





دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

بررسی جذب دی اکسید گوگرد توسط نانو اکسیدهای فلزی بر پایه نانو دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - فرآیندهای جداسازی

سینا اسفندیارپور

استاد راهنما

دکتر محمدرضا احسانی

پاس بی پایان محض خدایی است که بشر را آفریده و به او قدرت اندیشیدن داده و توانایی بی‌پای را در وجود انسان قرار داده و او را امر به تلاش و کوشش نموده و راه‌نمایی را برای هدایت بشر فرستاده است. لازم است از استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمد رضا اسماعیلی به خاطر پشتیبانی باور‌آزمایی‌های کران قدرشان، همچنین از جناب آقای دکتر محمد حسین عیاشی جهت مشورت باور، نمونه‌هایشان، و از جناب دکتر ارجمند مهربانی زین آبادی و مهندس حسین عبدالی خراجی جهت بکارشان در طول انجام این پروژه، تشکر و قدردانی به عمل آورم.

در نهایت از کلیه دوستان و بکارانی که در محضرشان کسب فیض نمودم سپاس گزارم.

سینا اسفندیار پور

۱۳۹۳

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به

خدایی که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دید.

گاهی بیایم و احوالشان را بپرسم

و تقدیم به پدر و مادرم

که از نگاهشان صلابت

از رفتارشان محبت

و از صبرشان ایستادگی را آموختم

فهرست

۲	۱- مقدمه
۳	۱-۱- منابع تولید دی اکسید گوگرد
۴	۱-۲- تبدیل هیدروژن سولفید به گوگرد در واحد کلاوس
۶	۱-۳- اهمیت و هدف از انجام پروژه
۸	۲- تئوری و مروری بر کارهای انجام شده
۸	۲-۱- گوگردزایی توسط جذب بر روی جاذب‌های جامد
۱۰	۲-۲- اکسیدهای فلزی تک
۱۰	۲-۲-۱- اکسید منیزیم و کلسیم
۱۱	۲-۲-۲- دیگر اکسیدهای فلزی تک
۱۱	۲-۳- اکسیدهای فلزی بر پایه کربن فعال
۱۲	۲-۴- اکسیدهای فلزی بر پایه سیلیکا متخلخل
۱۲	۲-۵- ترکیب اکسیدهای فلزی
۱۳	۲-۶- تاریخچه کارهای انجام شده
۱۳	۲-۶-۱- جداسازی دی اکسید گوگرد با استفاده از مایعات یونی
۱۳	۲-۶-۲- جداسازی همزمان دی اکسید گوگرد و جیوه به روش خشک
۱۳	۲-۶-۳- جداسازی دی اکسید گوگرد به وسیله پرتو الکترونی
۱۴	۲-۶-۴- جداسازی دی اکسید گوگرد به روش نیمه خشک با استفاده از راکتور بستر سیالی مغناطیسی
۱۴	۲-۶-۵- گوگردزایی با استفاده از کربن فعال تولید شده از چوب پنبه
۱۵	۲-۶-۶- گوگردزایی در دمای پایین با استفاده از توده <i>Bacillus Licheniformis</i>
۱۵	۲-۶-۷- جذب همزمان دی اکسید گوگرد و دی اکسید کربن در غشاء پلی پروپیلنی
۱۵	۲-۶-۸- گوگردزایی با استفاده از مخلوط اکسیدهای فلزی نیکل و آلومینیوم
۱۶	۲-۶-۹- کاهش کاتالیستی دی اکسید گوگرد با استفاده از نانو دی اکسید سریم
۱۷	۲-۶-۱۰- اثر نانو دی اکسید تیتانیوم بر گوگردزایی
۱۷	۲-۶-۱۱- گوگردزایی با استفاده از $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
۱۹	۲-۷- هدف از انجام پژوهش و نوآوری
۲۱	۲-۸- روش‌های ساخت جاذب
۲۱	۲-۹- تلقیح
۲۲	۲-۱۰- هم‌رسوبی
۲۲	۲-۱۱- مخلوط کردن
۲۲	۲-۱۲- هم‌جوشی

۲۳	۱۳-۲- استفاده از اسکلت فلزی
۲۳	۱۴-۲- سل- ژل
۲۴	۱۵-۲- ته نشینی / رسوب دهی
۲۵	۳- مواد، تجهیزات و روش انجام آزمایش ها
۲۵	۱-۳- تجهیزات ساخت جاذب
۲۶	۲-۳- مواد مورد نیاز ساخت جاذب
۲۷	۱-۲-۳- مشخصات نانو دی اکسید تیتانیوم
۲۸	۲-۲-۳- مشخصات نانو اکسید آهن
۲۸	۳-۲-۳- مشخصات نانو اکسید مس
۲۸	۳-۳- مراحل و نحوه ساخت جاذب
۲۹	۴-۳- تجهیزات آزمایش های ستون جذب بستر ساکن
۲۹	۱-۴-۳- کیپسول های گازی
۳۰	۲-۴-۳- پمپ هوا
۳۰	۳-۴-۳- سیستم اختلاط گاز
۳۰	۴-۴-۳- کنترل کننده جرمی
۳۱	۵-۴-۳- ستون جذب بستر ساکن و اتصالات
۳۳	۶-۴-۳- کوره
۳۳	۷-۴-۳- رگلاتور فشار پشتی
۳۴	۸-۴-۳- گروماتوگرافی گازی (GC)
۳۵	۹-۴-۳- دستگاه کنترل کننده دما و نمایشگر
۳۵	۵-۳- آزمایش های ستون جذب بستر ساکن (بررسی جذب)
۳۶	۱-۵-۳- تنظیمات کروماتوگرافی گازی
۳۷	۲-۵-۳- بارگذاری ستون جذب
۳۷	۳-۵-۳- آماده سازی ستون جذب
۳۸	۴-۵-۳- نحوه انجام آزمایش جذب
۳۸	۵-۵-۳- پاک سازی مسیر
۳۸	۶-۵-۳- محاسبه زمان تاخیر
۳۹	۶-۳- نحوه انجام آزمایش واجذب
۳۹	۷-۳- طراحی آزمایش ها
۴۰	۱-۷-۳- روش تاگوچی
۴۰	۲-۷-۳- پارامترهای اثرگذار بر پاسخ
۴۰	۳-۷-۳- طرح آزمایش ها و نرم افزارهای استفاده شده
۴۳	۴- ارائه نتایج

۴۳	۱-۴-آزمون‌های مشخصه‌سازی
۴۳	۱-۱-۴-آنالیز XRD
۴۴	۲-۱-۴-آنالیز FE-SEM
۴۶	۳-۱-۴-آنالیز BET
۴۸	۲-۴-ایزوترم جذب
۶۰	۳-۴-تحلیل نتایج
۶۰	۱-۳-۴-صحت داده‌ها
۶۱	۲-۳-۴-محاسبات مربوط به تعیین سهم پارامترها (آنالیز واریانس)
۶۳	۳-۳-۴-تحلیل نرم‌افزار Qualitek
۶۷	۴-۳-۴-صحت طراحی آزمایش‌ها
۶۹	۴-۴-آزمون واجذب
۷۱	۵- نتیجه‌گیری و پیشنهادها
۷۳	ارائه پیشنهادهایی جهت ادامه کار
۷۴	مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: کوره فرآیند کلاوس..... ۴
- شکل ۱-۲: روند تصفیه و بازیابی گاز از گازهای آلوده در فرآیند کلاوس..... ۵
- شکل ۱-۳: واحد تصفیه گاز خروجی از فرآیند کلاوس شرکت Shell (SCOT Process) [۵]..... ۶
- شکل ۱-۴: واحد پیشنهادی تصفیه گاز خروجی فرآیند کلاوس با جذب توسط جاذب جامد اکسید فلزی..... ۷
- شکل ۲-۴: شماتیک دستگاه لو و همکارش جهت جذب دی اکسید گوگرد با دی اکسید تیتانیوم [۳۲]..... ۱۷
- شکل ۳-۱: دستگاه مورد استفاده جهت ساخت جاذب..... ۲۶
- شکل ۳-۲: تصویر XRD نانو دی اکسید تیتانیوم..... ۲۸
- شکل ۳-۳: نمونه جاذب‌های ساخته شده..... ۲۹
- شکل ۳-۴: سیستم اختلاط گاز..... ۳۰
- شکل ۳-۵: تصویر واقعی و شماتیک ستون جذب بستر ساکن..... ۳۲
- شکل ۳-۶: تصویر ماریچ خروجی ستون جذب..... ۳۲
- شکل ۳-۷: کوره کپه‌ای..... ۳۳
- شکل ۳-۸: رگلاتور فشار پستی..... ۳۴
- شکل ۴-۱: آنالیز XRD برای جاذب ۱۷٪ نانو اکسید مس- ۸٪ نانو اکسید آهن (الگو بالا) و جاذب ۱۵٪ نانو اکسید مس- ۱۰٪ نانو اکسید آهن..... ۴۴
- شکل ۴-۲: تصویر FE-SEM میکرومتری از جاذب ۳ (۱۵٪ نانو اکسید مس- ۱۰٪ نانو اکسید آهن)..... ۴۵
- شکل ۴-۳: تصاویر FE-SEM نانومتری از جاذب ۳ (۱۵٪ نانو اکسید مس- ۱۰٪ نانو اکسید آهن)..... ۴۵
- شکل ۴-۴: تصویر FE-SEM میکرومتری از جاذب ۴ (۱۷٪ نانو اکسید مس- ۸٪ نانو اکسید آهن)..... ۴۵
- شکل ۴-۵: تصاویر FE-SEM نانومتری از جاذب ۴ (۱۷٪ نانو اکسید مس- ۸٪ نانو اکسید آهن)..... ۴۶
- شکل ۴-۶: توزیع اندازه حفرات جاذب ۴ (۱۷٪ نانو اکسید مس- ۸٪ نانو اکسید آهن) (آزمون BJH)..... ۴۷
- شکل ۴-۷: نمودار جذب و دفع نیتروژن جاذب شماره ۴ (۱۷٪ نانو اکسید مس- ۸٪ نانو اکسید آهن)..... ۴۷
- شکل ۴-۸: نمودار جذب جاذب ۱۰٪ نانو اکسید مس- ۱۵٪ نانو اکسید آهن (۲۵۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۴۹
- شکل ۴-۹: نمودار جذب جاذب ۱۲٪ نانو اکسید مس- ۱۳٪ نانو اکسید آهن (۲۵۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۴۹
- شکل ۴-۱۰: نمودار جذب جاذب ۱۷٪ نانو اکسید مس- ۸٪ نانو اکسید آهن (۳۰۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۰
- شکل ۴-۱۱: نمودار جذب جاذب ۲۲٪ نانو اکسید مس- ۳٪ نانو اکسید آهن (۳۰۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۰

- شکل ۴-۱۲: نمودار جذب جذب ۱۵٪ نانو اکسید مس - ۱۰٪ نانو اکسید آهن (۳۵۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۱
- شکل ۴-۱۳: نمودار جذب جذب ۲۰٪ نانو اکسید مس - ۵٪ نانو اکسید آهن (۳۵۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۱
- شکل ۴-۱۴: نمودار جذب جذب ۱۵٪ نانو اکسید مس - ۱۰٪ نانو اکسید آهن (۲۵۰ درجه سانتیگراد، ۲۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۲
- شکل ۴-۱۵: نمودار جذب جذب ۲۰٪ نانو اکسید مس - ۵٪ نانو اکسید آهن (۲۵۰ درجه سانتیگراد، ۲۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۲
- شکل ۴-۱۶: نمودار جذب جذب ۱۰٪ نانو اکسید مس - ۱۵٪ نانو اکسید آهن (۳۰۰ درجه سانتیگراد، ۲۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۳
- شکل ۴-۱۷: نمودار جذب جذب ۱۲٪ نانو اکسید مس - ۱۳٪ نانو اکسید آهن (۳۰۰ درجه سانتیگراد، ۲۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۳
- شکل ۴-۱۸: نمودار جذب جذب ۱۷٪ نانو اکسید مس - ۸٪ نانو اکسید آهن (۳۵۰ درجه سانتیگراد، ۲۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۴
- شکل ۴-۱۹: نمودار جذب جذب ۲۲٪ نانو اکسید مس - ۳٪ نانو اکسید آهن (۳۵۰ درجه سانتیگراد، ۲۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۴
- شکل ۴-۲۰: نمودار جذب جذب ۱۷٪ نانو اکسید مس - ۸٪ نانو اکسید آهن (۲۵۰ درجه سانتیگراد، ۳۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۵
- شکل ۴-۲۱: نمودار جذب جذب ۲۲٪ نانو اکسید مس - ۳٪ نانو اکسید آهن (۲۵۰ درجه سانتیگراد، ۳۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۵
- شکل ۴-۲۲: نمودار جذب جذب ۲۰٪ نانو اکسید مس - ۵٪ نانو اکسید آهن (۳۰۰ درجه سانتیگراد، ۳۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۶
- شکل ۴-۲۳: نمودار جذب جذب ۱۵٪ نانو اکسید مس - ۱۰٪ نانو اکسید آهن (۳۰۰ درجه سانتیگراد، ۳۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۶
- شکل ۴-۲۴: نمودار جذب جذب ۱۲٪ نانو اکسید مس - ۱۳٪ نانو اکسید آهن (۳۵۰ درجه سانتیگراد، ۳۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۷
- شکل ۴-۲۵: نمودار جذب جذب ۱۰٪ نانو اکسید مس - ۱۵٪ نانو اکسید آهن (۳۵۰ درجه سانتیگراد، ۳۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۵۷
- شکل ۴-۲۶: آزمون نرمال بودن میزان جذب با استفاده از روش نمودار برای جدول ۳-۴..... ۶۱
- شکل ۴-۲۷: آزمون نرمال بودن میزان جذب با استفاده از روش نمودار برای جدول ۳-۵..... ۶۱
- شکل ۴-۲۸: درصد تاثیر پارامترهای ورودی میزان جذب جذب با توجه به جدول ۳-۴..... ۶۴
- شکل ۴-۲۹: درصد تاثیر پارامترهای ورودی میزان جذب جذب با توجه به جدول ۳-۵..... ۶۴
- شکل ۴-۳۰: اثر سطوح مختلف غلظت دی اکسید گوگرد بر میزان جذب دی اکسید گوگرد در جذب های جدول ۳-۴..... ۶۵
- شکل ۴-۳۱: اثر سطوح مختلف دما بر میزان جذب دی اکسید گوگرد در جذب های جدول ۳-۴..... ۶۵

- شکل ۴-۳۲: اثر سطوح مختلف جاذب بر میزان جذب دی اکسید گوگرد در جاذب‌های جدول ۳-۴..... ۶۶
- شکل ۴-۳۳: اثر سطوح مختلف غلظت دی اکسید گوگرد بر میزان جذب دی اکسید گوگرد در جاذب‌های جدول ۳-۵..... ۶۶
- شکل ۴-۳۴: اثر سطوح مختلف دما بر میزان جذب دی اکسید گوگرد در جاذب‌های جدول ۳-۵..... ۶۶
- شکل ۴-۳۵: اثر سطوح مختلف جاذب بر میزان جذب دی اکسید گوگرد در جاذب‌های جدول ۳-۵..... ۶۷
- شکل ۴-۳۶: نمودار جذب جاذب ۱۷٪ نانو اکسید مس - ۸٪ نانو اکسید آهن (۳۵۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۶۸
- شکل ۴-۳۷: نمودار احیاء جاذب ۱۷٪ نانو اکسید مس - ۸٪ نانو اکسید آهن (۳۵۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۰۰۰ ppm دی اکسید گوگرد)..... ۷۰

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲: مشخصات کاتالیست‌ها بر پایه نانو دی اکسید سریم سنتز شده توسط چن و همکارانش [۳۱]..... ۱۶
- جدول ۲-۲: نتایج و شرایط گوگردزدایی توسط اکسید مس بر پایه آلومینا..... ۱۸
- جدول ۱-۳: تنظیمات دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)..... ۳۶
- جدول ۲-۳: تنظیمات مربوط به شیوه انجام آنالیز GC..... ۳۶
- جدول ۳-۳: مشخصات نانو جاذب‌های ساخته شده..... ۴۱
- جدول ۴-۳: طراحی آزمایش گروه ۱ جاذب‌ها..... ۴۱
- جدول ۵-۳: طراحی آزمایش گروه ۲ جاذب‌ها..... ۴۲
- جدول ۱-۴: میزان جذب محاسبه شده با انتگرال‌گیری از ایزوترم‌های جذب..... ۵۹
- جدول ۲-۴: محاسبات Anova برای میزان جذب دی اکسید گوگرد توسط جاذب‌های جدول ۳-۴..... ۶۳
- جدول ۳-۴: محاسبات Anova برای میزان جذب دی اکسید گوگرد توسط جاذب‌های جدول ۳-۵..... ۶۳

چکیده

دی اکسید گوگرد یکی از آلاینده‌های آسیب‌رسان موجود در صنایع نفت و گاز است. همچنین این آلاینده با ورود به هوا می‌تواند موجب خسارت‌های جانی، مالی و محیط زیستی فراوانی شود. از این رو طی سال‌های اخیر از طرف انجمن‌های محیط زیستی محدودیت‌های بسیار زیادی برای میزان ورود این آلاینده به اتمسفر تعیین شده است. در این راستا هدف از انجام این پروژه بررسی جذب این آلاینده با استفاده از جاذب جامد ترکیبی نانو اکسید مس و آهن بر پایه نانو دی اکسید تیتانیوم می‌باشد. جاذب‌ها با استفاده از روش رسوب‌دهی/ته‌نشینی ساخته شده و عملیات جذب توسط ستون جذب بستر ساکن انجام شده است. پارامترهای تاثیرگذار تعیین شده بر روی میزان جذب دی اکسید گوگرد به ترتیب دما، غلظت ورودی آلاینده و نوع جاذب از نظر تفاوت در درصد نانو اکسید فلزی استفاده شده، در نظر گرفته شد. با استفاده از طراحی آزمایش (بهره‌گیری از روش تاگوچی)، شرایط هر یک از آزمایش‌ها برای صرفه‌جویی در زمان و هزینه تعیین شد. بر اساس ایزوترم‌های حاصل از جذب بستر هر یک از جاذب‌ها، میزان جذب آلاینده با استفاده از روش انتگرال‌گیری تعیین و به عنوان داده‌های حاصل از هر آزمایش توسط نرم‌افزارهای محاسباتی (Qualitek)، مورد تحلیل قرار گرفت. در این میان دما با بیشترین سهم اثرگذاری مهم‌ترین پارامتر برای میزان جذب آلاینده تشخیص داده شد. جاذب شامل ۱۵٪ نانو اکسید مس و ۱۰٪ نانو اکسید آهن و جاذب با ۱۷٪ نانو اکسید مس و ۸٪ نانو اکسید آهن دارای بیشترین میزان جذب (در محدوده بارگذاری نانو اکسید مس از ۱۰٪ تا ۲۲٪ وزنی و محدوده بارگذاری نانو اکسید آهن از ۱۵٪ تا ۳٪ وزنی به صورت ترکیبی)، در محدوده غلظتی ۱۰۰۰۰ تا ۳۰۰۰۰ ppm و محدوده دمایی ۲۵۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد، بوده‌اند. بیشترین میزان جذب این دو جاذب به ترتیب در حدود ۶۳/۱۲ میلی‌گرم دی اکسید گوگرد بر گرم جاذب و ۶۵ میلی‌گرم دی اکسید گوگرد بر گرم جاذب در غلظت ۱۰۰۰۰ ppm و دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد بوده است. با انجام آزمون BET برای هر دو جاذب، میزان سطح ویژه هر یک از جاذب‌ها به ترتیب ۷۰ و ۷۲ مترمربع بر گرم جاذب بوده است. با انجام آزمون BJH، بیشینه توزیع اندازه حفره برای جاذب ۱۷٪ نانو اکسید مس و ۸٪ نانو اکسید آهن در ۱۰ نانومتر بوده است. از آنجایی که سطح دو جاذب تقریباً برابر می‌باشد، می‌توان با تکیه بر میزان جذب کلیه جاذب‌ها، نتیجه گرفت که در غلظت بالاتر از نانو اکسید مس تا ۱۷٪ و غلظت پایین‌تر از نانو اکسید آهن تا ۸٪، میزان اثرگذاری توام اکسیدهای فلزی افزایش یافته است. نتایج حاصل از آنالیز FE-SEM گواهِ از عدم تجمع و تشکیل ذرات بزرگتر، باقی‌ماندن ذرات در اندازه نانو (زیر ۵۰ نانومتر، با کوچکترین اندازه حدود ۲۰ نانومتر) برای هر دو جاذب شامل ۱۵٪ نانو اکسید مس و ۱۰٪ نانو اکسید آهن و جاذب با ۱۷٪ نانو اکسید مس و ۸٪ نانو اکسید آهن را دارند. آزمون XRD نشان می‌دهد که ترکیب پیچیده‌تری از اکسیدهای فلزی در اثر عملیات‌های حرارتی در حین آماده‌سازی جاذب تولید نشده است و الگوهای جاذب‌ها یکسان بوده است.

نتایج حاصل از جذب نانو جاذب‌های ساخته شده با میزان جذب جاذب‌های $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ با سطح ویژه در حدود (۲۵۰ تا ۳۰۰ مترمربع) که در پژوهش‌های مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته یکسان بوده است. این امر گواهِ از این دارد که با اصلاح سطح این جاذب‌ها، گرانول‌سازی و بررسی آزمون‌هایی مانند استحکام جاذب و دوره‌پذیری در سیکل‌های متعدد، بتوان از این جاذب‌ها در مقیاس نیمه صنعتی (جهت تبدیل به روشی جایگزین برای حذف آلاینده توسط محلول آمین که مصرف آب بالا و مشکلات محیط زیستی و اقتصادی بالایی دارد) استفاده برد.

کلمات کلیدی: دی اکسید گوگرد، نانو اکسیدهای فلزی، جذب شیمیایی، ته‌نشینی/رسوب‌دهی

فصل اول

مقدمه

نفت تقریباً متشکل از عناصر اصلی کربن و هیدروژن است اما در حدود ۵٪ از نفت‌های خروجی از چاه‌ها دارای صدها هزار ترکیب شیمیایی متنوع می‌باشند. این ترکیبات شامل گازهای محلول مانند نیتروژن و دی‌اکسید کربن، ترکیبات آلی نیتروژن‌دار، ترکیبات آلی اکسیژن‌دار، ترکیبات آلی فلزی و ذرات کلوئیدی و ترکیبات گوگردی شامل سولفید هیدروژن و مرکاپتان‌ها می‌باشند. گاز طبیعی نیز معمولاً یا به صورت جدا یا همراه با نفت از چاه‌ها استخراج شده و دارای ترکیبات گوگردی نیز می‌باشد [۱].

این دو منبع بزرگ انرژی پس از استخراج برای مصرف به صنایع پتروشیمی و پالایش وارد شده و در اثر سوختن، ترکیبات گوگردی درون آن‌ها، عمدتاً به صورت هیدروژن سولفید و دی‌اکسید گوگرد در می‌آیند. این گازها در صنایع همراه با گازهای دیگر در ارتفاعات بالا به جو تخلیه می‌شوند. با آزاد شدن این گازها در اتمسفر و در حضور بخار آب در ارتفاعات بالا، باران اسیدی شکل می‌گیرد. ایجاد باران اسیدی و جلوگیری از تشکیل آن یکی از دغدغه‌های انجمن‌های محیط زیستی است، چرا که علاوه بر خوردگی در ساختمان‌ها و آثار باستانی، تغییر ژنتیکی در گونه‌های جانوری و گیاهی، باعث آسیب‌های جانی به انسان می‌شود. علاوه بر موارد ذکر شده، وجود این گازها در مسیر انجام عملیات‌های صنعتی موجب کاهش بازده و افزایش خوردگی دستگاه‌ها و در نتیجه کاهش طول عمر آن‌ها می‌شود. امروزه به منظور جلوگیری از تمامی خطرات ذکر شده، روش‌های گوناگونی جهت حذف این گازها استفاده می‌شود، از جمله تصفیه خوراک ورودی به صنایع قبل از پردازش، تصفیه در حین پردازش و تصفیه گازهای خروجی صنایع که قرار است به جو تخلیه شوند.

حذف ترکیبات گوگردی از نفت و گاز، شیرین‌سازی^۱ گفته می‌شود. روش معمول برای حذف ترکیبات گوگردی اسیدی از نفت خام، شستشو به وسیله آمین‌ها یا سدیم هیدروکسید می‌باشد. اساساً از روش‌های زیر در گوگردزدایی استفاده می‌شود:

- اکسایش مرکاپتان‌ها به دی‌سولفیدها
- استخراج فیزیکی
- تخریب ترکیبات گوگردی در طول فرآیندها
- تبدیل کاتالیزوری در حضور هیدروژن

در فرآیندهای گازی نیز به دلیل وجود ترکیبات گوگردار احتیاج به حذف گازهای اسیدی احساس می‌شود. در اغلب واحدهای عملیاتی، با افزودن هیدروژن به ترکیبات آلی گوگردار باعث تبدیل آن‌ها به هیدروژن سولفید می‌شوند. در صنایع معمولاً عملیات هیدروژن‌دار کردن در حضور کاتالیست‌های نیکل-مولیبدن و کبالت-مولیبدن انجام می‌شود. ترکیباتی که علاوه بر هیدروژن سولفید، معمولاً به صورت ناخالصی‌های گوگردار برای گاز محسوب می‌شوند، شامل اکسیدهای گوگرد، مرکاپتان‌ها و کربونیل سولفید می‌باشند [۲].

در میان گازهای نامبرده شده، هیدروژن سولفید به مقدار قابل توجهی توسط فرآیندهای صنعتی زدوده شده و معمولاً در صنایع در قسمت خروجی به دی‌اکسید گوگرد تبدیل شده و در دودکش به جو تخلیه می‌شود. به طور کلی فرآیندهای زدودن گازهای گوگردار را می‌توان به سه قسمت تقسیم کرد؛ زدودن ترکیبات گوگردار قبل از ورود به عملیات صنعتی، زدودن گازها در حین انجام عملیات و زدودن گازها پس از انجام عملیات و در خروجی واحد [۳]. بیشتر تکنولوژی‌های به دست آمده مربوط به دسته‌ی سوم یعنی جداسازی ترکیبات گوگردار پس از انجام عملیات و انتشار گاز، می‌باشند. در این پژوهش، بیشتر بررسی‌ها بر روی گاز دی‌اکسید گوگرد انجام شده است.

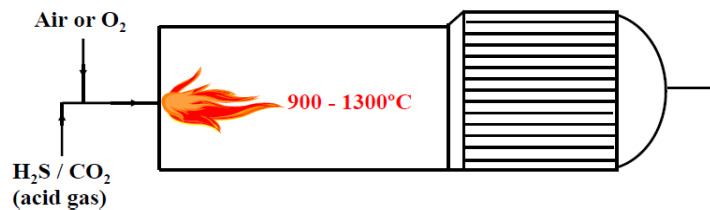
۱-۱- منابع تولید دی‌اکسید گوگرد

بیشترین سهم تولید دی‌اکسید گوگرد ناشی از فعالیت‌های انسانی است. در این میان بیشترین میزان انتشار این آلاینده مربوط به نیروگاه‌های حرارتی است، که از سوخت فسیلی به عنوان منبع تولید انرژی استفاده می‌کنند. در این نیروگاه‌ها، سوخت‌های فسیلی در جوش‌آور سوخته و به علت حضور ترکیبات گوگردار درون سوخت، تولید دی‌اکسید گوگرد می‌کنند. پس از این منبع آلاینده، به ترتیب صنعت پالایش نفت، پتروشیمی و وسایل نقلیه جاده‌ای بیشترین تولید گاز دی‌اکسید گوگرد را به همراه دارند [۴].

درصد بسیار کمی از گاز دی اکسید گوگرد موجود در جو زمین نیز مربوط به فعالیت‌های طبیعی آتشفشان‌ها است. که در صورت فوران موجب آزادسازی گازهای گوگردی از جمله دی اکسید گوگرد به محیط می‌شوند، هر چند که در مقایسه با میزان انتشار ناشی از عوامل انسانی نام برده شده ناچیز است. یکی از عملیات‌هایی که امروزه در صنعت به منظور تولید گوگرد و جلوگیری از انتشار گازهای آلاینده به محیط مورد استفاده قرار می‌گیرد عملیات Claus می‌باشد. در ادامه به توضیح مختصری از این عملیات صنعتی پرداخته می‌شود.

۱-۲- تبدیل هیدروژن سولفید به گوگرد در واحد کلاوس

به منظور جلوگیری از تخلیه هیدروژن سولفید واحدهای پالایشگاهی و پتروشیمی به جو و آلوده کردن محیط زیست و به دنبال آن تبعات ناشی از آن مانند باران‌های اسیدی و غیره، از واحد کاتالیستی کلاوس استفاده می‌شود. این فرآیند شامل ترکیبی از پردازش‌های حرارتی و کاتالیستی است. در ابتدا، گاز اسیدی با اکسیژن مازاد جهت تبدیل بیشتر هیدروژن سولفید به دی اکسید گوگرد، در تماس قرار گرفته و طبق واکنش زیر در کوره (شکل ۱-۱)، به گوگرد عنصری تبدیل می‌شود.



شکل ۱-۱: کوره فرآیند کلاوس



پس از انجام این واکنش تقریباً بیش از هفتاد درصد از گوگرد مایع بازیابی می‌شود. در مرحله بعد گاز باقیمانده، خوراک واحد کاتالیستی می‌شود. طی مرحله کاتالیستی واکنش کلاوس اتفاق می‌افتد، که به صورت زیر می‌باشد.



گاز خروجی واکنش نداده را، گاز باقیمانده کلاوس^۱ می‌نامند که شامل هیدروژن سولفید، هیدروژن، مونو اکسید کربن، دی سولفید کربن، COS و دی اکسید گوگرد است. در فرآیند کلاوس جهت تنظیم میزان انتشار گوگرد، معمولاً یک واحد تصفیه جهت زدودن نهایی گوگرد از گازها در نظر گرفته می‌شود، که معمولاً به صورت جذب ترکیبات گوگرددار به صورت کاتالیستی (جذب شیمیایی) می‌باشد.

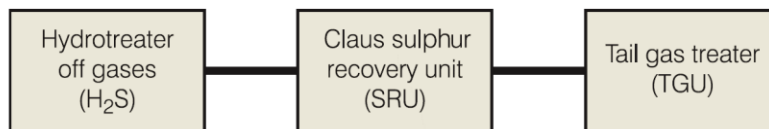
^۱ Cluas Tail Gas (CTG)

با توجه به محدودیت‌ها و نکات بیان شده می‌توان لزوم حذف دی اکسید گوگرد را به صورت زیر طبقه‌بندی کرد:

- الزامات و محدودیت‌های محیط‌زیستی (شامل انتشار کمتر این آلاینده به هوا)
- جلوگیری از آسیب‌دیدگی تجهیزات فرآیندی (ناشی از خوردگی)
- جلوگیری از هدر رفتن گوگرد عنصری (استفاده از گوگرد جامد احیا شده برای مصارف بعدی)
- استفاده بهینه از انرژی و جلوگیری از اتلاف آن

اگر بخواهیم روند تصفیه گاز درون واحد کلاوس را مورد بررسی قرار دهیم می‌توان آن را به صورت شکل ۱-۲

نشان داد.

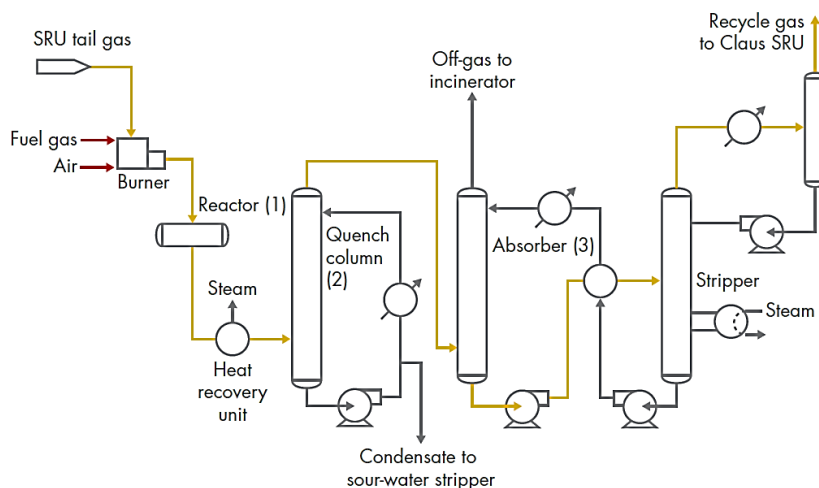


شکل ۱-۲: روند تصفیه و بازیابی گاز از گازهای آلوده در فرآیند کلاوس

واحد تصفیه گاز خروجی از فرآیند کلاوس TGCU^۱ یا TGU^۲ نامیده می‌شود. در این واحد سولفید هیدروژن و دی اکسید گوگرد و دیگر ترکیبات گوگردار به وسیله عملیات جذب که معمولاً توسط آمین می‌باشد، جهت رسیدن میزان آلاینده در گاز خروجی از واحد به الزامات محیط‌زیستی و سپس آزادسازی در محیط، زدوده می‌شوند. در سال‌های اخیر عملیات‌های صنعتی مختلفی از طریق شرکت‌های بزرگ دنیا برای واحد پاکسازی کلاوس پیشنهاد شده است. شکل ۱-۳ نمایانگر یک واحد TGU مربوط به شرکت Shell با نام تجاری SCOT می‌باشد. از معایب بزرگ این عملیات‌های صنعتی، می‌توان به مصرف بیش از اندازه آب و آلوده کردن آب‌ها از طریق دفع زباله‌ها، تولید محصولات جانبی به علت حضور آمین و قیمت بالای آمین اشاره کرد. با توجه به معایب ذکر شده و مشکل کم آبی و بی‌آبی نیاز به یک روش جایگزین جهت جذب این آلاینده‌ها با معایب کمتر، احساس می‌شود.

^۱ Tail Gas Clean up Unit

^۲ Tail Gas Unit



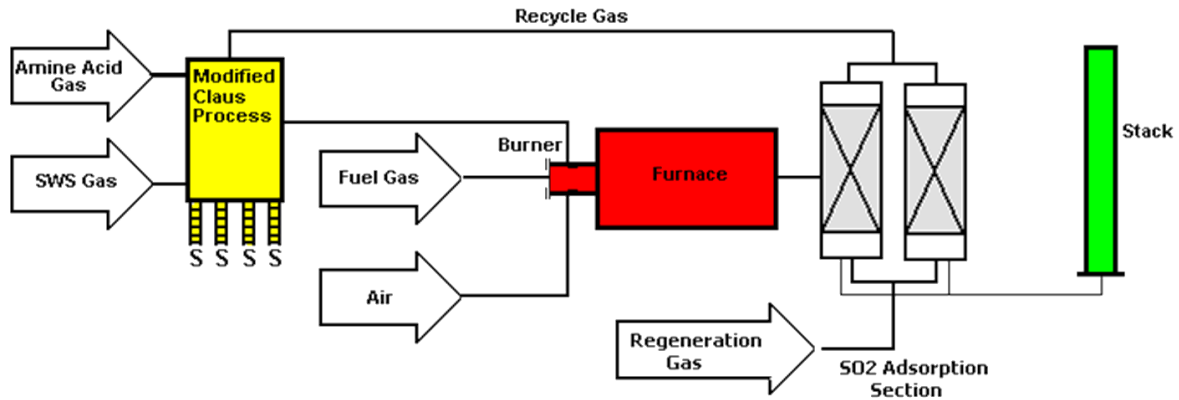
شکل ۳-۱: واحد تصفیه گاز خروجی از فرآیند کلاوس شرکت Shell (SCOT Process) [۵]

۳-۱- اهمیت و هدف از انجام پروژه

با توجه به محدودیت‌های محیط زیستی و تمامی خطرات ناشی از آزادسازی دی‌اکسید گوگرد از واحدهای نام برده شده و تبعات ناشی از آن شامل باران اسیدی، بیماری‌های متعدد و مشکلات کم‌آبی و بی‌آبی در سرتاسر جهان، همچنین امکان بازیابی گوگرد عنصری برای استفاده در صنایع دیگر جهت تولید موادی مانند سولفوریک اسید، بررسی و انجام مطالعه بر روی جداسازی این آلاینده از گاز دودکش از جنبه محیط زیستی و همچنین اقتصادی دارای اهمیت فراوانی می‌باشد. یکی از روش‌هایی که می‌توان به عنوان جایگزین جذب توسط آمونیاک، در واحد تصفیه نهایی استفاده کرد، بهره‌گیری از ستون بستر ثابت از جاذب‌های جامد اکسید فلزی است. همانطور که در شکل ۳-۱ قابل مشاهده است، در مقایسه با شکل ۳-۱ که دارای یک قسمت Quenching، یک قسمت جذب توسط آمونیاک (Absorber) و یک قسمت بازیابی آمونیاک (Stripper) می‌باشد، طرح پیشنهادی ارائه شده دارای دو ستون جذب شامل جاذب جامد خشک می‌باشد. از مزایای پیشنهادی برای انجام این تغییر می‌توان به جلوگیری از هدر رفت آمین، عدم تولید مونو اکسید نیتروژن در اثر واکنش‌های جانبی به علت حضور آمین، صرفه‌جویی در مصرف آب با توجه به مشکلات و محدودیت‌های آبی کشور، صرفه‌جویی در مصرف انرژی و کاهش هزینه‌ها به علت قیمت بالای آمین اشاره کرد.

با توجه به شکل ۳-۱ دو ستون بستر ثابت از جاذب‌های جامد اکسید فلزی عملیات جذب را بر عهده دارند. تفاوت استفاده از این روش با استفاده از آمین در آلاینده جذب شده است، به طوری که واحد جذب آمین در ادامه عملیات کلاوس عمل کرده اما واحد جذب پیشنهادی با تبدیل هیدروژن سولفید به دی‌اکسید گوگرد و سپس جذب آن موجب کاهش این آلاینده در گاز دودکش خواهد شد.

با توجه به مزایای ذکر شده برای جاذب‌های اکسید فلزی جامد قابل احیا و توجه‌ای که علم نانو امروزه به خود جلب کرده است، تصمیم بر آن شد که با استفاده از ترکیب نانو اکسیدهای فلزی، روند جذب دی‌اکسید گوگرد بررسی گردد.



شکل ۴-۱: واحد پیشنهادی تصفیه گاز خروجی فرآیند کلاوس با جذب توسط جاذب جامد اکسید فلزی

فصل ۲ به روش‌های گوگردزایی و تحقیقات صورت گرفته جهت جذب دی اکسید گوگرد و نتایج حاصل از آن‌ها، فصل ۳ به روش انجام آزمایش‌ها، بیان مواد و تجهیزات مورد استفاده، فصل ۴ به ارائه نتایج حاصل از انجام پژوهش و فصل ۵ به نتیجه‌گیری و پیشنهادات نتیجه شده از پژوهش، اختصاص داده شده است.