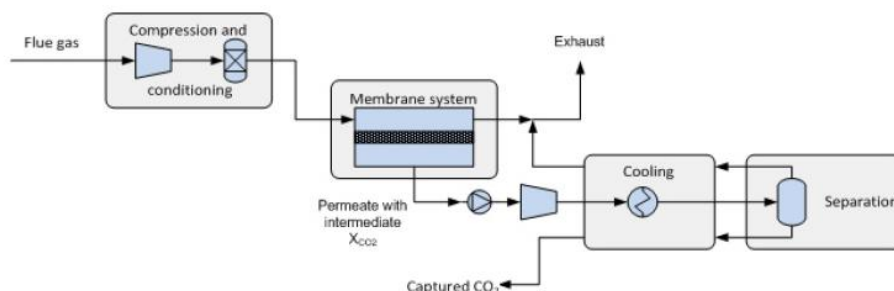
۳- فرایند جذب با حلال آمین نیاز به مقدار قابل توجهی بخار جهت قسمت دفع دارد.

۴- باید توجه شود که کلینکر نباید احیاء شود و در نتیجه غلظت اکسیژن باید در مقدار بیش از ۲٪ وزنی در پیش گرمکن، کلساینر و کوره گردان حفظ شود.

۲-۳-۲ مایع سازی دی اکسید کربن با غشاء کمکی^۱

در این روش از ترکیب روش جداسازی با غشاء پلیمری و مایع سازی دی اکسید کربن استفاده می شود. در ابتدا CO₂ با استفاده از غشاء تا حدودی تغلیظ می شود و سپس این جریان به فرایند مایع سازی CO₂ ارسال می شود. یک از مهمترین مزیت های این روش عدم نیاز به استفاده از بخار می باشد. که معمولاً در کارخانجات سیمان وجود ندارد (شکل ۴).

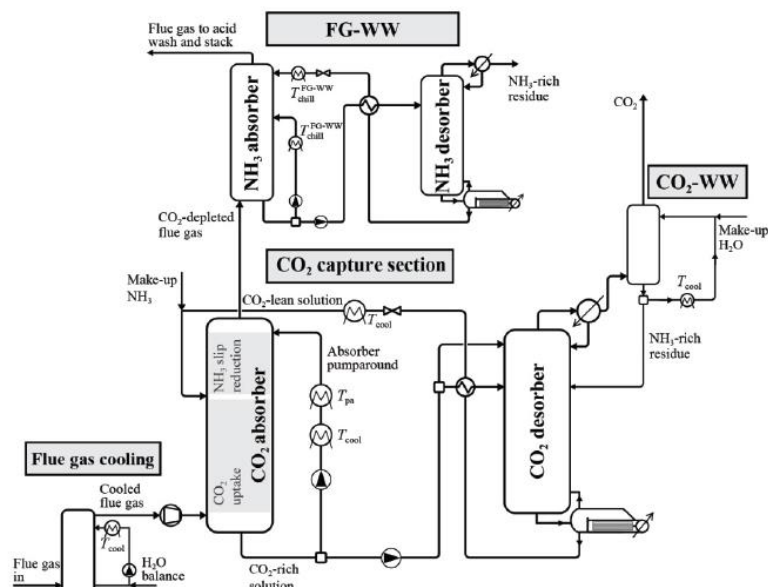
^۱ Membrane assisted CO₂ liquefaction



شکل ۴ - نمایی از فرایند مایع سازی دی اکسید کربن با غشاء کمکی [۱۴]

۳-۳-۲ فرایند آمونیاک سرد^۱

اساس این فرایند جذب و دفع CO₂ با استفاده از آمونیاک مایع می باشد. در این فرایند در ابتدا گاز دودکش سرد شده و وارد برج جذب CO₂ می شود که در اینجا با آمونیاک سرد در تماس قرار می گیرد. گاز خروجی از این قسمت در تماس با آب قرار گرفته و آمونیاک موجود در آن گرفته می شود. در شکل ۵ نمایی از این فرایند نمایش داده شده است.



شکل ۵ - نمایی از فرایند جذب CO₂ با استفاده از آمونیاک سرد [۱۵]

۲-۳-۴ سیکل‌های کلسیم^۲

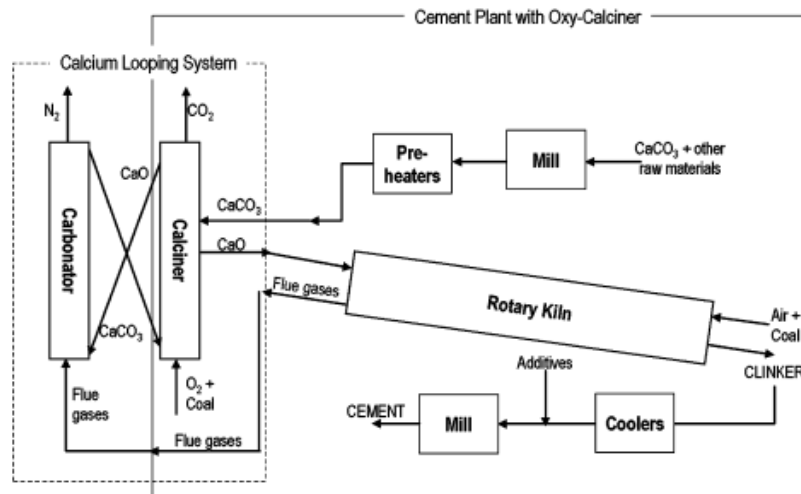
این روش بر مبنای واکنش برگشت پذیر کربنات کلسیم و کلسیناسیون کربنات کلسیم می باشد که منجر به جداسازی CO₂ از گاز دودکش می شود. این تکنولوژی می تواند به صورت یک بخش به انتهای فرایند سیمان اضافه شود و یا با فرایند تکلیس داخل کوره دوار ترکیب شود. در فرایند ترکیبی کلسایتر و پیش گرمکن تغییر یافته و جذب CO₂ به صورت

¹ Chilled ammonia process

² Calcium looping cycle



بخشی از فرایند انجام می شود. این فرایند نیاز به تامین سنگ آهک و زغال دارد. جهت انجام احتراق اکسیژن سوخت در کلساینر نیاز به جریان گاز اکسیژن می باشد (شکل ۶).



شکل ۶ - نمایی از فرایند سیمان همراه با سیکل کلسیم [۱۶]

۳. نتیجه گیری

در این پژوهش روشهای مختلف حذف دی اکسید کربن که قابلیت اجرایی شدن برای فرایند تولید سیمان را دارد به صورت اجمالی مورد بررسی قرار گرفت. با وجود اینکه استفاده از روش جذب با حلال آمین هم اکنون به صورت کاملاً صنعتی در آمده است اما محدودیت ها و هزینه انرژی بالای این روش باعث شده است که محققان همچنان در حال بررسی و تحقیق و توسعه بر روی روشهای موثر جهت حذف دی اکسید کربن باشند. روشهای غشایی و استفاده از سیکلهای کلسیم شانس بیشتری از لحاظ بازدهی انرژی دارند اما همچنان در مرحله پایلوت می باشند. روشهای پیش احتراقی با توجه به چالش های بیشتر در زمینه تغییر سوخت مورد استفاده در کلینکر و عدم رفع مساله انتشار گاز CO₂ از کلساینر شانس کمی به عنوان گزینه حذف CO₂ از کارخانجات سیمان دارد. روشهای اکسیژن-سوخت همچنان در مرحله تحقیق و توسعه می باشد زیرا نیاز به تغییرات قابل توجهی در فرایند تولید سیمان دارد.

۵. مراجع

1. IEA, CSI. Technology Roadmap(2018)—Low-Carbon Transition in the Cement Industry.
2. IEA,GHG, 2013. Deployment of CCS in the Cement Industry: 2013/19
3. B.Metz,O.Davidson,(2005),“Carbon Dioxide Capture and Storage,” Intergovernmental Panel on Climate Change,Cambridge University press, New York.
4. D.M.Ruthven , S. Farooq, K.S. Knaebel(1994), “ Pressure Swing Adsorption, ” VCH, New York, pp 352



5. J.H.Park, H.T.Beum, J.N.Kim, S.H.Cho(2002), “Numerical Analysis on the Power Combustion of the PSA Process for Recovering CO₂ from Flue Gas, ” Ind.Eng.Chem.Res, 41, pp 4122-4131.
6. G.Astarita,D.W. Savage, A. Bisio(1983),“Gas Treating with Chemical Solvents, Chapter 9 Removal of Carbon Dioxide, ”Wiley,New York.
7. Wall, T., Liu, Y., Spero, C., Elliott, L., Khare, S., Rathnam, R., et al (2009). “An overview on oxyfuel coal combustion—state of the art research and technology development, ” Chem. Eng. Res. Des. 87 (8), pp 1003–1016.
8. Toftegaard, M.B., Brix, J., Jensen, P.A., Glarborg, P., Jensen, A.D (2010). “Oxy-fuel combustion of solid fuels,” Prog. Energy Combust. Sci. 36 (5), 581–625,
9. Buhre, B., Elliott, L.K., Sheng, C.D., Gupta, R.P., Wall, T.F (2005), “Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation,” Prog. Energy Combust. Sci. 31 (4),pp 283–307
10. Stanger, R., Wall, T., Spörl, R., Paneru, M., Grathwohl, S., Weidmann, M., et al, (2015), “Oxyfuel combustion for CO₂capture in power plants,”Int. J. Greenh. Gas Control 40,pp 55–125
11. Scheffknecht, G., Al-Makhadmeh, L., Schnell, U., Maier, J (2011), “Oxy-fuel coalcombustion—a review of the current state-of-the-art,” Int. J. Greenh. GasControl 5 (1), S16–S35
12. Barker, D.J., Turner, S.A., Napier-Moore, P.A., Clark, M (2009), “ CO₂ Capture in the Cement Industry”, Energy Precedia 1, pp 87-94
13. Chapel, D.G., Mariz, C.L., Ernest, J. (1999),” Recovery of CO₂ from flue gases: commercial trends”, the Annual Meeting of the Canadian Society of Chemical Engineering, Saskatoon: Canada
14. Bouma, R., Varcauteran, F., Os, P.A.,(2017) “ Membrane-assisted CO₂ liquefaction: performance modelling of CO₂ capture from flue gas in cement production”, 13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Switzerland
15. Perez, J.F., Sutter, D., Gazzani, M, Mazzotti, M.,(2017), “Application of a chilled ammonia-based process for CO₂ capture to cement plants”, 13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Switzerland
16. Rodriguez, N., Murillo, R., Abanades, J.C., (2012),” CO₂ Capture from Cement Plants Using Oxyfired Precalcination and/or Calcium Looping”, Environmental Science and Technology, 46, pp 2460-2466