

بررسی پتانسیل اجرای پروژه تولید کربنات کلسیم رسوبی از کربنات آمونیم

تحت مکانیسم توسعه پاک

مهندس امین رازی

مهندس رسول اکبری

از پتروشیمی ارومیه

aminrazim@yahoo.com

Akbari.rasol@yahoo.com

چکیده :

کشورهای در حال توسعه می توانند در چارچوب پروتکل کیوتو به شناسایی پتانسیل های قابل تعریف در چارچوب مکانیسم توسعه پاک بپردازند. با توجه به تولید گازهای گلخانه ای در فرایندهای مورد استفاده صنایع پتروشیمی، بررسی پتانسیل های این صنعت می تواند در تسریع فرایند اجرا و بکارگیری این مکانیسم موثر واقع شود.

پتروشیمی ارومیه بررسی اولیه طرح تولید کربنات کلسیم رسوبی از کربنات آمونیم را انجام داده است این طرح می تواند در کاهش CO₂ تولیدی در اثر فرایندهای این مجتمع موثر باشد.

اجرای این طرح می تواند با حذف تولید یا کاهش تولید سولفات آمونیوم، هزینه های سنگین تولید سولفات آمونیوم را کاهش دهد. از طرفی، تولید کربنات کلسیم رسوبی مشکلات زیست محیطی ناشی از تخلیه گاز دی اکسید کربن را از بین می برد. همچنین با تکمیل این طرح نیاز به خرید گاز آمونیاک نه تنها حذف بلکه مجتمع در صورت استفاده از ظرفیت کامل قادر به تولید آمونیاک اضافی نیز خواهد بود. در نهایت، این طرح تولید کربنات کلسیم رسوبی به عنوان ماده پرکن مورد استفاده در صنایع مختلف را نیز در پی خواهد داشت.

کلمات کلیدی:

مکانیسم توسعه پاک، پتروشیمی ارومیه، کربنات کلسیم رسوبی، کاهش CO₂

مقدمه

مذاکرات پروتکل کیوتو (Kyoto Protocol) پیرامون کنوانسیون ملل متحد در مورد آب و هوا در ۱۱ دسامبر ۱۹۹۷ صورت گرفت و طی آن کشورهای صنعتی از نظر قانونی پایبند به کاهش شش گاز گلخانه‌ای شدند. شش گاز گلخانه‌ای تحت این پروتکل عبارتند از: دی‌اکسید کربن، متان، اکسید نیتروژن، هیدروفلوروکربنها، پرفلوئوروکربنها و سولفور هگزا فلوراید. پروتکل کیوتو، اعضای ضمیمه ۱ (Annex I Parties) را به تحقق بخشی از تعهداتشان از طریق سه مکانیسم انعطاف پذیر رهنمون نمود. از طریق این مکانیسم‌ها، یک کشور می‌تواند بخشی از کاهش تولید گازهای گلخانه‌ای خود را در کشور دیگر و یا از طریق خرید امتیازات کشور دیگر محقق نماید.
این سه مکانیسم عبارتند از:

- تجارت نشر (Emission Trading)
- اجرای شراکتی (Joint Implementation)
- مکانیسم توسعه پاک (Clean Development Mechanism)

بر اساس پروتکل کیوتو، کشورهای توسعه یافته و با اقتصاد در حال گذر (اعضای ضمیمه ۱) متعهد شده‌اند طی سالهای ۲۰۰۸ تا ۲۰۱۲، دی‌اکسید کربن خود را بطور جداگانه و یا گروهی کمتر از مقدار تعیین شده برای هر کشور نگهدارند تا میزان این گازها حداقل ۵/۲٪ کمتر از سطح سال ۱۹۹۰ باشد. بر این اساس، این اعضا تعهد ویژه‌ای نسبت به "تامین منابع مالی جدید و اضافی" و همچنین "انتقال تکنولوژی لازم" در کشورهای در حال توسعه (اعضای غیر از ضمیمه ۱) دارند.
ماده ۱۲ پروتکل کیوتو، بر مکانیسم توسعه پاک اشاره دارد که هدف آن بدین شرح است:

الف) شرکت در توسعه پایدار کشورهای در حال توسعه

ب) کمک به اعضای ضمیمه ۱ تحت پروتکل کیوتو برای برآوردن هدف آنها

به کمک این مکانیسم، کشورهایی که خود را هدف برنامه کاهش گازهای گلخانه‌ای تحت پروتکل کیوتو می‌دانند (اعضای ضمیمه ۱)، می‌توانند در تأمین مالی پروژه‌های کشورهای در حال توسعه (اعضای غیر ضمیمه ۱) که برنامه کاهش گازهای گلخانه‌ای ندارند، شرکت کنند. این پروژه‌ها باید در راستای توسعه پایدار، تولید گازهای گلخانه‌ای را در کشورهای میزبان کاهش دهند. برای دستیابی به این هدف، امکان خریداری پروژه توسط اعضای ضمیمه ۱ وجود دارد.

هدف از اجرای پروژه‌های مکانیسم توسعه پاک، کمک به کشورهای در حال توسعه در دستیابی به توسعه پایدار می‌باشد و این امر مزیتی برای کشور میزبان مثل ایران به شمار می‌آید. پس بطور کلی باید در هر پروژه مکانیسم توسعه پاک، معیارهای توسعه پایدار آن کشور اعم از اقتصادی، تکنولوژی، زیست محیطی و اجتماعی رعایت شوند.
جهت شرکت در مکانیسم توسعه پاک، تمامی کشورهای عضو و غیر عضو در ضمیمه ۱ باید سه شرط زیر را داشته باشند:

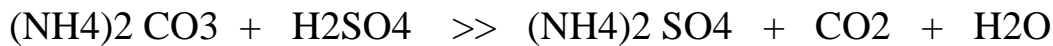
- مشارکت داوطلبانه
- قبولی پروتکل کیوتو
- انتخاب مرجع صلاحیت دار ملی

بر این اساس هر کشور برای شرکت در این مکانیسم، ابتدا باید این پروتکل را به تصویب مرجع ذی صلاح خود رسانده و سپس یک مرجع صلاحیت دار ملی برای خود انتخاب کند تا این مرجع بتواند دستیابی به اهداف توسعه پایدار یک پروژه را برآورد کند. در همین راستا کشورهای در حال توسعه می‌توانند به شناسایی پتانسیل‌های قابل تعریف در چارچوب مکانیسم توسعه پاک بپردازند. با توجه به تولید گازهای گلخانه‌ای در فرایندهای مورد استفاده صنایع پتروشیمی، بررسی پتانسیل‌های این صنعت می‌تواند در تسریع فرایند اجرا و بکارگیری این مکانیسم موثر واقع شود. [2]

پتروشیمی ارومیه که در سال ۱۳۷۰ برای تولید کریستال ملامین و سولفات آمونیوم تأسیس شده است، به ترتیب از اوره- آمونیاک و اسید سولفوریک بعنوان خوراک مصرفی استفاده می‌نماید. این مجتمع در سال ۱۳۷۴ به بهره برداری رسیده است. بررسی اولیه طرح تولید کربنات کلسیم رسوبی از کربنات آمونیوم نشان می‌دهد که این طرح می‌تواند در کاهش CO₂ تولیدی در اثر فرایندهای این مجتمع موثر باشد.

منبع تولید گاز دی اکسید کربن

در فرآیند تولید سولفات آمونیم از کربنات آمونیم توسط اسید سولفوریک گاز دی اکسید کربن تولید می شود



به ازای هر یک کیلوگرم سولفات آمونیم تولید شده در حدود ۰/۳۳ کیلوگرم گاز دی اکسید کربن از خروجی های واحد به اتمسفر وارد میشود .

با توجه به حدود ۱۵۰۰۰ تن تولید سولفات آمونیم در سال حدود ۵۰۰۰ تن گاز دی اکسید کربن به اتمسفر وارد میشود. در راستای سیاست های دولت جهت هماهنگی بیشتر با پیمان کیوتو مبنی بر کنترل گازهای گلخانه ای و محدود ساختن ورود گاز دی اکسید کربن به اتمسفر ایده حذف این گاز از خروجی های واحد تولید سولفات آمونیم مطرح گردید . از آنجاییکه آلاینده های گاز دی اکسید کربن مشکل کلیه واحدهای صنعتی می باشد . بعد از راه اندازی این طرح امکان اجرای طرح در دیگر مجتمع های پتروشیمی با اندک تغییراتی میسر می باشد. با اجرای این طرح علاوه بر حذف گاز دی اکسید کربن که مستقیماً به اتمسفر وارد می شود امکان استحصال گاز آمونیاک برای رفع نیاز واحد به این خوراک اولیه نیز مرتفع شده و در جوار همه اینها یک محصول ارزشمند به تولیدات مجتمع افزوده می شود .

محصول کربنات کلسیم رسوبی

کربنات کلسیم بصورت سنگ معدن آهک در طبیعت به وفور یافت می شود و از خلوص بسیار بالایی نیز برخوردار است . کربنات کلسیم موارد مصرف متعددی در صنعت سیمان، صنعت ذوب آهن و صنایع دیگر دارد. از جمله کاربردهای آن به صورت آهک زنده بعنوان یکی از مصالح ساختمانی است. سنگ معدن آهک در کوره های آهک پزی بر اثر حرارت به آهک زنده (اکسید کلسیم) تبدیل می شود .

سنگ معدن کربنات کلسیم در صنایع سیمان به همراه خاک رس جهت تهیه کلینکر که پایه اصلی سیمان پرتلند میباشد بکار می رود که در مرحله نهایی تولید سیمان با اندکی سنگ گچ (سولفات کلسیم) مخلوط می شود .

از جمله کاربردهای دیگر کربنات کلسیم، کاربرد آن بصورت کربنات کلسیم رسوبی به عنوان یک ماده نسبتاً بی اثر جهت افزودن به گروه وسیعی از پلاستیکها و لاستیکها و رنگ ها و مواد آرایشی و بهداشتی می باشد. علت انتخاب این ماده داشتن خواص مورد نیاز بعنوان یک پرکن از جمله غیر سمی بودن، ارزان و غیر فعال بودن و نداشتن رنگ است و می تواند بدون ایجاد واکنش خاصی جهت رقیق کردن ترکیبات گران قیمت شیمیایی بکار رود. بعنوان مثال : PVC یک پلیمر بسیار سخت است و باید با مواد افزودنی نظیر کربنات کلسیم مخلوط شود تا تامین کننده نیازهای مورد نظر جهت تهیه لوله ها و اتصالات لوله کشی و کابلهای برق کف پوشها مواد مورد نیاز صنعت کفش و ...باشد. در صنایع رنگ سازی و تهیه لوازم آرایش و مواد بهداشتی نیز کاربرد وسیع دارد ولی اصلی ترین کاربردهای آن در صنعت کاغذ سازی می باشد. در تهیه کاغذ جهت صاف و سفید و براق شدن کاغذ این ماده را به خمیر می افزایند. کربنات کلسیم بین خلل و فرج بین رشته های سلولزی قرار گرفته و کاغذ را صاف و یکدست می سازد . قیمت این محصول علاوه بر خلوص به اندازه ذرات آن نیز بستگی دارد .

شرح فرآیند تولید کربنات کلسیم رسوبی

در این روش در فشار و دماهای متعارف شیر آهک یا نیدروکسید کلسیم با محلول کربنات آمونیم تولیدی واحد ملامین خام وارد واکنش شده و واکنش طبق معادله زیر کربنات کلسیم رسوبی و نیدروکسید آمونیم تولید می کند .



کربنات کلسیم رسوبی ماده ای نا محلول بوده که به سرعت ته نشین شده و قابل جداسازی توسط سانتریفوژ یا پرس فیلتر می باشد بعد از عمل جدا سازی کربنات کلسیم رسوبی محلول حاصل از عمل فیلتراسیون که بشدت آمونیاکی می باشد و عاری از مواد نامحلول بوده توسط برج تقطیر تفکیک شده و گاز آمونیاک از آب جدا می شود. قسمتی از این گاز مستقیماً به مصرف واحد تولید ملامین می رسد. بقیه گاز آمونیاک با استفاده از یک سیستم تبرید به مایع تبدیل می شود. در روشی ساده تر آب آمونیاکی مستقیماً به مصرف واحد پروسس می رسد که فعلاً روش دوم مورد نظر می باشد. کربنات کلسیم تولیدی نیز بعد از گذشتن از

خشک کن اولیه که جهت آمونیاک زدایی و پایین آمدن چسبندگی صورت می گیرد، وارد خشک کن اصلی دوار در دمای بالا شده و به طور کامل رطوبت خود را از دست می دهد. در ادامه فرآیند، کربنات کلسیم وارد خردکن شده تا به دانه بندی مورد نظر برسد. آخرین مرحله، فرآیند بسته بندی در کیسه های کاغذی و کنترل کیفیت می باشد.

بررسی اقتصادی طرح تولید کربنات کلسیم رسوبی

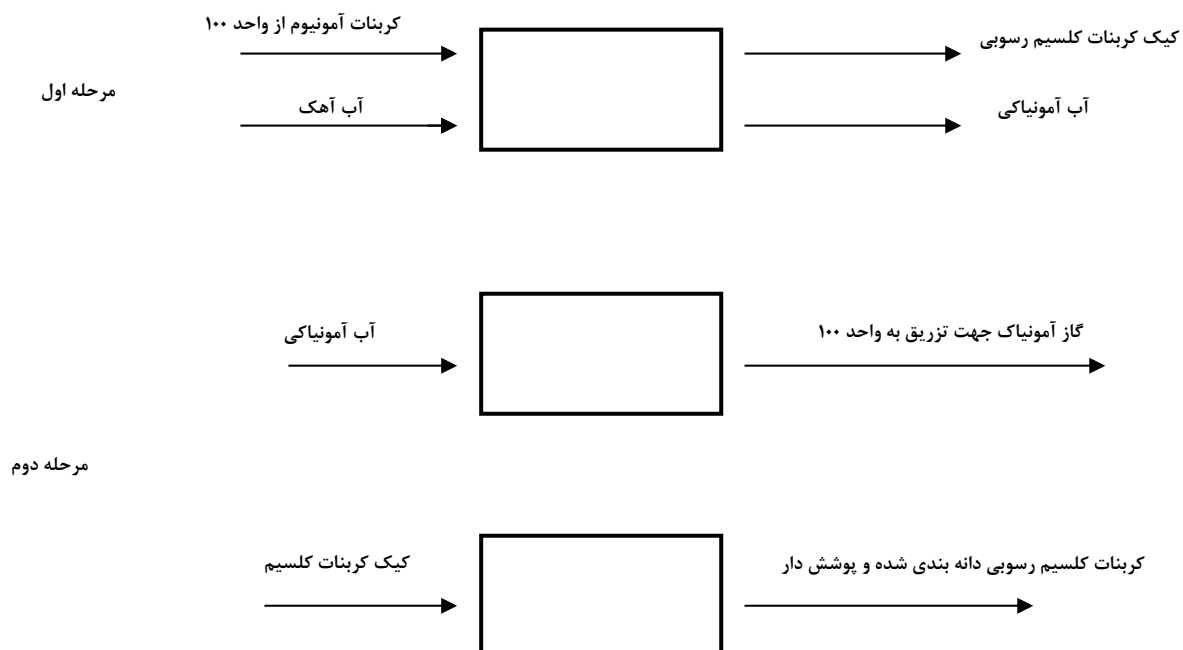
در صورتی که از کل کربنات آمونیوم تولیدی که حدود ۱۳۵۰۰ تن در سال است، برای تولید کربنات کلسیم رسوبی استفاده شود، سالانه ۱۲۶۰۰ تن کربنات کلسیم رسوبی تولید خواهد شد .

با در نظر گرفتن راندمان واکنش ها میزان تولید و خوراک بصورت زیر خواهد بود:

کربنات کلسیم تولیدی در سال	۱۲۶۰۰	تن	(محصول)
آمونیاک تولیدی در سال	۴۳۰۰	تن	(محصول)
آهک هیدراته مصرفی در سال	۱۲۰۰۰	تن	(خوراک)
کربنات آمونیوم مصرفی در سال	۱۳۵۰۰	تن	(خوراک)

مرحله دوم طرح کربنات کلسیم رسوب

در مرحله اول (آزمایشگاهی)، طرح کربنات کلسیم رسوبی که در سال ۸۶-۸۷ به پایان رسید، طرح تا تولید کیک کربنات کلسیم رسوبی پیشرفت نمود. در مرحله دوم طرح که برای سال ۸۷ برنامه ریزی شده کیک کربنات کلسیم رسوبی باید خشک، خالص سازی، دانه بندی و پوشش دار گردد. به موازات این قسمت آب آمونیاکی حاصل باید جهت تخلیه گاز آمونیاک مورد نیاز واحدهای تولید ملامین آماده شود .

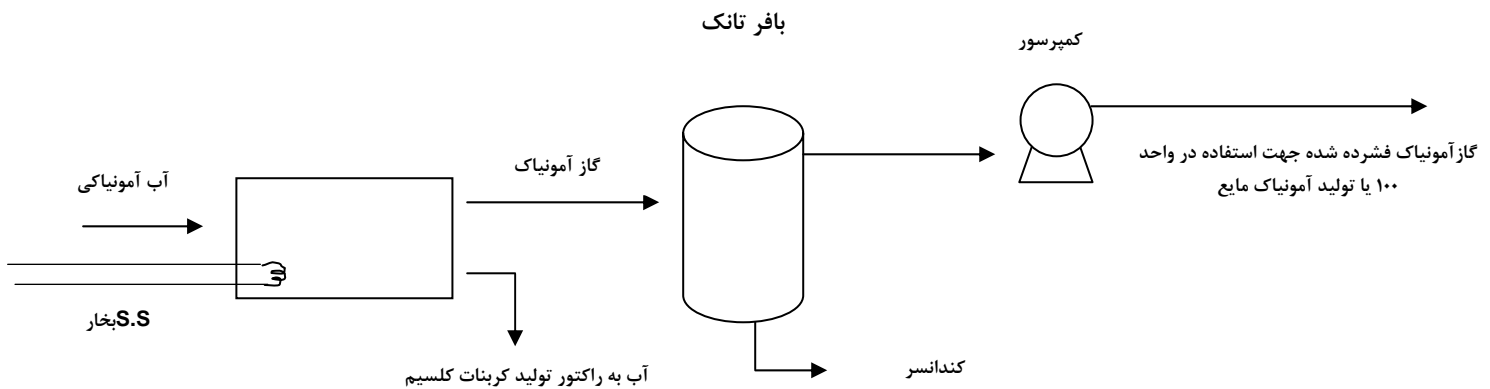


تجهیزات مورد نیاز و برآورد هزینه ها

۱- تولید گاز آمونیاک از آب آمونیاکی و تهیه آمونیاک مایع جهت فروش :

در این مرحله آب آمونیاکی با اعمال فشار منفی و دمای حدود $60 \sim 70 \text{ } ^\circ\text{C}$ به گاز آمونیاک و مقدار کمی بخار آب تبدیل شده و کلیه گازها وارد بافر تانک شده و سپس به ساکشن کمپرسور وارد می شود . وظیفه کمپرسور ایجاد فشار منفی روی راکتور

تولید آب آمونیاکی جهت استخراج بهتر آمونیاک و در مرحله دوم فشرده سازی آمونیاک برای تولید آمونیاک مایع می باشد . (در صورت نیاز)



۲- خالص سازی کربنات کلسیم رسوبی و مراحل پوشش دار نمودن

کربنات کلسیم رسوبی تولید به روش سرریز نمودن و شناور سازی در سر مخزن عمودی بصورت سری مواد ناخالص معلق خود را از دست داده و سوسپانسون کلسیم رسوبی با دانه بندی مورد نظر به پرس فیلتر وارد می شود تا کیک خالص کربنات کلسیم بدست آید . در مرحله بعدی کیک حاصل توسط خشک کن خشک و برای دانه بندی نهائی به کرشر و بدنبال آن چند سیلیکون بصورت سری وارد می شود .

در مرحله آخر قسمتی از محصول که با توجه به نیاز مشتری جهت پوشش دار نمودن و ایجاد خاصیت ضد رطوبتی در دمای 110°C و افزودنی های مورد نظر پوشش دار می شود .

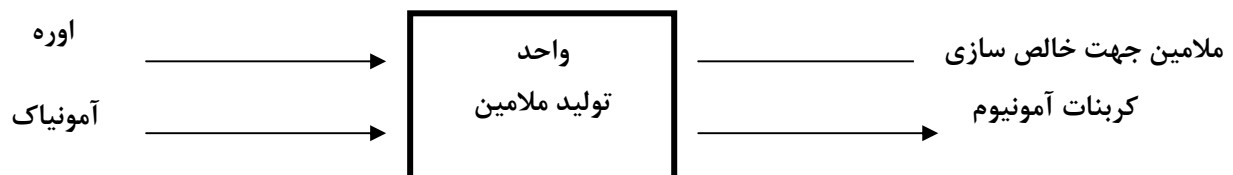
تجهیزات مورد نیاز مرحله دوم

در نظر گرفتن اینکه برخی از تجهیزات در مرحله اول خریداری شده، لیست بقیه تجهیزات بشرح زیر می باشد:

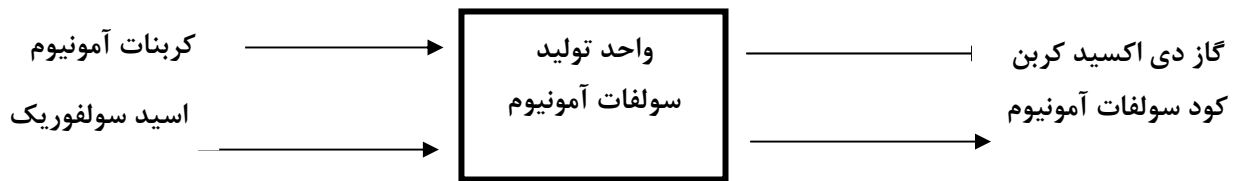
- ۱- خشک کن از جنس S.S بصورت غیر مستقیم , دوار تا دمای 400°C ۱۵۰ میلیون تومان
 - ۲- کرشر (خردکن) از جنس S.S با ظرفیت تا ۵۰ تن در روز با درایور و تجهیزات مورد نظر ۵۰ میلیون
 - ۳- دمنده جهت انتقال مواد از کرشر تا سیلکونها ۲ عدد ۱۰ میلیون
 - ۴- سیلیکونهای سری به تعداد ۴ عدد در خروجی دمنده ها جهت دانه بندی محصول ۵۰ میلیون تومان
 - ۵- سیستم پوشش دار نمودن محصول کربنات کلسیم رسوبی ۴۰ میلیون تومان
 - ۶- سیستم توزین و بسته بندی و ... ۱۰۰ میلیون تومان
 - ۷- هزینه های ساختمان , سوله و نصب تجهیزات ۱۰۰ میلیون تومان
- جمع کل ۵۰۰ میلیون تومان

درضمن تجهیزات مورد نیاز جهت تولید گاز آمونیاک فشرده از امکانات مجتمع استفاده خواهد شد .

فرآیندهای شیمیائی تولید ملامین از اوره در واحد تولید ملامین تولید کربنات آمونیوم را اجتناب ناپذیر ساخته این ماده یک ماده حد واسط در تولید ملامین بوده و یک ماده بسیار ناپایدار بوده و در اثر حرارت به آمونیاک و دی اکسید کربن تفکیک می شود.



طبق طراحی کربنات آمونیوم با اسید سولفوریک به سولفات آمونیوم که یک کود شیمیائی با خواص اسیدی است تبدیل شده و گاز دی اکسید کربن به اتمسفر تخلیه می شود .



با توجه به اینکه با فرآیند فوق گاز دی اکسید کربن به اتمسفر وارد شده و از طرفی دیگر سولفات آمونیوم تولیدی و با توجه به هزینه های تولید و هزینه خرید و حمل اسید سولفوریک و از طرفی دیگر پائین بود قیمت کود سولفات آمونیوم جهت برطرف نمودن مشکلات زیست محیطی و پائین آوردن هزینه های تولید ، طرح تولید کربنات کلسیم مطرح گردید .

معادله شیمیائی تولید



بحث و نتیجه گیری

از ویژگیهای طرح فوق می توان به موارد زیر اشاره نمود :

حذف تولید یا کاهش تولید سولفات آمونیوم و در نتیجه پائین آمدن هزینه های سنگین تولید سولفات آمونیوم
حذف تخلیه گاز دی اکسید کربن به اتمسفر: با تولید کربنات کلسیم رسوبی گاز دی اکسید کربن که روزانه در حدود 30 40 تن به اتمسفر تخلیه شده و مشکلات زیست محیطی (اثر گلخانه ای) ایجاد می کند، از بین می رود .
تولید گاز آمونیاک: به همراه تولید کربنات کلسیم رسوبی گاز آمونیاک نیز تولید می شود. جهت تولید ملامین روزانه در حدود 4 تن گاز آمونیاک مورد نیاز است که از پتروشیمی شیراز، پتروشیمی رازی و ... خریداری شده و توسط تانکرهای حامل آمونیاک به مجتمع ارومیه حمل می شود .

با تکمیل طرح فوق نیاز به خرید گاز آمونیاک نه تنها حذف بلکه مجتمع در صورت استفاده از ظرفیت کامل علاوه بر نیاز های فوق قادر به تولید حدود 3100 تن آمونیاک اضافی در سال خواهد بود.

در نهایت تولید کربنات کلسیم رسوبی که به عنوان ماده پرکن در صنایع مختلف کاربرد دارد .
هر چند کربنات کلسیم معدنی و با قیمت اندک در بازار فراوان بوده و بعنوان پرکن استفاده می شود ولی به دلیل شکل های کریستالی این ماده کیفیت محصولات را کاهش می دهد ولی کربنات کلسیم رسوبی به دلیل اینکه شکل کریستالی (با زوایای برنده) ندارد مقاومت و استحکام محصولات را کاهش نمی دهد . از جمله صنایع که نیاز به کربنات کلسیم رسوبی دارد میتوان به صنایع پلیمری از جمله PVC , لاستیک سازی , مواد بهداشتی نظیر خمیردندان و پودرهای آرایشی , رنگسازی و تولید پودر های آتش نشانی و صنعت کاغذ سازی اشاره نمود .

لازم به اشاره است اولین تولید کننده کربنات کلسیم رسوبی در ایران شرکت آهوان است که احتمالاً تا اواخر سال 1387 با ظرفیت حدود 60 هزار تن در سال به بهره برداری خواهد رسید .

در صورت تکمیل طرح در مجتمع پتروشیمی ارومیه این شرکت با هزینه های بسیار پائین قادر به تولید حدود 15 هزار تن کربنات کلسیم در سال خواهد بود و صنعت پتروشیمی به عنوان اولین تولید کننده پودر کربنات کلسیم رسوبی با تکنولوژی بومی در ایران خواهد بود .

منابع

۱. بررسی اقتصادی طرح تولید کربنات کلسیم رسوبی، سال ۱۳۸۶

2. http://www.ifco.ir/r_develop/cdm_index.asp