

مقایسه روشهای جذب و غشاهای نفوذپذیر برای بازیافت دی اکسید کربن از فرایندهای پسا احتراق

غلامحسین صدیفیان

کاشان، دانشگاه کاشان، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه: sodeifian@kashanu.ac.ir

چکیده

امروزه، فرایندهای بازیافت دی اکسید کربن از عملیات احتراق در راستای محدود ساختن انتشار گازهای گلخانه‌ای به نحو قابل ملاحظه‌ای مورد توجه قرار گرفته است. معمولاً روش جداسازی به کمک غشاهای پلیمری چگال برای این هدف، مناسب و پاسخگو نیست، از طرفی مطالعات متعدد نشان می‌دهد که فرایندهای جذب (از جمله بکارگیری برجهای پر شده یا تماس دهنده‌های غشایی) بهترین فناوری موجود می‌باشند. هدف از این مقاله، مقایسه میان فرایندهای حذف CO_2 از طریق غشاهای پلیمری چگال و فرایند جذب با حلال آمین است که این مطالعه در وضعیت پسااحتراق نظیر گاز دودکش انجام شده است. همچنین در ادامه، چالشهای علمی و کاربردی و نیز چشم انداز پیش رو تبیین می‌گردد. نتایج مطالعات نشان می‌دهند که غشاهای پلیمری چگال برای حل مشکل تصفیه گاز دودکش، دارای پتانسیل کمتر از حد انتظار می‌باشند.

کلمات کلیدی: بازیافت دی اکسید کربن، جداسازی، فرایند پسااحتراق، جذب، غشا، انتخاب پذیری

۱- مقدمه

در سالهای اخیر، بازیافت دی اکسید کربن از منابع بزرگ انتشار آن، از دیدگاه علمی و فناوری، امری چالش برانگیز محسوب گردیده و به نحو چشمگیری مورد توجه قرار گرفته است [۱ و ۲]. در همین راستا، مطالعات مهندسی بسیار گسترده‌ای جهت محدود کردن نشر گازهای گلخانه‌ای، که مسئله‌ای جدی در سطح جهان است، انجام شده است. در عمل، هزینه‌های مراحل عملیات جذب ۶۰ تا ۸۰ درصد کل هزینه‌ها را، شامل هزینه‌های حذف، بسته بندی، انتقال، انبار کردن و سایر هزینه‌های مربوط است. هدف بسیاری از فرایندها، استفاده از روشهای فنی با لحاظ نمودن دیدگاههای اقتصادی است.

بازیابی دی اکسید کربن در یک فرایند احتراق، از طریق سه استراتژی مختلف، تحقق می‌یابد:

(۱) انتخاب اول، انجام جداسازی اکسیژن و نیتروژنی است که در جریان خوراک وجود داشته و مخلوط (CO_2/H_2O) را در طی فرایند احتراق، تولید می‌نماید. این عمل جالب را احتراق با اکسیژن^۱ می‌نامند. این فرایند در فن‌آوری جداسازی گازی مانند جدا کردن اکسیژن از هوا دارای کاربرد زیادی است.

(۲) انتخاب بعدی، دستیابی به جداسازی درجا^۲ و بازیابی CO_2 است. این مورد برای نیروگاه‌های تمیز کاربرد دارد.

1. Oxycombustion
2. In Situ

از آنجایی که نشر سالانه ی CO_2 در جهان حدود 20×10^9 تن، و هزینه‌های حذف، حدود ۲۰ دلار به ازای هر تن CO_2 بازیابی شده است [۳]، تعیین اهمیت این کاربرد از نقطه نظر اقتصادی و زیست محیطی برای پر کردن فاصله بین غشاکاران [۱۵ و ۱۴ و ۱۶] و گزارش‌های شرکت‌های مهندسی یا انرژی، تعیین کننده به نظر می‌رسد [۵-۳]. در این مقاله، تشابه‌ها و تفاوت‌های میان رفتار گاز طبیعی و گازهای پس از احتراق، توضیح داده شده و مسائل مربوط به انتخاب پذیری و چالش‌های انرژی بیان خواهد شد. هدف از این مقاله آن است که، بستری مناسب، جهت بحثی شفاف و مهم، بین طرفداران و منتقدان جذب شیمیایی در برابر جداسازی غشایی، در موقعیت پسااحتراق فراهم آید.

۲- چهارچوب کلی و مقایسه با رفتار گاز طبیعی

حذف گازهای اسیدی از جریان خوراک در صنعت گاز طبیعی امری رایج است که در این خصوص جدول (۱) متغیرهای اصلی و پارامترهای عمل کننده در فرایند مذکور را به طور خلاصه نشان می‌دهد هرچند جذب آمین (خصوصاً با محلول‌های آبی مونواتانول آمین) فرایندی مرسوم برای دستیابی به این هدف است لکن کاربرد غشاهای در این زمینه رو به افزایش می‌باشد. لازم به توضیح است که وقتی میزان CO_2 در گاز طبیعی از ۱۰ درصد فراتر رود، غشاهای پتانسیل رقابت با جذب را دارا بوده و این موضوع در متون مربوط به غشاء نیز بیان شده است. دلیل اصلی انتخاب فرایند جذب، جهت تصفیه گاز طبیعی، به حداقل رساندن اتلاف متان است. در نتیجه، انتخاب فرایند، نقش مهمی ایفا می‌کند و شستشو با آمین، که نسبت به CO_2 دارای انتخاب پذیری زیادتری است، یقیناً از این مزیت بهره مند خواهد گردید. در جدول (۱) شرایط پسااحتراق خلاصه شده است.

درنگاه اول، دو دلیل اصلی برتری جذب آمین را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

۱. فشار خوراک بسیار پایین است و نیروی محرکه برای واحدهای غشاء به منظور دستیابی به کارایی مورد نظر، زیاد خواهد بود.
۲. دما بسیار بالاتر از دمای مورد نیاز برای خوراک گاز طبیعی است و مقاومت حرارتی محدود پلیمرها، مانعی بر سر راه استفاده از آنها خواهد بود.

۳) همچنین بازیابی دی اکسید کربن را می‌توان در پایان خط لوله در یک موقعیت پسااحتراق انجام داد. از آنجایی که در این مورد، مخلوط رقیق (CO_2/N_2) با فشار پایین و در عین حال گرم و مرطوب، لازم است جدا شود، لذا این روش بسیار چالش برانگیز خواهد بود.

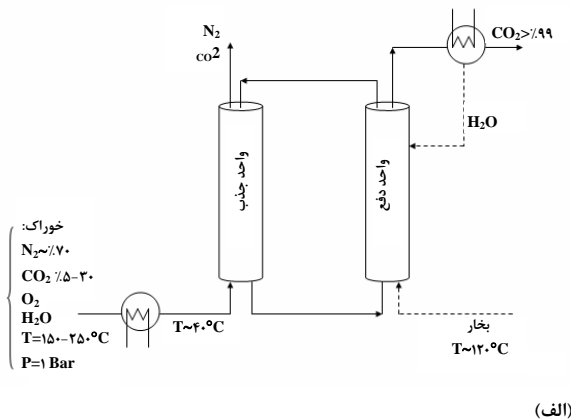
فرایندهای جداسازی نظیر کرایوجنی^۱، جذب، جذب سطحی، و غشاهای همگی به عنوان کاندیدهای دارای پتانسیل لازم، برای هر سه مورد بالا فهرست شده اند [۴ و ۵]. غشاهای معدنی بویژه برای کاربردهای احتراق با اکسیژن (O_2/N_2) و پیش احتراق (CO_2/H_2)، دارای آینده روشنی است [۶ و ۷]. ولی برای کاربردهای پسااحتراق، وضعیت کاملاً متفاوت است: بر اساس نتایج حاصل از چندین پروژه مهندسی (نظیر پروژه بازیابی کربن) می‌توان دریافت که جذب شیمیایی در یک حلال مایع، بهترین فناوری موجود است. اگر چه این فرایند دارای چالشهای زیادی نظیر میزان انرژی مورد نیاز، اتلاف حلال بوسیله پدیده طغیان، غیر فعال شدن آمین، تولید CO_2 ثانوی هنگام احیای حلال بوسیله بخار و موارد دیگر است ولی مطالعات و بررسی‌های مهندسی در زمینه فرایندهای پسااحتراق نشان می‌دهند که فرایندهای غشایی همانند نفوذ گاز در یک ماده پلیمری چگال برای این کاربرد پذیرفته نشده اند. برای نمونه اخیراً تحقیقی که توسط گروهی از دانشمندان در سطح بین المللی در مورد تغییر آب و هوا بوسیله حذف و ذخیره کربن^۲ منتشر شده حاکی از آنست که نفوذ گاز در طول غشاهای مناسب در نظر گرفته نمی‌شود. توضیحات گوناگونی در باب عدم پذیرش غشاهای چگال بیان گردیده که از آن جمله به انرژی خاص و زیاد مورد نیاز برای این فرایندها می‌توان اشاره کرد [۹ و ۸]. علاوه بر این، مقاومت محدود پلیمرها در دماهای بالا، نارسایی فرایندهای غشایی برای شدت جریان‌های بالای خوراک، حساسیت به انسداد توسط گرد و خاک یا انتخاب پذیری بسیار پایین غشاهای برای مخلوط (CO_2/N_2) نیز از آن جمله می‌باشند.

زمانی که مقایسه‌ای مشابه برای حذف گازهای اسیدی از گاز طبیعی صورت می‌گیرد تحلیل فوق تعجب آور است، زیرا در آنجا غشاهای دائماً در حال پیشرفت و رقابت با فرایند جذب می‌باشند [۱۳ و ۱۰].

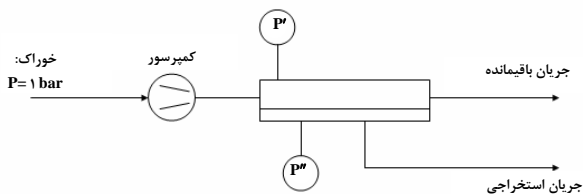
1. Cryogeny
2. Capture and Storage Carbon, CCS

جدول ۱- خلاصه شرایط بازیابی از گاز طبیعی و پسااحتراق [۲۷ و ۲۳ و ۱۲ و ۳]

نوع عملیات	جزء اصلی	درصد CO ₂	اجزای دیگر	فشار (bar)	دما (°C)
عملیات گاز طبیعی	متان	۳۰-۵	H ₂ S و هیدروکربن	۵۰-۱۵۰	۶۰-۲۰
بازیابی و ذخیره پسااحتراق	نیتروژن	۳۰-۴	اکسیژن (~۰.۵) آب (~۱۲-۰.۵)	~۱	۲۵۰-۱۰۰



(الف)



(ب)

شکل ۱- بازیابی CO₂ در فرایند پسااحتراق (الف) جذب در حلال (ب) غشاهای نفوذپذیر

بنابراین به نظر می‌رسد که ضعف اصلی عملیات غشائی که در این مرحله باقی می‌ماند مربوط به انتخاب پذیری بسیار کم مواد غشائی است. معمولاً گاز طبیعی با فشار بالا به کارخانه تحویل داده می‌شود، لذا غشاها برای این کاربرد مناسب‌اند. ولی در فرایند پسااحتراق، گاز با فشار پایین وارد می‌شود که باید فشرده گردد، پس در نگاه اول، غشاها نامناسب ارزیابی می‌شوند، زیرا علاوه بر نیاز به فشار بالا، به انتخاب پذیری ۱۰۰ الی ۲۰۰ برای مخلوط (CO₂/N₂)، نیز نیازمند است [۹]. این امر، سمت و سوی بسیاری از مطالعات را به جستجوی غشاهای انتخاب پذیر CO₂ اختصاص داده و به عنوان هدف اصلی در پیش‌بینی‌ها و آینده‌نگری‌های علم غشاء مورد توجه قرار گرفته است [۱۵ و ۱۴ و ۶].

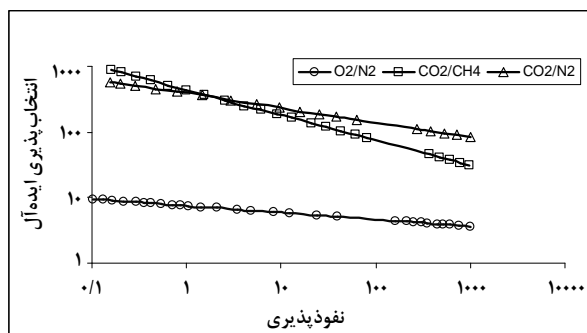
توضیح اینکه انتخاب فرایند جذب آمین برای CCS نیز دارای مشکلاتی است که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. وجود ترکیبات اکسیدکننده در جریان خوراک (اکسیژن یا دی‌اکسید گوگرد) مشکلاتی مانند غیر فعال کردن آمین و افزایش خوردگی را موجب می‌شوند.
۲. اتلاف و تخریب آمین چه در هنگام جذب (یعنی رها شدن درون محیط) و چه در هنگام دفع (یعنی انتقال با جریان CO₂ در لوله) قابل چشم‌پوشی نیست (به طور شاخص، اتلاف‌ها در محدوده ۰/۱ درصد وزنی، یعنی یک کیلوگرم اتلاف حلال به ازای هر تن CO₂ جذب شده، ذکر می‌شود). همچنین خطر خوردگی ستون‌ها یا لوله‌ها وقتی که اکسیژن و آمین به طور همزمان موجود باشند روبه افزایش است.
۳. تولید جریان مرطوب O₂، که به منظور حمل و نقل، نیازمند مرحله خشک‌سازی است.
۴. احیای جریان در واحد دفع، نیازمند مقادیر زیادی انرژی است (بین ۴ تا ۶ مگا ژول به ازای هر کیلوگرم CO₂ بازیافت شده) که قابل توجه به نظر می‌رسد [۳]. علاوه بر این، اگر بخار از فرایند احتراق سوخت فسیلی به دست آید، امکان تولید دوباره CO₂ به مقدار CO₂ بازیافت شده در جریان خوراک وجود دارد.

نمای کلی واحد جذب و غشا برای حذف CO₂ در فرایند پسا احتراق در شکل (۱) نشان داده شده است. از آنجایی که مخلوط خوراک باید بین ۴۰ تا ۶۰ درجه سلسیوس برای فرایند جذب خنک شود تا انحلال‌پذیری CO₂ افزایش یابد، لذا دومین ضعف اشاره شده در بالا برای فرایند نفوذپذیری گاز (یعنی حساسیت به دما) می‌تواند سریعاً مرتفع گردد. غشاهای پلیمری می‌توانند در مقابل این دامنه دما که شبیه واحدهای اجرا شده برای تصفیه گاز طبیعی است، مقاومت کنند [۱۳].

۳- چالش انتخاب پذیری

نقطه شروع در بررسی عملی بودن فرایند جداسازی گاز بوسیله غشای چگال، براساس منحنی‌های انتخاب پذیری ایده آل در مقابل نفوذپذیری سریع اجزاء که به منحنی‌های سبک و سنگین^۱ معروف هستند پایه ریزی می‌شود [۱۰ و ۱۱]. منحنی‌های سبک و سنگین برای (CO₂/N₂) بوسیله فریمن^۲ توسعه داده شده که در شکل (۲) نشان داده شده‌اند [۱۷]. دو مخلوط بیان شده در زیر، به منظور مقایسه بهتر آورده شده‌اند: مخلوط (CO₂/N₂)، که یک نمونه بارز برای حذف کربن در روش احتراق با اکسیژن است و دیگری مخلوط (CO₂/CH₄)، که برای حذف گاز اسیدی در تصفیه گاز طبیعی مفید می‌باشد. لازم به توضیح است که به طور کلی، جداسازی مخلوط (CO₂/N₂) از دو مورد دیگر آسانتر است مخصوصاً اگر، ترکیبی از نفوذپذیری و انتخاب پذیری پلیمری مورد نیاز باشد. همچنین، این حقیقت که براساس منحنی‌های سبک و سنگین، غشاهای پلیمری برای تصفیه گاز طبیعی می‌توانند با جذب آمین، رقابت کنند، ترغیب بیشتری را در این زمینه موجب می‌گردد.



شکل ۲- مقایسه منحنی‌های سبک و سنگین برای سه مخلوط متفاوت، درون پلیمرهای شیشه‌ای در دمای ۲۹۸ کلوین [۱۷]

مجموعه‌ای از آمار و داده‌های تجربی برای نفوذپذیری (CO₂/N₂) جمع آوری شده است که نتایج در شکل (۳) نشان داده می‌شود. این منحنی‌ها در دمای ۲۹۸ درجه کلوین برای پلیمرهای شیشه‌ای و لاستیکی فراهم بدست آمده‌اند. با توجه به این نمودارها می‌توان به نکات زیر اشاره کرد:

(۱) ایده آل ترین انتخاب پذیری که تا به حال گزارش شده برای غشاهای شیشه‌ای با نفوذپذیری بالا است که زیر ۱۰۰ می‌باشد. پس می‌توان نتیجه گرفت که جهت دستیابی به انتخاب پذیری ۲۰۰، تلاشهای مهمی باید انجام گیرد.

(۲) این منحنی‌ها نشان می‌دهند که پلیمرهای لاستیکی انتخاب پذیری بالاتری در مقایسه با نمونه‌های شیشه‌ای دارند. غشاهای لاستیکی نسبت به آلوده کننده هائی مانند ترکیبات سنگین، کمتر حساس‌اند و کمتر تحت تأثیر نرم کنندگی و انعطاف پذیری قرار می‌گیرند که این خصوصیات پیچیده و نامطلوب اغلب به عنوان محدودیت‌های اصلی غشاهای شیشه‌ای استفاده شده برای تصفیه گاز طبیعی، در نظر گرفته می‌شوند.

(۳) آمار و داده‌های تجربی نشان داده شده در شکل (۳)، به فرایند نفوذپذیری غیرواکنشی مربوط است که در محیط‌های همسان رخ می‌دهد. برای گاز اسیدی مانند CO₂ پیشرفت‌های مهم انتخاب پذیری احتمالاً براساس غشاهای همراه واکنش شیمیایی یا یونی (به طور مشابه برای فرایند جذب آمین) قابل دستیابی است [۲۱ و ۲۲]. پتانسیل محیط‌های ناهمسان مانند غشاهای دارای شبکهٔ مرکب، که رشد امید بخشی برای تصفیه گاز طبیعی دارند [۱۱]. یا فرایندهای غشائی استفاده کننده از حامل‌ها [۳۸]، باید برای این کاربرد کاوش شوند. علی‌رغم این نشانه‌های متنوع، پیشرفت‌های مربوط به بهبود انتخاب پذیری فراتر از حوزهٔ این مقاله است.

سؤال کلیدی در این مرحله این است که بهترین غشاهای پلیمری که بر اساس فرایندهای فیزیکی ساده کار می‌کنند چگونه می‌توانند با جذب آمین برای حذف CO₂ رقابت نمایند؟ همچنین باید اشاره شود که این آمار و داده‌ها، با آنهایی که معمولاً در مطالعات مهندسی استفاده می‌شوند تفاوت قابل توجهی دارند. برای نمونه، اخیراً بررسی عملکردهای غشاهای نفوذپذیر گاز برای CCS، با انتخاب پذیری ۲۰ برای (CO₂/N₂) و تراوایی ۷۲ برای CO₂ گزارش شده است [۳۰]. انرژی خاص مورد نیاز برای حذف CO₂ (که معمولاً برای جذب آمین در فرایند فرا احتراق، در محدوده‌ای بین ۴ تا ۶ مگاژول بر کیلوگرم است)، به عنوان متغیر اولیه باید در نظر گرفته شود، لذا مطالعات مربوط به بررسی انرژی نیز لازم است.

1. Tradeoff
2. Freeman

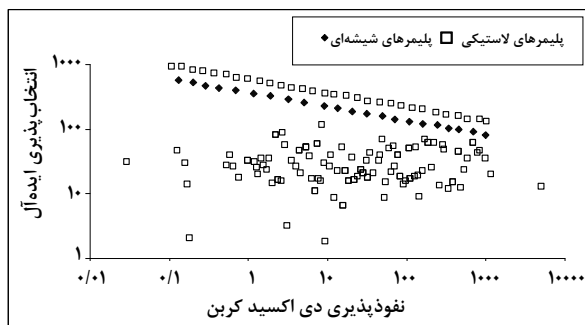
$$R = \frac{Q_p \cdot y}{Q_{IN} \cdot x_{IN}} \quad (2)$$

که x_{IN} جزء مولی در مخلوط خوراک و Q_p شدت جریان نفوذکننده (mol.s⁻¹)، است.

آنالیز مجموعه‌ای از راه‌حل‌های مسئله، برای مدل غشائی تک مرحله‌ای براساس این دو متغیر کلیدی (y, R) به دست آمده است [۴۱]. با توجه به منحنی نشان داده شده در شکل (۴) می‌توان دید که برای جزء مولی ۱۰٪ دی اکسید کربن در مخلوط خوراک، حتی با غشائی که انتخاب پذیری ایده آل ۲۰۰ را نشان می‌دهد، یک جزء مولی نفوذی ۰/۹ و یک بازیابی ۹۰٪ دی اکسید کربن به طور همزمان قابل انجام نیست. برای این هدف، جزء مولی دی اکسید کربن در خوراک باید ۲۰٪ باشد. این بررسی نشان می‌دهد که با توجه به محدودیت‌های در نظر گرفته شده برای حذف کربن، ($8\% - y$) $8\% - R$) نفوذپذیری گاز، به انتخاب پذیری و نسبت زیاد فشار حساس است. در نتیجه، انرژی مورد نیاز، که تابع نسبت فشار است، به میزان زیادی تغییر می‌کند.

این مسئله مورد بررسی قرار گرفته و نتایج مربوطه، در شکل‌های (۵) و (۶) نشان می‌دهند که انتخاب پذیری غشائی، تابع انرژی مورد نیاز و نسبت فشار می‌باشد [۴۱]. با توجه به داده‌های انتخاب پذیری استفاده شده (از ۴۰ الی ۲۰۰)، برای دستیابی به بازیابی ۹۰٪ و جزء نفوذی بالای ۰/۸ به طور همزمان (مطابق با شکل (۴))، هیچ راه حلی امکان پذیر نمی‌باشد. برای انجام این هدف، باید عملیات چند مرحله‌ای به کار برده شود. این محدودیت فرایندهای غشائی که می‌تواند به عنوان یک اختطار جدی در نظر گرفته شود، باید در تحلیل فرایند پسا احتراق، مورد توجه قرار گیرد و می‌تواند نقش عمده‌ای در رد اولیه این فرایند، داشته باشد.

همچنین برای بازیابی ۸۰٪ و جزء نفوذی ۸۰٪، که در محدوده عملکردی قابل قبول، باقی می‌ماند [۳]، شکل (۵) مجموعه‌ای از راه حل‌هایی را که می‌توانند بر حسب نسبت فشار و انرژی مورد نیاز بدست آیند نشان می‌دهد. برای جزء مولی ۱۰٪ دی اکسید کربن در مخلوط خوراک، که معمولاً در مطالعات بازیابی در نظر گرفته می‌شود [۲-۵]، انتخاب پذیری غشائی بالای ۱۲۰ مورد نیاز است و حتی برای کمتر از این مقادیر، انرژی مورد نیاز کلی برای فرایند غشائی، بسیار بیشتر از ۴ مگاژول بر کیلوگرم (یعنی فرایند جذب)



شکل ۳- داده‌های تجربی نفوذپذیری، بر حسب انتخاب پذیری برای مخلوط CO₂/N₂ [۳۲ و ۱۹ و ۱۸]

۴- چالش انرژی

نمای کلی یک مرحله ساده از فرایند نفوذپذیری گاز، که می‌تواند به طور آزمایشی در موقعیت پسا احتراق به کار رود، در شکل (۱-ب) نشان داده شده است. برای تخمین انرژی مورد نیاز (E)، شرایط نشان داده شده مانند نیروی محرکه، نسبت فشار مورد نیاز برای انجام عملکرد (P'/P_{IN})، بایستی در ابتدا تعیین گردد. اگر فرایند خوراک، یک فرایند آدیباتیک و تک مرحله‌ای است، عبارت زیر می‌تواند برای محاسبه انرژی مورد نیاز به کار رود:

$$E = \frac{Q_{IN}}{\eta} \frac{\gamma RT}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{P'}{P_{IN}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (1)$$

که γ ضریب انبساط آدیباتیک گاز، Q_{IN} شدت جریان ورودی (mol.s⁻¹)، T دما (کلوین) و R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J mol⁻¹K⁻¹) می‌باشد. معمولاً در مطالعات مهندسی، بازدهی کمپرسور (η) در محدوده ۸۵٪ تا ۹۰٪ است [۳۴ و ۳۵]. همچنین اگر، فرضیات مربوط به مشخصه‌های مدول معلوم باشد، نسبت فشار می‌تواند تعیین گردد. ضمناً برای عملیات نفوذپذیری گاز، مدل جریان قالبی (عرضی) در جهت بالای جریان، پیشنهاد می‌شود [۲۳]. مدل جریان قالبی به منظور تخمین انرژی مورد نیاز برای جداسازی‌های مختلف به کار می‌رود که به صورت نسبت دی اکسید کربن بازیابی شده (R) (معمولاً ۹ یا ۸٪) و جزء مولی دی اکسید کربن نفوذی (y) (معمولاً ۹ یا ۸٪) بیان می‌شود. دی اکسید کربن بازیابی شده را می‌توان براساس متغیرهای داده شده در شکل (۱-ب)، به صورت زیر محاسبه کرد:

هر چند مطالب ذکر شده، دلایل عدم پذیرش فرایند نفوذپذیری غشائی را توجیه نموده است، ولی شکل (۵) نشان می‌دهد که، این نتایج برای مواردی که جزء مولی دی اکسید کربن در مخلوط خوراک افزایش می‌یابد باید کاملاً دوباره ارزیابی شوند. برای جزء مولی ۲۰٪ دی اکسید کربن در خوراک (مقداری که با موقعیت‌های متعدد در فرایندهای پسااحتراق نظیر کارخانه‌های سیمان یا فولاد منطبق می‌باشد)، به شرط انتخاب پذیری بالای ۴۰، عملکردهای مورد نظر قابل دستیابی می‌باشند. برای انتخاب پذیری ۶۰، انرژی مورد نیاز، با خصوصیات جذب آمین برابر است. لازم به ذکر است که، افزایش انتخاب پذیری غشاء به طور ملایم، انرژی مورد نیاز را کاهش می‌دهد. این مطلب نشان دهنده آن است که مواد غشائی با انتخاب پذیری بسیار بالا، نمودار را، تغییر نخواهند داد.

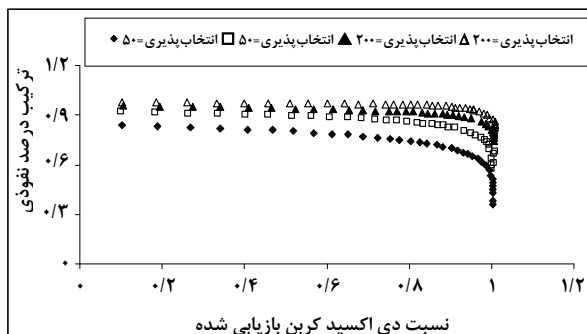
در شکل (۶) فرایند به صورت متفاوتی بررسی شده است که براساس پمپاژ خلأ در محل فشرده کردن خوراک، جهت تأمین نسبت فشار مورد نظر، پایه ریزی می‌شود. از آنجایی که انرژی مورد نیاز در این حالت فقط به شدت جریان نفوذی (Q_p) مربوط است لذا این استراتژی از نقطه نظر انرژی جالبتر به نظر می‌رسد:

$$E' = \theta Q_{IN} \frac{\gamma \cdot RT}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{P_{IN}}{P''} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (3)$$

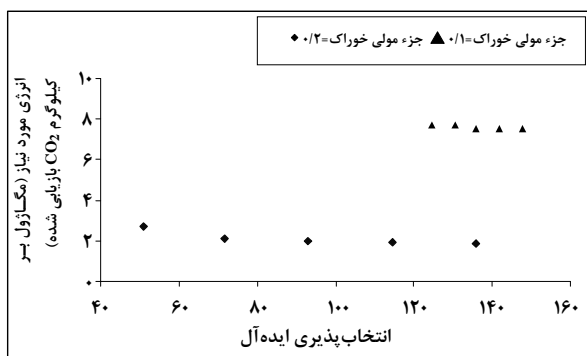
که $\theta = Q_p / Q_{IN}$ مرحله توقف نامیده می‌شود.

برای نمونه، این امکان، پیش از این، برای کاربردهای صنعتی نظیر جداسازی مخلوط (N_2/O_2)، که نیازمند انرژی پایینی است، مورد اشاره قرار گرفت [۲۵]. بر اساس این نوع عملیات، غشاهای موجود برای جزء مولی ۱۰٪ خوراک، کاربردی ندارند. اگر چه برای جزء مولی ۲۰٪، مواد غشائی موجود (با انتخاب پذیری ۶۰) که نیازمند ۰/۷ مگاژول بر کیلوگرم انرژی (E')، با فشار جریان پایینی ۳۰ میلی بار می‌باشند، به وسیله پمپ‌های خلأ کلاسیک (نظیر آنهایی که برای عملیات بخاردهی استفاده می‌شوند)، قابل استفاده هستند. هدف برنامه‌های تحقیقاتی در سطح جهان، کاهش انرژی مورد نیاز فرایندهای جذب (به وسیله فاکتوری حدود ۲ مگاژول بر کیلوگرم) [۳۶ و ۳۷] می‌باشد. اخیراً مطالعه ای، با سیستم پیوسته، بر اساس تماس دهنده‌های غشائی، انجام شده و انرژی مورد نیاز را کمتر از ۰/۲۶ مگاژول بر کیلوگرم، تخمین زده است [۳۹].

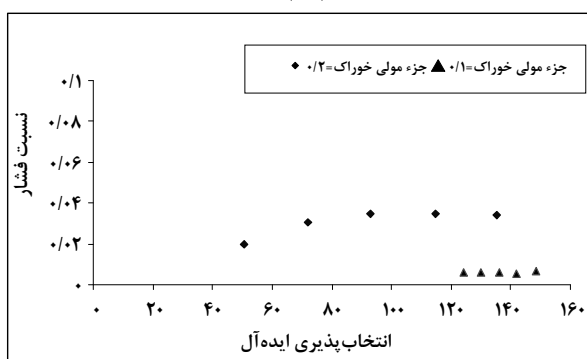
خواهد بود. برای مقایسه باید اشاره شود که برای هر کیلوگرم دی اکسید کربن بازیابی شده حدود ۴/۵ مگاژول نیرو، در یک نیروگاه تولید می‌گردد.



شکل ۴- ترکیب درصد نفوذی (۷) بر حسب نسبت CO_2 بازیابی شده (R)، برای غلظت‌های ۱۰٪ (نمونه‌های پر شده) و ۲۰٪ (نمونه‌های توخالی) دی اکسید کربن در مخلوط خوراک [۴۱]



(الف)



(ب)

شکل ۵- انرژی مورد نیاز (الف) و نسبت فشار متناظر با آن (ب) بر حسب انتخاب پذیری ایده آل غشاء برای نسبت CO_2 بازیابی شده ۸۰٪ و جزء مولی نفوذی CO_2 ۰/۸ همراه با تراکم خوراک ($P''=P_{in}=1 \text{ bar}$)

سطح بالائی از خلأ مورد نیاز باشد. این محدودیت‌های فناوری، اثرات عمده‌ای در سرمایه و هزینه‌های عملیاتی یک واحد بازیابی کربن، دارند و بایستی محاسبه شوند.

(۳) فرایند جذب، نسبتاً از منبع انرژی کم هزینه استفاده می‌کند (گرمای تهیه شده به وسیله بخار) در حالیکه، مدل‌های غشائی، نیازمند الکتریسیته می‌باشند، لذا مقایسه بر اساس میزان انرژی مورد نیاز ضروری است.

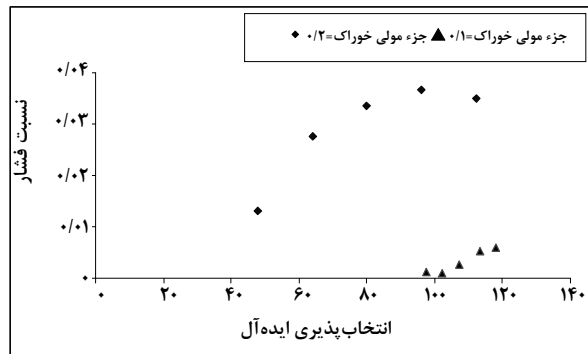
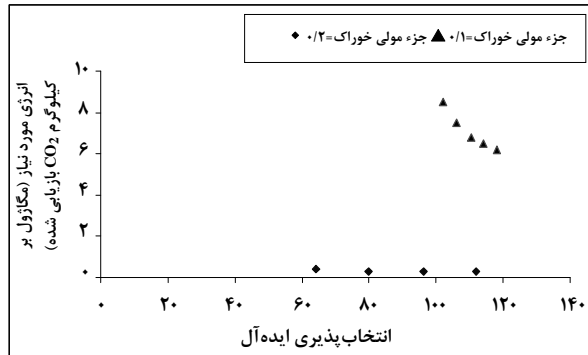
(۴) برای تخمین میزان انرژی، مرحله تراکم، به صورت آدیاباتیک تک مرحله‌ای فرض می‌شود. در این راستا، کاهش زیاد میزان انرژی مورد نیاز با استفاده از کمپرسورهای چند مرحله‌ای، قابل دستیابی است [۲۴]. از این راهبرد، اغلب برای کاربری‌های صنعتی استفاده می‌شود. علاوه بر این، برای طراحی فشرده سازی صنعتی، توربین‌ها را می‌توان جهت بازیابی ۸۰٪ از انرژی نظری مورد نیاز فشرده سازی گاز، در نظر گرفت.

بایستی یادآوری شود که، وقتی جزء مولی خوراک از ۰/۲ تجاوز کند، مواد غشائی موجود، عملکرد رضایت بخشی راه، برای بازیابی دی اکسید کربن، در فرایند پسااحتراق، نشان می‌دهند.

۵- چشم اندازها و موضوعات آینده

در قسمت‌های فوق، مشابه اکثر مطالعاتی که به بازیابی کربن اختصاص داده شده اند، مخلوط دو تایی CO_2/N_2 ، اصل قرار داده شده است [۳]، در حالیکه، مخلوط خوراک نشان داده شده در جدول (۱)، بسیار مشکلتر و پیچیده تر است. علاوه بر این، محاسبات باید به طور صریح به منظور نزدیکی به موقعیت CCS واقعی، انجام شوند.

در بین ترکیبات ثانوی موجود در جریان‌های پسااحتراق، آب نقشی کلیدی ایفا می‌کند، و به عنوان موضوع اصلی، در CCS، مخصوصاً هنگام حمل و نقل، مطرح است. دی اکسید کربن خشک، فولادهای منگنزی کربن دار راه، تخریب نمی‌کند، در حالیکه وجود آب آزاد در لوله‌ها، خوردگی را افزایش می‌دهد و ممکن است موجب تشکیل هیدرات شود [۳]. بنابراین، باید حداکثر آب قابل قبول همراه با جریان دی اکسید کربن راه، در فرایند بازیابی تعیین کنیم. دامنه وسیعی از آمار و داده‌ها (۵/۵ppm [۳]، تا ۰/۵٪ [۲۹ و ۲۷ و ۱۶]) را می‌توان در مقالات جستجو کرد.



شکل ۶- انرژی مورد نیاز (الف) و نسبت فشار متناظر با آن (ب) برحسب انتخاب پذیری ایده آل غشاء برای نسبت CO_2 بازیابی شده ۸۰٪ و جزء مولی نفوذی CO_2 ۰/۸ همراه با پمپاژ خلأ ($P'=P_{in}=1 \text{ bar}$)

این نتایج، پژوهش بیشتری راه، برای نفوذ پذیری غشائی در مقایسه با فرایندهای جذب برای کاربردهای پسااحتراق طلب می‌کند. علی رغم این موضوع، نتایج نشان می‌دهند که برای بعضی موقعیت‌های صنعتی، عملکردهای نفوذپذیری گاز از نقطه نظر انرژی مورد نیاز، می‌توانند نزدیک به فرایندهای جذب باشند.

با توجه به مطالب فوق، می‌توان نتیجه گرفت:

(۱) از آنجایی که دی اکسید کربن برای حمل و نقل، باید در فشارهای بالاتر از ۱۰۰ الی ۱۵۰ بار، فشرده گردد، لذا انتخاب عملیات خلأ، ممکن است غیر واقعی به نظر رسد. علی رغم این، موضوع، نسبت فشار بهینه، به آسانی به مجموعه‌ای از شرایط داده شده، مربوط است و عملیات خلأ ترکیبی با فشرده سازی متوسط راه، جهت کم کردن انرژی مورد نیاز پیشنهاد می‌کند [۲۴].

(۲) به طور کلی، بخاطر حجم زیاد پمپ‌ها در مقایسه با کمپرسورها و همچنین بخاطر کارآئی پائین ماشین‌های خلأ، عملیات خلأ به ندرت در صنعت انتخاب می‌شوند [۳۹ و ۴۰]، خصوصاً وقتی که

۶- نتیجه گیری نهایی

اهداف اصلی این مقاله، ارزیابی نقاط ضعف و قوت عملیات غشایی در مقایسه با فرایند جذب در موقعیت پسااحتراق است که موارد کلیدی زیر را، می توان به عنوان نتایج آن، بیان کرد:

(۱) خوراکی با ۱۰٪ دی اکسید کربن، در فرایند غشایی (برای بازیابی کربن در عملیات پسااحتراق) دارای انرژی مورد نیاز بسیار بیشتر از فرایند جذب می باشد. حتی برای غشاهای با انتخاب پذیری بالای ۱۲۰، انرژی مورد نیاز، در مقایسه با جذب، بیشتر خواهد بود.

(۲) وقتی میزان دی اکسید کربن در خوراک، از ۲۰٪ بالاتر رود، انرژی مورد نیاز غشاهای جذب، قابل مقایسه است. این وضعیت، مشابه مواردی از کاربردهای مهم صنعتی، نظیر کارخانه های سیمان و تولید فولاد است.

(۳) انتخاب پذیری غشایی مورد نیاز برای مورد دوم حدود ۶۰ است که به طور رضایت بخشی به وسیله مواد غشایی، بدست آمده است. علی رغم این مطلب، افزایش انتخاب پذیری غشایی، انرژی مورد نیاز را به طور چشمگیری تغییر نمی دهد.

(۴) برخلاف مورد قبل، به کار بردن پمپاژ خلأ، به جای فشرده کردن جریان بالا، کاهش شدید انرژی مورد نیاز واحدهای غشایی را موجب می شود. این انتخاب باید با مرحله فشرده سازی مورد نیاز برای حمل و نقل، ترکیب شود. اما یک بررسی جامع، استفاده خلأ متوسط و ملایم را در مدول غشایی توصیه می کند [۲۴]. برای خوراک حاوی ۲۰٪ دی اکسید کربن، انرژی مورد نیاز، تا ۷۵/۰ مگاژول بر هر کیلوگرم دی اکسید کربن بازیابی شده، کاهش می یابد که نزدیک به بهترین عملکردهای روش جذب است.

(۵) در مورد اندازه واحد، کل شدت جریان عبوری دی اکسید کربن که در واحدهای غشایی برای کاربردهای پسااحتراق پیشنهاد می شود، در مقایسه با تماس دهنده های غشایی، تقریباً ۴ تا ۶ برابر کمتر است. پیشرفت نفوذپذیری غشایی پلیمرهای با انتخاب پذیری زیاد، همراه با تولید لایه های فعال نازک جهت دستیابی به عملیات مفید، از جذاب ترین فعالیتها در این زمینه خواهد بود.

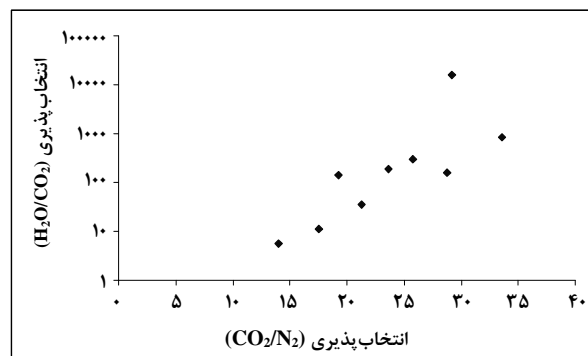
(۶) نقش آب، که تا به حال، به ندرت در نظر گرفته شده است، باید برای شناخت بهترین نوع عملیات، که مناسب غلظت اضافی آب باشد، مورد بررسی قرار گیرد.

در خصوص مقایسه انرژی انجام شده در فوق و تلاش برای تخمین اینکه تا چه حد، نفوذ غشایی می تواند برای خصوصیات آب سازگار باشد، کار تحقیقاتی صورت گرفته است. اکنون تعدادی از نظریات موجود در این زمینه، ذکر می شود:

(۱) با توجه به نفوذپذیری بالای آب در پلیمرها، مرحله خشک سازی، می تواند قبل از مدول بازیابی دی اکسید کربن، انجام شود. اگرچه نفوذ آب سریعتر است ولی متأسفانه نفوذ پذیری آب و CO_2 پیوسته است (شکل (۷)). بنابراین انتظار می رود، مرحله خشک سازی غشایی، به طور قابل توجهی اتلاف دی اکسید کربن را، افزایش دهد.

(۲) اگر روش راهبردی، مدول تک مرحله ای غشایی انتخاب شود، نفوذ دی اکسید کربن و آب، نقش مهمی در پی خواهند داشت [۲۰]. مطابق این راهبرد، افزایش قابل توجهی در انتخاب پذیری غشایی، ایجاد می شود که می تواند جالب توجه باشد.

(۳) تأثیرات جریان زیاد نفوذی آب بر درجه حرارت نیز، بایستی مورد توجه قرار گیرد. فرضیه ثابت بودن دمای مدول، باید براساس گرمای چگالش آب و ضریب (ژول- تاسون) در نظر گرفته شود.



شکل ۷- انتخاب پذیری (H_2O/CO_2) بر حسب (CO_2/N_2) برای مجموعه ای از پلیمرها [۱۹ و ۱۸]

از آنجایی که، مطالعات نفوذپذیری گازهای چند جزئی با انتخاب پذیری های متفاوت، تا به حال از لحاظ های نظری و تجربی، مورد بررسی قرار نگرفته است، انتظار می رود، با یادآوری این چالش، به وسیله بازیابی دی اکسید کربن در فرایند پسااحتراق، این فاصله درآینده نزدیک پر شود.

- [12] Hao J., Rice P.A., Stern S.A., "Upgrading low-quality natural gas with H₂S and CO₂ selective membrane", *J. Membr. Sci.* 209, 177–206, (2002).
- [13] Dortmund D., Doshi K., "CO₂ removal membrane technology: recent developments", *Chem. Eng. World*, 23, 55–66, (2003).
- [14] Noble R.D., Agrawal R., "Separation research needs for the 21st century", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 2887-2893, (2005).
- [15] Baker R.W., "Future directions of membrane gas separation technology", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 1393-1410, (2002).
- [16] Bachu S., Gunter W.D., "Acid gas injection: A study of existing operations", Report Number PH4/15, International Energy Agency, 1-50, (2003).
- [17] Freeman B.D., "Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes", *Macromolecules* 32, 375–380, (1999).
- [18] Rogers C.E., Fox D., Labes, M.M., Weissberger A., "Solubility and diffusivity in Physics and chemistry of the organic solid state", vol. 2, Interscience Publishers, 100-200, (1965).
- [19] Bandrup J., Immergut E.H., "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, New York, 150-180, (1988).
- [20] Piroux F., Espuche E., Mercier R., "The effects of humidity on gas transport properties of sulfonated copolyimides", *J. Membr. Sci.*, 232, 115-124, (2004).
- [21] Yamaguchi T., Koval, C.A., Noble R.D., Bawman C.N., "Transport mechanism of carbon dioxide through perfluorosulfonate ionomer membranes containing an amine carrier", *Chem. Eng. Sci.*, 54, 4781–4789, (1996).
- [22] Matsuyama H., Terada A., Nakagawara T., Kitamura Y., Teramoto M., "Facilitated transport of CO₂ through polyethylenimine/poly(vinyl alcohol) blend membrane", *J. Membr. Sci.*, 163, 221–227, (1999).
- [23] Zolanz R., Fleming G.K., "Gas permeation applications", *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1-100, (1995).
- [24] Bounaceur R., Lape N., Roizard D., Vallières C., Favre E., "Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: a parametric study", *Energy*, 31, 2220–2234, (2006).
- [25] Koros W.J., "Gas permeation applications", *Membrane Separation Systems*, Noyes Data Corporation, 1-295, (1991).
- [26] Deschamps P., Pilavachi P.A., "Research and development actions to reduce CO₂ emissions within the European Union", *Oil Gas Sci. Technol.*, 59, 323–330, (2004).
- [27] Farla J.C.M., Hendriks C.A., Blok K., "Carbon dioxide recovery from industrial processes", *Energy Convers. Manage.*, 36, 827–830, (1995).
- در پایان لازم بذکر است که آزمایش‌های واحد نیمه صنعتی با غشاهای، برای بازیابی کربن در فرایندهای پسااحتراق، دارای چشم انداز خوبی است. علاوه براین، از فرایندهای جذب برای سالهای متعددی در صنعت استفاده شده که می‌توانند به کیفیت بالای دی اکسید کربن دست یابند. در عین حال، امید است که، این مقاله با تحریک تلاشهای غشاکاران، موجب چالشی کاربردی شود. و ایشان را متقاعد سازد که انتخاب پذیری، لزوماً موضوع مورد مطالعه در این حوزه کاری نیست.

مراجع

- [1] Herzog H., "What future for carbon capture and sequestration?" *Environ. Sci. Technol.* 35, 148–153, (2001).
- [2] White C.M., "Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations", *J. Air Waste Manage. Assoc.* 53, 645–715, (2003).
- [3] Davidson O., Metz, B., "Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage", International Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, 1-100, (2005).
- [4] Davison J., Thambimuthu, K. "Technologies for capture of carbon dioxide", in *Proceedings of the Seventh Greenhouse Gas Technology Conference*, Vancouver, Canada. International Energy Association (IEA), Greenhouse Gas R&D Pregame, 10-55, (2004).
- [5] Simmonds M., Hurst P., Wilkinson M.B., Watt C., Roberts C.A., "A study of very large scale post combustion CO₂ capture at a refining & petrochemical complex", 1-85, (2003).
- [6] Drioli E., Romano M., "Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth", *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 1277–1300, (2001).
- [7] Corti A., Fiaschi D., Lombardi L., "Carbon dioxide removal in power generation using membrane technology", *Energy* 29, 2025-2035, (2004).
- [8] Feron P.H.M., Jansen A.E., "CO₂ separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performances and prospects", *Sep. Purif. Technol.*, 27, 231–242, (2002).
- [9] Van der Sluis J.P., Hendriks C.A., Blok K., "Feasibility of polymer membranes for carbon dioxide recovery from flue gases", *Energy Convers. Manage.*, 33, 429-440, (1992).
- [10] Baker R.W., "Membrane Technology and Applications", 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester, England, 100-250, (2004).
- [11] Koros W.J., Fleming G.K., "Membrane based gas separations", *J. Membr. Sci.* 83, 1–80, (1993).

- [28] Jaud P., Gros-Bonnivard R., Kanniche M., Amantini E., Manai T., Bouallou C., Descamps C., "Techno-economic feasibility study of CO₂ capture, transport and geo-sequestration: a case study for France", in: Proceedings of the Seventh Greenhouse Gas Technology Conference, Vancouver, Canada, International Energy Association (IEA), Greenhouse Gas R&D Pregame, 1-150, (2005).
- [29] Skovholt O., "CO₂ transportation system", Energy Convers. Manage., 34, 1095-1108, (1993).
- [30] Ho T.M., Leamon G., Allinson G.W., Wiley D.E., "Economics of CO₂ and mixed gas geosequestration of flue gas using gas separation membranes", Ind. Eng. Chem. Res. 45, 2546-2552, (2006).
- [31] Aaron D., Tsouris C., "Separation of CO₂ from flue gas: a review", Sep. Sci. Technol. 40, 321-348, (2005).
- [32] Powell C.E., Qiao G.G., "Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases", J. Membr. Sci., 279, 1-49, (2006).
- [33] Zou J., Ho W., "CO₂ selective polymeric membranes containing amines in crosslinked poly(vinyl alcohol)", J. Membr. Sci., 286, 310-321, (2006).
- [34] Jandel D.G., "Select the right compressor", Chem. Eng. Progr., 7, 15-29, (2000).
- [35] Göttlicher G., "The Energetics of Carbon Dioxide Capture in Power Plants", US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, 85-189, (2004).
- [36] Mimura T., Shimayoshi H., Suda T., Iijima M., Mitsuoka S., "Development of energy saving technology for flue gas carbon dioxide recovery in power plant by chemical absorption method and steam system", Energy Convers. Manage., 38, 57-62, (1997).
- [37] Mimura T., Satumi S., Kagaku, Kogaku Ronbunshu, (Chem. Eng. In Japanese), 24, 546-551, (1998).
- [38] Teramoto M., Kitada S., Ohnishi, N., Matsuyama H., Masuria N., "Separation and concentration of CO₂ by capillary-type facilitated transport membrane module with permeation of carrier solution", J. Membr. Sci., 234, 83-94, (2004).
- [39] Matsumiya N., Teramoto M., Kitada S., Matsuyama H., "Evaluation of energy consumption for separation of CO₂ in flue gas by hollow fiber facilitated transport membrane module with permeation of amine solution", Sep. Purif. Technol., 46, 26-32, (2005).
- [40] Silla H., "Chemical Process Engineering, in: Compressors, Pumps and Turbines", Marcel Dekker, Inc., New York, 95-265, (2003).
- [41] Favre E., "Carbon dioxide recovery from post-combustion processes", J. Membr. Sci., 294, 53-57, (2007).