



بررسی فرایند سیکل‌های کلسیم جهت حذف دی اکسید کربن از صنایع سیمان

مریم فرهی^۱، سید محمد مهدی نوری^{۲*}، محمود فرخی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی مهندسی شیمی، دانشگاه حکیم سبزواری

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه حکیم سبزواری

خلاصه

گرمایش زمین و انتشار گازهای گلخانه‌ای یکی از نگرانی‌های بزرگ است که آینده کره زمین را تهدید می‌کند. جذب و ذخیره سازی دی اکسید کربن به عنوان یکی از روش‌های موثر جهت کاهش انتشار CO_2 به اتمسفر مورد توجه قرار گرفته است. در سال‌های اخیر فرایند سیکل‌های کلسیم که از واکنش برگشت پذیر کربونات‌سیون و کلسیناسیون کربنات کلسیم در جداسازی و تغلیظ دی اکسیدکربن استفاده می‌کنند مورد توجه محققان قرار گرفته است. این روش با توجه به اینکه سنگ آهک یکی از مواد اولیه تولید سیمان است و در کارخانجات سیمان به وفور یافت می‌شود قابلیت یکپارچه سازی بالایی در صنعت سیمان دارد. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که هزینه جداسازی CO_2 با استفاده از این فرایند نسبت به دیگر فرایندهای پیشنهادی پایین تر است.

کلمات کلیدی: جذب دی اکسید کربن، سیکل‌های کلسیم، سیمان، کربونات‌سیون، کلسیناسیون

۱. مقدمه

صنعت تولید سیمان باعث تولید بیش از ۵٪ دی اکسید کربن انتشار یافته به اتمسفر می‌باشد [۱،۲] که پس از نیروگاه‌های تولید برق مهمترین منبع ثابت انتشار می‌باشد. البته این صنعت در دو دهه گذشته میزان انتشار گازهای گلخانه‌ای خود را از طریق بهینه سازی‌های فرایندی کاهش داده که این امر بیشتر به دلایل اقتصادی مانند کاهش انرژی مصرفی به منظور کاهش هزینه‌های تولید سیمان اتفاق افتاده است. از این موارد می‌توان افزایش بازدهی انرژی، کاهش میزان کلینکر در سیمان تولیدی و استفاده از سوخت‌های جایگزین را نام برد. بر طبق گزارش آژانس بین‌المللی انرژی (IEA) میزان انتشار گاز دی اکسید کربن در صنایع سیمان باید از ۲،۳۴ گیگاتن به ۱،۵۵ گیگاتن کاهش یابد [۱]. با توجه به این مقادیر استفاده از روش‌های جداسازی و ذخیره سازی دی اکسید کربن^۲ (CCS) علاوه بر روش‌های موجود جهت کاهش انتشار CO_2 ضروری به نظر می‌رسد.

منظور از تغلیظ دی اکسید کربن بدست آوردن یک جریان دی اکسید کربن غلیظ از دودکش کارخانجات برای انتقال به مکان‌های ذخیره یا مصرف آن می‌باشد. معمولاً تغلیظ دی اکسید کربن در واحدهای بزرگ صنعتی مانند نیروگاه‌های برق و صنایع بزرگ امکان پذیر و به صرفه می‌باشد که در نتیجه آن سوخت و برقی بدون تولید گاز دی اکسید کربن برای استفاده در مقیاس کوچک مانند حمل و نقل و یا استفاده خانگی در اختیار همگان قرار می‌دهد. انرژی مورد نیاز برای تغلیظ

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

² Carbon capture and storage



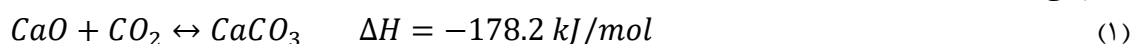
CO₂ باعث کاهش بازدهی تولید برق و یا دیگر فرآیندها شده و باعث می شود تا میزان مصرف سوخت، ضایعات جامد و دیگر اثرات زیست محیطی واحدهای صنعتی افزایش یابد. اما با افزایش بازدهی نیروگاهها و دیگر واحدهای صنعتی، این میزان انرژی و ضایعات برای جذب و تغلیظ CO₂ در این واحدها با اثر آن در کاهش اثرات گلخانه ای و مخرب CO₂ بر محیط زیست برابری می کند. کاهش میزان انرژی و هزینه مورد نیاز برای جذب و تغلیظ CO₂ در کنار افزایش بازدهی واحدها یکی از اهداف مهم در زمینه کاهش گازهای گلخانه ای می باشد.

طبق گزارش آژانس بین المللی انرژی در حال حاضر روشهای پس احتراقی بهترین گزینه جهت حذف دی اکسید کربن از صنایع سیمان می باشند. تکنولوژی جذب CO₂ با استفاده از حلال آمین هم اکنون به صورت صنعتی در واحدهای مختلف شیمیایی مانند فرایند تولید آمونیاک در حال اجرا می باشد و می تواند بدون تغییر قابل توجه در ساختار فرایند سیمان به کار گرفته شود. اما استفاده از این تکنولوژی به دلیل مصرف انرژی بالا جهت بازیافت حلال همراه با چالش هایی می باشد. همچنین جهت استفاده از این فرایند نیاز به بخار آب با دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد می باشد که در صنایع سیمان بخار به کار گرفته نمی شود. لذا روشهای دیگر پس احتراقی همچنان مورد بررسی و تحقیق و توسعه می باشند. یک از این روشها فرایند سیکلهای کلسیم^۱ (CaL) است که نتایج اولیه نشان می دهد از بازدهی انرژی بالاتری نسبت به روش جذب با حلال آمین برخوردار است. این روش هم اکنون با موفقیت در مقیاس پایلوت راه اندازی شده است و در حال طی مراحل جهت رسیدن به مرحله صنعتی می باشد [۳]. در این فرایند در ابتدا سنگ آهک کلسینه شده و پس از آن دمای راکتور کلسیناتور افزایش یافته و تحت اتمسفر دی اکسید کربن کار می کند. اکسید کلسیم تولید شده به راکتور کربوناتور ارسال می شود و در آنجا دی اکسید کربن را از جریان گاز جدا می کند.

در این پژوهش نکات فنی و چالشهایی که در مقالات مختلف در زمینه استفاده از سیکلهای کلسیم جهت جداسازی دی اکسید کربن به آن اشاره شده و همچنین یکپارچه سازی آن با صنایع سیمان مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. فرایند سیکلهای کلسیم

در این فرایند از واکنش کربوناتسیون و کلسیناسیون کربنات کلسیم برای جذب و آزاد سازی دی اکسید کربن استفاده می شود. این سیکل از دو راکتور بستر سیال متصل به هم تشکیل شده است که واکنش برگشتی زیر به طور پیوسته در آنها انجام می شود.



این فرایند از دو مرحله تشکیل شده است. مرحله اول واکنش گرمای کربوناتسیون بوده در دمای بین ۶۰۰-۷۵۰ درجه سانتیگراد در راکتور کربوناتور انجام می شود و اکسید کلسیم گاز دی اکسیدکربن موجود در گاز دودکش را جذب کرده و تشکیل کربنات کلسیم می دهد. بسته به فشار جزئی دی اکسید کربن جذب دی اکسید کربن تا حدود ۹۰٪ در این مرحله امکان پذیر است. کربنات کلسیم تشکیل شده به راکتور کلساینر هدایت می شود که در دمایی در حدود ۹۰۰ درجه سانتیگراد واکنش کلسیناسیون اتفاق می افتد و تولید اکسید کلسیم و یک جریان گاز دی اکسید کربن می کند. به دلیل ماهیت گرماگیر واکنش تکیس حرارت مورد نیاز باید توسط یک منبع خارجی تامین شود. جهت تامین گرما از واکنش احتراق در اتمسفر تشکیل شده از گاز O₂/CO₂ استفاده می شود. که گاز دی اکسید کربن از خروجی راکتور جهت کنترل دما به گاز اکسیژن ورودی اضافه می شود [۴].

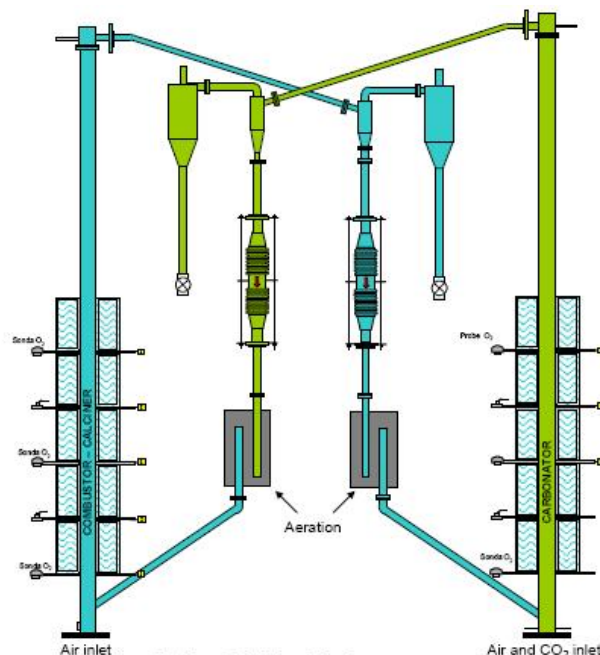
در این قسمت موارد مختلف بررسی شده توسط محققان را در مورد قسمت های مختلف این فرایند مرور می شود.

¹ Calcium looping cycle



۲-۱. راکتورهای بستر سیال کربوناسیون و تکلیم

آبانادس و همکاران [۵] واکنش کربوناسیون اکسید کلسیم در یک راکتور بستر سیال در مقیاس آزمایشگاهی به عنوان روشی برای جذب دی اکسید کربن بررسی نموده اند (شکل ۱). در این مقاله نشان داده شده که تا زمانی که اکثر آهک موجود در بستر در ناحیه واکنش سریع قرار گرفته باشد بازدهی جذب بسیار بالا است. همچنین از یک نقطه ی معین به بعد (نقطه شکست^۱) غلظت دی اکسید کربن خروجی از راکتور به سرعت افزایش می یابد که این نقطه پس از چند سیکل کربوناسیون و تکلیم اتفاق می افتد.



شکل ۱ سیستم مورد استفاده جهت آزمایشات کربوناسیون و تکلیم در بستر سیال [۵]

در پژوهشی دیگر همین محققین [۶] چند فرآیند جذب دی اکسید کربن توسط آهک در راکتور جذب بستر متحرک را از نظر شرایط عملیاتی، درصد تبدیل و هزینه ها با هم مقایسه کرده اند. همچنین ساکادجیان [۷] پیشنهاد داده اند که استفاده از سیکل جذب دی اکسید کربن با آهک می تواند یک روش قابل قبول باشد. آنها میزان ظرفیت جذب دی اکسید کربن توسط آهک را در پنج سیکل مورد بررسی قرار دادند. همچنین دریافتند که واکنش کربوناسیون دو مرحله دارد. یک مرحله سریع که تنها چند دقیقه طول می کشد (حدود ۱۰ دقیقه) و یک مرحله کند که از چند دقیقه تا چند ساعت ادامه یافته که نتایج آنها با نتایج بارکر [۸] که با استفاده از دستگاه TGA برای سیکل آزمایشات را انجام داد مطابقت دارد. محققین دیگری [۹] یک سیستم ترکیبی از دو راکتور بستر سیال برای جذب دی اکسید کربن با آهک پیشنهاد کردند. در سیستم پیشنهادی جذب در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد و دفع در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد با استفاده از سوختی که در اکسیژن خالص می سوزد انجام می شود. آبانادس و همکاران [۵] سیستمی را پیشنهاد کردند که احتراق ذغال و جذب دی اکسید کربن در یک راکتور انجام شده و دفع در یک راکتور جداگانه اتفاق بیافتد. آنها اشاره کردند که سیستم پیشنهادی قادر به کار تحت رژیم های فشار و دمای مختلف بسته به شرایط احتراق می باشد و این سیستم می تواند در واحدهای سوخت با قابلیت احتراق بالا و دوده پایین عمل نماید.

¹ Breakthrough



رومئو و همکاران [۱۰] جذب دی اکسید کربن از خروجی نیروگاه برق با استفاده از یک واحد جذب با اکسید کلسیم را از لحاظ اقتصادی بررسی و بهینه سازی کرده است و از انرژی موجود در واکنش جذب برای تولید بخار و کاهش هزینه ها استفاده شده است. مکنزی و همکاران [۱۱] برای یک واحد نیروگاهی به ظرفیت ۳۶۰ MW طراحی مفهومی سیستم جذب با اکسید کلسیم همراه با محاسبات اقتصادی آن برای یک دوره سی ساله را ارائه کرده است. نتایج بررسی نشان داده که جذب اکسید کلسیم پتانسیل استفاده در مقیاس صنعتی را از لحاظ اقتصادی دارا می باشد.

آبانادس [۱۲] فرآیند را برای یک نیروگاه ۱۰۰ MW و فشرده کردن دی اکسید کربن خروجی تا ۱۰ MPa بررسی کرده است. در همه فرآیندها می توان برای واحدهای با بازدهی بالا این روش را اجرا کرد. همچنین اگر بتوان از آهک دور ریز در واحد تولید سیمان استفاده نمود، توجه اقتصادی فرآیند آسان تر می شود. آبانادس و همکاران [۱۳] از یک سیکل راکتور بستر سیال جذب دی اکسید کربن با آهک و راکتور تکلیس برای یک نیروگاه در مقیاس پایلوت استفاده کرده اند که میزان بازدهی جذب در حدود ۷۰ تا ۹۷٪ گزارش شده است.

آلونسو و همکاران [۱۴] راکتور بستر سیال کربوناسیون آهک با دی اکسید کربن را مدلسازی کرده است، که فاز گاز را بصورت plug و فاز جامد را مخلوط کامل در نظر گرفته است. از آن مدل برای بدست آوردن یک تخمین منطقی از میزان دی اکسید کربن جذب شده در راکتور استفاده شده است. یک تقریب برای دبی و سرعت گاز و همچنین اندازه ذرات در یک راکتور برای یک نیروگاه برق ارائه شده است. رومئو و همکاران [۱۵] یک سیستم جذب دی اکسید کربن توسط سیکل راکتور های بستر سیال کربوناسیون و تکلیس را مورد بررسی قرار داده است. چند متغیر مهم که بازدهی سیکل را تحت تاثیر قرار می دهند شامل نسبت اکسید کلسیم به دی اکسید کربن و میزان اکسید کلسیم ورودی به سیستم بررسی شده است. افزایش این نسبت باعث بهبود شرایط واکنش کربوناسیون شده اما از طرفی دیگر هزینه سیستم را به علت افزایش میزان جامد در گردش افزایش می دهد. همچنین افزایش میزان جاذب ورودی نیز بازدهی را افزایش می دهد اما از طرف دیگر میزان انرژی مورد نیاز در راکتور تکلیس را افزایش داده و هزینه تهیه جامد نیز افزایش می یابد.

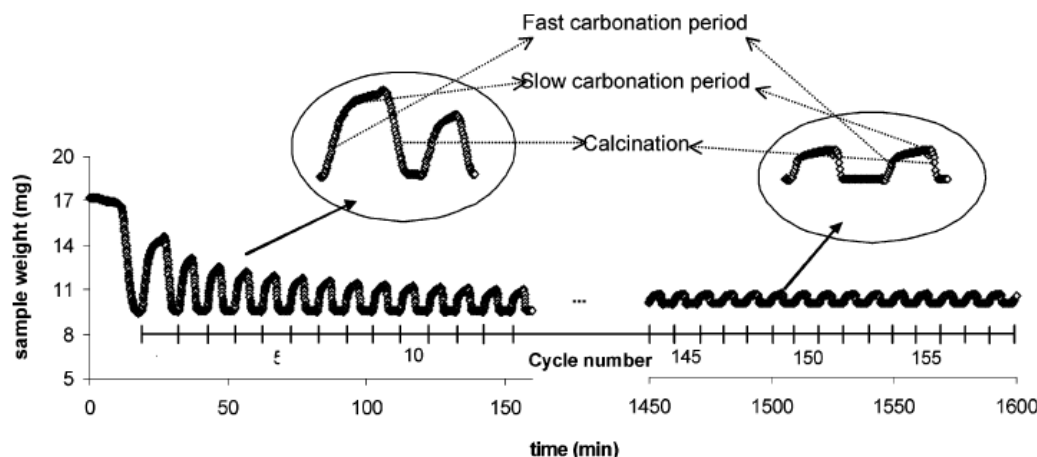
نیکلشینا و همکاران [۱۶] از یک سیکل کربوناسیون و تکلیس برای حذف دی اکسید کربن از هوای محیط استفاده نموده اند. برای تامین گرمای واکنش ها از انرژی خورشیدی استفاده شده است. یک راکتور بستر سیال کربوناسیون تحت دمای ۳۶۵-۴۰۰ درجه سانتیگراد و راکتور تکلیس در دمای ۸۷۵-۸۰۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفته است. در این مقاله با استفاده از ۵ سیکل کربوناسیون کل دی اکسید کربن موجود در هوا با غلظت اولیه ۵۰۰ ppm جذب شده است که میانگین زمان اقامت در هر مرحله ۳ ثانیه بوده است. همچنین طی مرحله تکلیس تمام دی اکسید کربن آزاد شده است. همین نویسندگان در مقاله دیگری [۱۷] واکنش کربوناسیون اکسید کلسیم با دی اکسید کربن موجود در هوای محیط با غلظت اولیه ۵۰۰ ppm را بررسی کرده اند. این واکنش به وسیله مدل هسته عمل نکرده مدلسازی شده که نشان می دهد در ابتدا یک مرحله واکنش شیمیایی کنترل کننده است و سپس به سرعت پدیده نفوذ در داخل قرص کنترل کننده می شود. با افزایش دما تا ۴۵۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد سرعت واکنش افزایش می یابد و در بالاتر از این دما به علت تعادل برگشتی سرعت کاهش می یابد. همچنین اثر اضافه کردن بخار آب بررسی شده است که به طور بارزی باعث افزایش سرعت واکنش شده است.

۲-۲. استفاده از سیکل های کربوناسیون و تکلیس

آلوارز و همکاران [۱۸] اثر ساختار داخلی آهک بر بازدهی آن برای جذب دی اکسید کربن در سیکل های کربوناسیون/تکلیس را مطالعه کرده اند. اثر زمان اقامت ذرات در راکتورهای تکلیس و کربوناسیون در تعداد سیکل های زیاد نیز بررسی شده است (۱۰۰ سیکل) و تغییر در اندازه حفره ها در طی سیکل های مختلف اندازه گیری شده است. از یک راکتور بستر ثابت برای آزمایشات استفاده شده است. گراسا و همکاران [۱۹] با استفاده از دستگاه TGA تغییرات بازدهی جذب اکسید کلسیم را طی تعداد سیکل های زیاد کربوناسیون و تکلیس بررسی کرده اند. در این آزمایشات مشخص شده که پس از



گذشت چند صد سیکل و کاهش واکنش دهنده‌گی اکسید کلسیم، مقدار آن به حدود مقدار ثابت درصد تبدیل باقیمانده^۱ ۸-۷٪ می‌رسد که به نظر می‌رسد نسبت به شرایط فرآیند غیر حساس باشد (شکل ۲).



شکل ۲ تغییرات وزن بر حسب زمان در سیکل‌های کربوناسیون و تکلیر. تکلیر در دمای ۸۵۰ درجه به مدت ۵ دقیقه و کربوناسیون در دمای ۶۵۰ درجه به مدت ۵ دقیقه [۱۹]

سان و همکاران [۲۰] رفتار سنگ آهک در طی سیکل‌های طولانی کربوناسیون و تکلیر را بررسی کرده‌اند. این آزمایشات با استفاده از دستگاه TGA و تعداد سیکل‌های حدود ۱۰۰۰ سیکل انجام شده است. آزمایشات نشان داده است که زمان کربوناسیون روی درصد تبدیل نهایی ثابت در سیکل‌های بالا نسبتاً تأثیر بیشتری دارد. کالجوی و همکاران [۲۱] واکنش کربوناسیون و سولفاسیون محصولات حاصل از تکلیر نمونه‌های آهک موجود در استونی برای بررسی قابلیت جذب دی‌اکسید گوگرد و دی‌اکسید کربن توسط آن‌ها به وسیله دستگاه TGA را بررسی نموده‌اند. فرایند کربوناسیون و سولفاسیون در بازه دمایی ۹۰۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد در شرایط همدما و با استفاده از جریان‌های ترکیب هوا و دی‌اکسید گوگرد و هوا و دی‌اکسید کربن انجام شده است. همچنین اثر ترکیب درصد کلسیم و منیزیم موجود در نمونه‌ها و تغییرات دما بر بررسی گردیده است و یک مدل سینتیکی برای بدست آوردن ضرایب واکنش سولفاسیون ارائه شده است.

گونزالز و همکاران [۲۲] مدلی برای میزان کاهش فعالیت اکسید کلسیم در سیکل جذب دی‌اکسید کربن ارائه کرده‌اند. این مدل تابعی از تعداد سیکل‌ها و دما و زمان تکلیر می‌باشد. همچنین نشان داده شده که ظرفیت جذب با افزایش دمای تکلیر به بالاتر از ۹۵۰ درجه سانتیگراد به صورت قابل توجهی کاهش می‌یابد. همچنین اثرات هم‌جوشی در تعداد سیکل‌های بالا در این مدل آورده شده است.

کوراموتو و همکاران [۲۳] میزان واکنش‌پذیری و پایداری جاذب‌های بر پایه کلسیم را برای جذب دی‌اکسید کربن طی سیکل‌های کربوناسیون و تکلیر در فشارهای مختلف بررسی نموده و میزان جذب دی‌اکسید کربن را توسط دستگاه TGA اندازه‌گیری کرده است. نتایج نشان می‌دهد که تکلیر در دمای بالا باعث هم‌جوشی جاذب شده و آن را غیر فعال می‌کند. در فشار ۶ MPa جاذب‌ها طی سیکل‌های کربوناسیون-هیدراسیون-تکلیر در دمای ۹۲۳ و ۹۷۳ درجه کلون ذوب می‌شوند. فنل و همکاران [۲۴] ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن توسط آهک طی سیکل‌های کربوناسیون و تکلیر در یک راکتور بستر سیال با بستر شدن مورد آزمایش قرار داده‌اند. نتایج نشان داده که میزان جذب دی‌اکسید کربن توسط

¹ Residual conversion



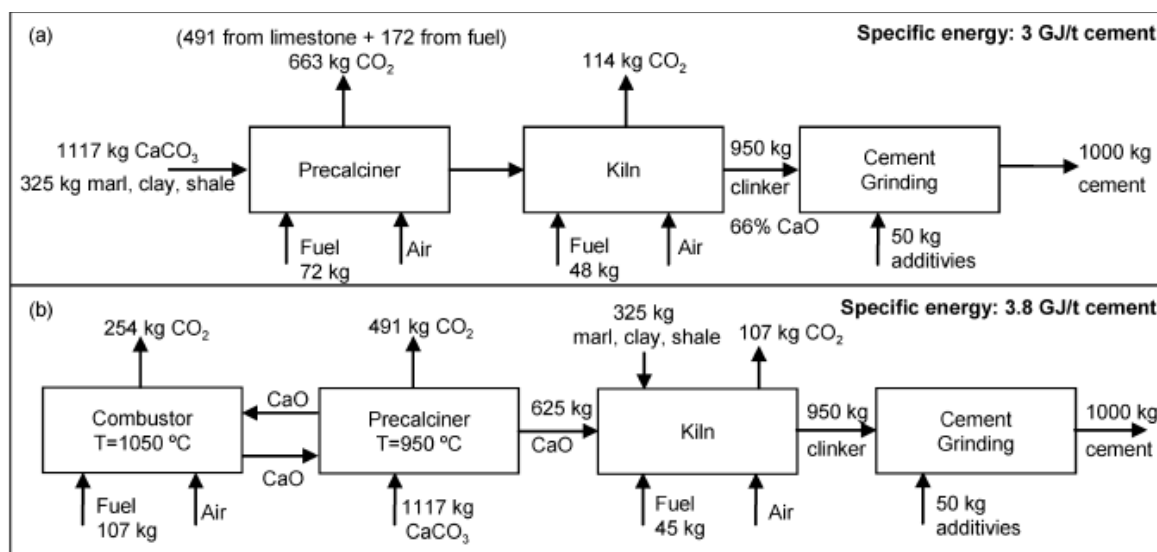
جاذب با میزان حفره های کوچکتر از ۱۵۰ نانومتر به طور تقریبی نسبت مستقیم دارد. در نتیجه یکی از دلایل مهم کاهش فعالیت آهک کاهش حجم حفره های کمتر از ۱۵۰ نانومتر می باشد.

گراسا و همکاران [۲۵] اثر شرایط مختلف عملیاتی جذب دی اکسید کربن توسط اکسید کلسیم طبیعی را در تعداد سیکل های طولانی در یک دستگاه TGA مطالعه کرده اند. اثر اندازه ذرات، نوع آهک، اتمسفر واکنش و دمای واکنش کربوناسیون مورد بررسی قرار گرفته است. اندازه ذرات بین ۰/۸-۰/۲۵ میلیمتر بوده است، که این تغییر پس از چند سیکل تاثیر چندانی بر بازدهی جذب ندارد و این نشان می دهد که نفوذ به داخل حفره های اکسید کلسیم کنترل کننده نمی باشد. همچنین وابستگی به دمای واکنش کربوناسیون که بین ۵۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد تغییر داده شده نیز کم می باشد. در نهایت یک مدل برای تغییرات درصد تبدیل با زمان در این مقاله ارائه شده است. در مطالعه دیگری [۲۶] اثر سیکل های کربوناسیون و تکلیس در دمای ثابت بین ۸۵۰-۷۵۰ درجه سانتیگراد بر روی اکسید کلسیم تولید شده توسط دو فرآیند تولید از پودر کربنات کلسیم و بوسیله کریستال های آن مورد بررسی قرار گرفته و میزان جذب طی سیکل های طولانی بررسی شده است.

آبانادس و همکاران [۲۷] جذب دی اکسید کربن از گازهای حاصل از احتراق را با استفاده از یک راکتور بستر سیال در مقیاس پایلوت بررسی کرده اند. در این تحقیق نشان داده شده که مرحله واکنش به اندازه کافی سریع است تا میزان جذب در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد حتی پس از ۱۱ سیکل بالا باشد. میزان حداکثر تبدیل واکنش کربوناسیون اکسید کلسیم با دی اکسید کربن طی سیکل های طولانی و افت آن بررسی شده است. دلیل افت سریع درصد تبدیل طی سیکل ها تغییر در ساختار جاذب در طی فرآیند تکلیس گزارش شده است که باعث کاهش زیاد سطح ویژه می شود. میزان حداکثر درصد تبدیل تنها تابعی از درصد تخلخل مربوط به حفره های کوچک (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) می باشد. با افزایش تعداد سیکل ها تعداد حفرات کوچک کاهش و حفرات بزرگ افزایش می یابد.

۳-۲. سیکل های کلسیم در فرایند تولید سیمان

یک از مزیت های مهم استفاده از تکنولوژی سیکل های کلسیم در صنایع سیمان وجود سنگ آهک به عنوان خوراک اصلی تولید کلینکر می باشد [۲۸]. در فرایند تولید سیمان به ازای هر تن سیمان تولیدی بین ۰/۶ تا یک تن دی اکسید کربن آزاد می شود. حدود ۸۰٪ این مقدار مربوط به مرحله کلسیناسیون می باشد. یک روش کاهش انتشار CO₂ از مرحله کلسیناسیون اضافه کردن یک واحد پیش کلسینه به فرایند می باشد که واکنش تکلیس در دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در آن انجام شود (شکل ۳) [۲۹]. این فرایند میزان انرژی مورد نیاز را به مقدار 0.8GJ/t سیمان افزایش می دهد. در نتیجه حدود ۶۰٪ دی اکسید کربن منتشر شده به صورتی است که مناسب برای فشرده سازی و ذخیره سازی می باشد و هزینه ای در حدود ۱۶ دلار به ازای هر تن CO₂ جدا شده تحمیل میکند. این هزینه از لحاظ اقتصادی مناسب تر از حذف با آمین (۱۴۴ دلار به ازای هر تن CO₂) و روش اکسیژن سوخت (۵۴ دلار به ازای هر تن CO₂) می باشد.



شکل ۳: نمای شماتیکی از (a) واحد سیمان رایج و (b) فرایند پیشنهادی توسط [۲۹] جهت تولید یک تن سیمان

کربنات کلسیم غیر فعال شده در سیکل‌های کلسیم که بیشتر شامل اکسید کلسیم با درصد کمی دوده و سولفات کلسیم است را می‌توان به عنوان خوراک واحد تولید سیمان استفاده کرد. البته محدودیت‌هایی در زمینه استفاده از پسماندهای سیکل‌های کلسیم جهت خوراک وجود دارد. از جمله این محدودیت‌ها ترکیب درصد مورد انتظار مواد اولیه جهت تولید سیمان می‌باشد. به دلیل میل زیاد ترکیب اکسید کلسیم با دی اکسید گوگرد بخشی از اکسید کلسیم غیر فعال شده به صورت سولفات کلسیم می‌باشد این مساله به نسبت کلسیم/زغال در سیکل‌های کلسیم و ترکیب درصد سوخت ارتباط دارد. حداکثر غلظت گوگرد در سیمان پرتلند ۰.۵٪ می‌باشد و غلظت بیش از آن باعث باد کردن و ترک خوردن سیمان می‌شود. مساله دیگر وجود عناصر با غلظت پایین در سوخت مورد استفاده در کلساینر CaL می‌باشد. احتراق زغال در این قسمت باعث تبخیر این عناصر شده و غلظت آنها در کربنات کلسیمی که در طی سیکل‌های کربوناسیون و کلسیناسیون متعدد قرار می‌گیرد افزایش می‌یابد. در نتیجه وجود این مواد در پسماند جامد که قرار است به عنوان خوراک واحد استفاده شود باعث نگرانی‌های زیست محیطی و فرایندی می‌شود. عناصر فرار تر مانند کادمیوم و جیوه و سلنیم در راکتور دوار تبخیر شده و بخارات آن به اتمسفر تخلیه می‌شود [۳۰].

۳. نتیجه گیری

سیکل کلسیم یکی راهکارهای موثر جهت حذف دی اکسید کربن از صنایع سیمان می‌باشد. در صورت استفاده به عنوان یک روش پس احتراقی نیاز به استفاده از جریان بخار جهت استفاده از گرمای اضافی فرایند کلسیناسیون می‌باشد. مساله غیر فعال شدن اکسید کلسیم طی سیکل‌های مداوم از جمله مشکلاتی است که با توجه به وجود مقادیر زیاد سنگ آهک در کارخانه سیمان قابل حل می‌باشد. هزینه استفاده از این روش در صنایع سیمان نسبت به سایر روشها پایین می‌باشد. با توجه به این نکات این روش شانس بالایی جهت رسیدن به مرحله صنعتی جهت حذف دی اکسید کربن از صنایع سیمان دارد.



۴. مراجع

1. IEA. Cement technology roadmap 2009 – carbon emission reductions up to 2050.
2. IEA,GHG, 2013. Deployment of CCS in the Cement Industry: 2013/19
3. Arias B, Diego ME, Abanades JC, Lorenzo M, Diaz L, Martínez D, et al., (2013), “Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot.” Int J Greenhouse Gas Control 2013;18, pp237–245.
4. Hilz, J., Helbig, M., Haaf, M., Daikeler, A., Ströhle, J., Epple, B., 2017. Long-term pilot testing of the carbonate looping process in 1 MWth scale. Fuel 201, 892–899.
5. C.Abanades, E.J. Anthony, (2004), “Capture of CO₂ from Combustion Gases in a Fluidized Bed of CaO”, AIChE J Vol. 50, pp 1614-1622.
6. C.Abanades, E.J. Anthony,(2005), “Fluidized Bed Combustion Systems Integrating CO₂ Capture with CaO” , Environ. Sci. Technol. 39, pp2861-2866.
7. Sakadjian BB, Iyer MV, Gupta H, Fan L- S.(2006) “Kinetics and structural characterization of calcium-based sorbents calcined under subatmospheric conditions for the high-temperature CO₂ capture process.”, Ind. Eng. Chem. Res., 46(1), pp 35–42.
8. Barker R.(1973) “The reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$.”, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 23,pp733
9. J.P .Van der Sluijs, , C.A. Hendriks, K. Blok,(1992) “Feasibility of polymer membranes for carbon dioxide recovery from flue gases”, Energy Conversion Management, 33(5-8), pp 429-436.
10. L.M. Romeo, J.C. Abanades,(2008) “Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO₂ capture in existing power plants”, Energ. Conv. Man. 49,pp 2809–2814.
11. A. MacKenzie, D. L.,(2007) “Granatstein, Economics of CO₂ Capture Using the Calcium Cycle with a Pressurized Fluidized Bed Combustor” , Energ. Fuels 21, pp 920-926.
12. J. C.Abanades,(2002),” The Maximum Capture Efficiency of CO₂ using a Carbonation /Calcination Cycle of CaO/CaCO₃”, Chem. Eng. J. 90,pp 303.
13. C.Abanades, M.Alonso,(2009), “Capturing Co₂ from combustion flue gases with a carbonation calcinations loop. Experimental results and process development”, Energy procedia, pp 1147-1154.



14. M. Alonso, N. Rodríguez, (2009), "Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO₂ from a combustion flue gas", Chem. Eng. Sci. 64, pp 883 – 891.
15. L. M. Romeo, Y. Lara, (2009), "Optimizing make-up flow in a CO₂ capture system using CaO", Chem. Eng. J. 147, pp 252–258.
16. V. Nikulshina, C. Gebald, A. Steinfeld, (2009), "CO₂ capture from atmospheric air via consecutive CaO-carbonation and CaCO₃-calcination cycles in a fluidized-bed solar reactor, Chem. Eng. J., Vol 146, 244-248.
17. V. Nikulshina, M.E. Galvez, A. Steinfeld, (2007) "Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO₂ from air via the Ca(OH)₂–CaCO₃–CaO solar thermochemical cycle", Chem. Eng. J., Vol 129, pp 75-83.
18. D.Alvarez, J.C. Abanades, (2005) "Pore-Size and Shape Effects on the Recarbonation Performance of Calcium Oxide Submitted to Repeated Calcination/Recarbonation Cycles", Energ. Fuels 19, pp 270-278.
19. G. S. Grasa, J.C. Abanades, (2006) "CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles", Ind. Eng. Chem. Res. 45, pp 8846-8851.
20. P.Sun, C. J. Lim, (2008) "Cyclic CO₂ Capture by Limestone-Derived Sorbent During Prolonged Calcination/Carbonation Cycling", AIChE J, 54, pp1668-1677.
21. T. Kaljuvee, A. Trikkel, R. Kuusik, (2001) "Decarbonization of natural lime – containing materials and reactivity of calcined products towards SO₂ and CO₂, J Therm. Anal.Calori, Vol. 64, pp1229-1240
22. B. Gonza'lez, G. S. Grasa, (2008) "Modeling of the Deactivation of CaO in a Carbonate Loop at High Temperatures of Calcination", Ind. Eng. Chem. Res. 47, pp9256–9262
23. K.Kuramoto, S. Fujimoto, A. Morita, (2003) "Repetitive Carbonation-Calcination Reactions of Ca-Based Sorbents for Efficient CO₂ Sorption at Elevated Temperatures and Pressures", Ind. Eng. Chem. Res, Vol 42, pp 975-981.
24. P.S. Fennell, R. Pacciani, J.S. Dennis, J. F. Davidson, (2007) "The Effects of Repeated Cycles of Calcination and Carbonation on a Variety of Different Limestones, as Measured in a Hot Fluidized Bed of Sand", Energy & Fuels, Vol 21, pp 2072-2081.
25. G.S. Grasa, J.C. Abanades,(2008) "Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop", Chemical Engineering Journal 137, pp561–567
26. A. I. Lysikov, A. N. Salanov, Change of CO₂ Carrying Capacity of CaO in Isothermal Recarbonation-Decomposition Cycles , Ind. Eng. Chem. Res. 46, 4633-4638, 2007.



27. J. C. Abanades, D. Alvarez, Conversion Limits in the Reaction of CO₂ with Lime , Energy & Fuels , 17, 308-315, 2003.
28. Dean, C.C., Blamy, J., Florin, N.H., (2011), “The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production”, Chemical Engineering Research and Design, 89, pp836-855.
29. Rodriguez, N., Alonso, M., Grasa, G., Abanades, J.C., (2008),” Process for Capturing CO₂ Arising from the Calcination of the CaCO₃ Used in Cement Manufacture”, Environ. Sci. Eng., 42, pp 6980-6984.
30. Bhatti, J.I., Miller, F.M., Kosmatka, S.H., 2004. Innovations in Portland Cement Manufacturing. Portland Cement Association, IL, USA.