





دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

**تبدیل کاتالیتیکی دی اکسید گوگرد به تری اکسید گوگرد به کمک نانوکاتالیست‌های
جدید وانادیوم اکسید**

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

محمد آصفی

اساتید راهنما
پروفسور حسن حدادزاده
دکتر فاطمه داور



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

تحت عنوان

تبدیل کاتالیتیکی دی اکسید گوگرد به تری اکسید گوگرد به کمک نانوکاتالیست‌های جدید وانادیوم اکسید

در تاریخ ۱۳۹۳/۶/۱۷ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

- | | |
|-------------------------------|---------------------------|
| ۱. استاد راهنمای پایان‌نامه | پروفسور حسن حدادزاده |
| ۲. استاد راهنمای پایان‌نامه | دکتر فاطمه داور |
| ۳. استاد مشاور پایان‌نامه | دکتر حسین فرخ‌پور |
| ۴. استاد مشاور پایان‌نامه | مهندس معصومه ترابی |
| ۵. استاد داور | پروفسور سید حسن قاضی عسگر |
| ۶. استاد داور | دکتر علی حسین کیانفر |
| سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده | دکتر علیرضا نجفی |

چکیده

در کارخانه سولفوریک اسید مجتمع مس سرچشمه کرمان از کاتالیست وانادیوم پنتا اکسید برای تبدیل دی اکسید گوگرد به تری اکسید گوگرد استفاده می شود. گاز دی اکسید گوگرد مورد استفاده در این واحد از دودکش کارخانه ذوب تامین می شود. در راستای استفاده از دانش نوین در تولید مواد شیمیایی و کاهش آلاینده های محیط زیست، امکان استفاده از نانو کاتالیست ها برای افزایش بازده در کارخانه تولید سولفوریک اسید مورد توجه قرار گرفته است. در این پروژه نانو کاتالیست های وانادیوم پنتا اکسید با پیش ماده های وانادیل سولفات $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و وانادیل اکسلات $[\text{VO}(\text{ox})(\text{OH}_2)]$ سنتز شدند. خواص نانو کاتالیست ها با خواص کاتالیست مصرفی در کارخانه سولفوریک اسید به عنوان کاتالیست مرجع، مقایسه شدند. کمپلکس ها، کاتالیست مرجع و نانو کاتالیست های سنتزی با روش های FT-IR، وزن سنجی حرارتی (TGA)، تجزیه حرارتی تفاضلی (DTA)، فلورسانس پرتو ایکس (XRF) و پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند. با روش میکروسکوپ الکترونی روبشی با میدان القایی (FE-SEM) از نانو کاتالیست ها تصویربرداری شد که ابعاد آن ها به طور میانگین ۲۵ نانومتر بدست آمد. همچنین آنالیز کاتالیست که برای بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه های مرجع و سنتزی برای تبدیل دی اکسید گوگرد به تری اکسید گوگرد انجام شد، نتایج نشان می دهند که بازده تبدیل برای دی اکسید گوگرد به تری اکسید گوگرد با استفاده از نانو کاتالیست سنتزی ۹۰ درصد است. به کمک محاسبات تئوری، مکانیسم تبدیل دی اکسید گوگرد به تری اکسید گوگرد در حضور نانو کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی

کاتالیست وانادیوم پنتا اکسید، نانو کاتالیست، دی اکسید گوگرد، تری اکسید گوگرد، وانادیل سولفات، وانادیل اکسلات

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هفت	فهرست مطالب
۱	چکیده
۲	فصل اول مقدمه
۲	۱-۱- تاریخچه ی مس
۳	۲-۱- تاریخچه ی کشف معدن مس سرچشمه
۳	۳-۱- مجتمع مس سرچشمه
۴	۱-۳-۱- کلیات روش تولید مس در مجتمع مس سرچشمه
۴	۲-۳-۱- تولید مس به روش هیدرومتالورژی
۵	۳-۳-۱- تولید مس به روش پیرومتالورژی
۶	۴-۳-۱- کارخانه ذوب مس سرچشمه
۷	۴-۱- تاثیر صنایع متالورژی مس بر آلودگی محیط زیست
۸	۵-۱- میزان دی اکسید گوگرد وارد شده به اتمسفر توسط کوره های مجتمع مس سرچشمه
۹	۱-۵-۱- میزان دی اکسید گوگرد مصرفی در کارخانه سولفوریک اسید مس سرچشمه
۱۰	۶-۱- کارخانه سولفوریک اسید مجتمع مس سرچشمه
۱۱	۱-۶-۱- کانورتور کاتالیست پنتا اکسید وانادیوم
۱۳	۲-۶-۱- کاتالیست پنتا اکسید وانادیوم
۱۴	۷-۱- کاتالیست و نانو کاتالیست
۱۴	۱-۷-۱- سنتز نانو کاتالیست با روش سل-ژل
۱۵	۲-۷-۱- سل-ژل بر پایه ی ترکیبات آلی فلزی سیلیکاتی
۱۵	۸-۱- چرخه کاتالیتیکی و کاتالیست
۱۷	۱-۸-۱- آنالیز کاتاتست
۱۸	۹-۱- ضرورت انجام این پروژه
۱۹	فصل دوم بخش تجربی
۱۹	۱-۲- مقدمه
۲۰	۲-۲- مشخصات مواد و دستگاه های مورد استفاده
۲۰	۱-۲-۲- مواد و حلال ها
۲۰	۲-۲-۲- دستگاه ها
۲۰	۳-۲- سنتز و خالص سازی کمپلکس ها
۲۰	۱-۳-۲- سنتز کمپلکس وانادیل سولفات $[VO(SO_4)(OH_2)] \cdot 2H_2O$
۲۱	۲-۳-۲- سنتز کمپلکس وانادیل اکسالات $[VO(ox)(OH_2)]$
۲۲	۴-۲- سنتز نانو کاتالیست پنتا اکسید وانادیوم بر بستر سیلیکاتی

- ۲۲ ۱-۴-۲. سنتز نانو کاتالیست پنتا اکسید وانادیوم بر بستر سیلیکاتی با پیش مادهی $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ۲۵ ۲-۴-۲. سنتز نانو کاتالیست پنتا اکسید وانادیوم بر بستر سیلیکاتی با پیش مادهی $[\text{VO}(\text{ox})(\text{OH}_2)]$
- ۲۷ فصل سوم بحث و نتیجه گیری
- ۲۷ ۳-۱- مقدمه
- ۲۸ ۳-۲- بررسی طیف FT-IR
- ۲۸ ۳-۲-۱. بررسی طیف FT-IR وانادیوم پنتا اکسید
- ۲۸ ۳-۲-۲. بررسی طیف FT-IR کمپلکس وانادیل سولفات هیدراته $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ۳۰ ۳-۲-۳. بررسی طیف FT-IR کمپلکس وانادیل اکسالات $[\text{VO}(\text{ox})(\text{OH}_2)]$
- ۳۱ ۳-۲-۴. بررسی طیف FT-IR کاتالیست وانادیوم پنتا اکسید ساخت شرکت (BASF) آلمان (کاتالیست مرجع)
- ۳۳ ۳-۲-۵. بررسی طیف FT-IR نانو کاتالیست وانادیوم پنتا اکسید با پیش مادهی $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ۳۴ ۳-۲-۶. بررسی طیف FT-IR نانو کاتالیست وانادیوم پنتا اکسید با پیش مادهی $[\text{VO}(\text{ox})(\text{OH}_2)]$
- ۳۶ ۳-۲-۷. مقایسه ی طیف های FT-IR نانو کاتالیست های سنتز شده با کاتالیست مرجع (BASF)
- ۳۷ ۳-۳- بررسی آنالیز وزن سنجی حرارتی (TG) و تجزیه حرارتی تفاضلی (DTA)
- ۳۷ ۳-۳-۱. آنالیز وزن سنجی حرارتی و تجزیه حرارتی تفاضلی کمپلکس $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ۳۸ ۳-۳-۲. آنالیز وزن سنجی حرارتی $[\text{VO}(\text{ox})(\text{OH}_2)]$
- ۳۹ ۳-۳-۳. آنالیز وزن سنجی حرارتی و تجزیه حرارتی تفاضلی ژل کاتالیست وانادیوم پنتا اکسید با پیش ماده $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ۴۰ ۳-۳-۴. آنالیز وزن سنجی حرارتی و تجزیه حرارتی تفاضلی ژل کاتالیست وانادیوم پنتا اکسید با پیش ماده $[\text{VO}(\text{ox})(\text{OH}_2)]$
- ۴۱ ۳-۴- بررسی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) کاتالیست ها
- ۴۱ ۳-۴-۱. بررسی فلورسانس پرتو ایکس کاتالیست وانادیوم پنتا اکسید مرجع (BASF)
- ۴۳ ۳-۴-۲. بررسی فلورسانس پرتو ایکس کاتالیست وانادیوم پنتا اکسید با پیش ماده $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ۴۳ ۳-۴-۳. بررسی فلورسانس پرتو ایکس کاتالیست وانادیوم پنتا اکسید با پیش ماده $[\text{VO}(\text{ox})(\text{OH}_2)]$
- ۴۴ ۳-۵- بررسی پراش پرتو ایکس (XRD)
- ۴۴ ۳-۵-۱. بررسی پراش پرتو ایکس کاتالیست مرجع
- ۴۶ ۳-۵-۲. بررسی پراش پرتو ایکس ژل خشک شده (قبل از کلسینه کردن) با پیش ماده $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ۴۷ ۳-۵-۳. بررسی پراش پرتو ایکس نانو کاتالیست سنتز شده (بعد از کلسینه کردن) با پیش ماده $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ۴۸ ۳-۵-۴. بررسی پراش پرتو ایکس ژل خشک شده (قبل از کلسینه کردن) با پیش ماده $[\text{VO}(\text{ox})(\text{OH}_2)]$
- ۴۹ ۳-۵-۵. بررسی پراش پرتو ایکس نانو کاتالیست سنتز شده (بعد از کلسینه کردن) با پیش ماده $[\text{VO}(\text{ox})(\text{OH}_2)]$
- ۵۱ ۳-۶- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با میدان القایی (FE-SEM)
- ۵۱ ۳-۶-۱. بررسی تصاویر FE-SEM مربوط به کاتالیست مرجع
- ۵۴ ۳-۶-۲. بررسی تصاویر FE-SEM مربوط به نانو کاتالیست وانادیوم پنتا اکسید با پیش ماده



- ۵۹ ۳-۶-۳. بررسی تصاویر FE-SEM مربوط به نانو کاتالیست وانادیوم پنتا اکسید با پیش ماده $[\text{VO}(\text{ox})(\text{OH}_2)]$
- ۶۵ ۳-۷-۷. بررسی آنالیز کاتاتست بر روی کاتالیست‌ها
- ۶۵ ۳-۷-۱. مکانیسم عمل نانو کاتالیست‌های پنتا اکسید وانادیوم
- ۶۶ ۳-۷-۲. بررسی مکانیسم کاتالیتیکی وانادیوم پنتا اکسید برای تبدیل دی اکسید گوگرد به تری اکسید گوگرد به کمک شیمی محاسباتی
- ۷۰ ۳-۷-۳. شرایط عملیاتی آنالیز کاتاتست
- ۷۲ ۳-۷-۴. بررسی آنالیز کاتاتست بر روی کاتالیست مرجع
- ۷۳ ۳-۷-۵. بررسی آنالیز کاتاتست بر روی نانو کاتالیست با پیش ماده $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ۷۵ ۳-۷-۶. بررسی آنالیز کاتاتست بر روی نانو کاتالیست با پیش ماده $[\text{VO}(\text{ox})(\text{OH}_2)]$
- ۷۶ ۳-۷-۷. مقایسه درصد تبدیل بین کاتالیست مرجع و نانو کاتالیست‌ها
- ۷۶ ۳-۸-۸. نتیجه گیری
- ۷۷ ۳-۹-۹. آینده نگری
- ۷۸ ۳-۱۰-۱۰. منابع
- ۸۵ چکیده انگلیسی

فصل اول

مقدمه

۱-۱- تاریخچه مس

نزدیک به ۱۰ هزار سال از استفاده اولیه فلز مس می گذرد، از آنجایی که مس جزء معدود فلزاتی است که بصورت آزاد در طبیعت یافت می شود و همچنین دارای رنگ سرخ روشن بوده و قابلیت چکش خواری خوبی دارد، باعث توجه انسان عصر نوسنگی برای استفاده از این فلز و جانشینی آن به جای سنگ گردید. اگر چه تاریخ و محل دقیق اولین استفاده انسان از مس به روشنی مشخص نیست اما اکثر کارشناسان، اولین استفاده از مس را به ۸ هزار سال قبل از میلاد مسیح، در آسیای غربی و به ساکنان بین النهرین محل سکونت نخستین تمدن های بشری، نسبت می دهند. در ایران نیز سابقه استفاده از این فلز به سال هایی دور باز می گردد. در تپه سیلک در پنج کیلومتری غرب کاشان که از کهن ترین مناطق سکونت در فلات ایران است و قدمت آن به هزاره ی ششم می رسد، قدیمی ترین آثار مسی که به روش سرد چکش کاری شده متعلق به ۴۱۰۰ سال قبل از میلاد کشف شده است. مس فلزی انعطاف پذیر است و دارای قابلیت ماشین کاری، جوشکاری و لحیم کاری است. مهمترین خواص آن در عصر حاضر قابلیت هدایت الکتریکی بالای آن است، همچنین به عنوان یک ماده غذایی نیز نقش حیاتی در حفظ سلامت انسان دارد. از مس برای ریخته گری، مفتول سازی، تولید سیم پوشش دار، نوار و تسمه، لوله و میله استفاده می شود و به طور کلی در صنایع برق و الکترونیک، صنایع ساختمانی، کالاهای مصرفی، ماشین آلات صنعتی، حمل و نقل و صنایع نظامی استفاده می شود [۱]. در شکل (۱-۱) مثال هایی از کاربرد مس نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: مس [۱].

۱۱-۱- تاریخچه‌ی کشف معدن مس سرچشمه

در سالهای ۱۲۱۵ تا ۱۲۷۱ هجری خورشیدی یک کارشناس آلمانی به نام آ.ف. اشتال^۱، در جریان احداث خط تلگراف منطقه سیرجان به رفسنجان، از سرچشمه می‌گذرد. او در یادداشت‌های خود اشاراتی به وجود معدن مس سرچشمه می‌کند. در سال ۱۳۲۱ معدن مس سرچشمه به نام موراسبان ثبت می‌شود. در سال ۱۳۴۱ شرکت سهامی صنایع مس کرمان تاسیس می‌شود و به این ترتیب اولین قدم‌های فنی در اکتشاف سرچشمه و عملیات گسترده حفاری آغاز می‌شود. در ۱۳۵۱ شورای اقتصاد وقت، معدن مس سرچشمه را ملی اعلام کرد و در ۱۳۵۵ شرکت سهامی معادن مس سرچشمه به شرکت ملی صنایع مس ایران تغییر نام یافت (شکل (۱-۲)) [۱].



شکل ۱-۲: معدن مس سرچشمه [۱].

۱۲-۱- مجتمع مس سرچشمه

مجتمع مس سرچشمه در ۱۶۰ کیلومتری جنوب غرب کرمان و ۵۰ کیلومتری جنوب رفسنجان قرار دارد. ارتفاع این ناحیه از سطح دریا به طور متوسط ۲۶۰۰ متر و بلندترین نقطه آن ۳۰۰۰ متر است. کانسارهای سرچشمه در قسمت مرکزی سلسله جبار زاگرس قرار گرفته و متشکل از سنگ‌های چین خورده گسله، سنگ‌های رسوبی و مواد آتشفشانی اوایل دوران سوم است. کانسار معدن مس سرچشمه از نوع پروفیری است. این معدن یکی از بزرگترین معادن روباز جهان به شمار می‌رود و ذخیره زمین شناسی آن، بالغ بر ۱۲۲۴ میلیون تن سنگ سولفیدی با عیار متوسط ۶۹٪، درصد برآورد شده است. کل ذخیره ی قابل برداشت در پایان سال ۱۳۸۷ حدود ۶۹۵ میلیون تن بوده است (شکل (۱-۳)) [۲].

^۱ A.F.Stahl



شکل ۱-۳: مجتمع مس سرچشمه [۱].

۱-۱۲-۱. کلیات روش تولید مس در مجتمع مس سرچشمه

روش‌های تولید مس از سنگ معدن در صنعت، شامل دو روش عمده پیرومتالورژی^۱ و هیدرومتالورژی^۲ می‌باشد. روش پیرومتالورژی شامل مراحل استخراج کانسنگ، پرعیار کردن، ذوب و ریخته‌گری آند و در نهایت پالایش الکترولیزی و دستیابی به مس خالص می‌باشد. روش هیدرومتالورژی شامل مراحل استخراج کانسنگ، خردایش/آگلومراسیون^۳، انحلال و پالایش است [۱،۲].

۲-۱۲-۱. تولید مس به روش هیدرومتالورژی

اساس فرآیندهای هیدرومتالورژی، لیچینگ^۴ (استخراج از جامد) می‌باشد. روشی که در حال حاضر در مجتمع مس سرچشمه به کار می‌رود به هیپ لیچینگ معروف است. این روش به گونه‌ای است که ابتدا سنگ معدن (سنگ اکسیدی مس) ابتدا خردایش و آسیاب می‌شود و با توجه به اندازه ذرات در یک محل انباشته گردیده و سپس توسط محلول سولفوریک اسید حل می‌شود. محلول حاوی مس (فاز آبی) از زیر توده خارج شده و به سمت کارخانه استخراج هدایت می‌شود. در این مرحله با امتزاج محلول فوق (فاز آبی) با یک محلول آلی با ترکیبات مشخص (فاز آلی) عملیات استخراج که در واقع باید گفت عملیات پرعیارسازی فاز آبی است صورت می‌گیرد. در بخش بعد عملیات استخراج الکترولیتی و در واقع پالایش صورت می‌پذیرد و طی آن محلول اسیدی حاوی مس وارد یک

1 Pyrometallurgy
2 Hydrometallurgy
3 Agglomeration
4 Leaching

سیستم الکترولیز شده که پس از طی زمان لازم مس از درون محلول روی صفحات کاتد می‌نشیند. در پایان ورقه‌های مس که دارای خلوص ۹۹ درصد می‌باشند را از صفحات مذکور جدا کرده و بسته‌بندی می‌کنند. در حال حاضر سهم این روش از تولیدات جهانی مس حدود ۲۱ درصد می‌باشد (شکل (۱-۴)) [۱،۲].



شکل ۱-۴: هیپ لیچینگ^۱ [۱].

۳-۱۲-۱. تولید مس به روش پیرومتالورژی

در روش حرارتی که از قدمت بیشتری برخوردار است سنگ معدن (کانسنگ‌های سولفیدی) پس از استخراج از معدن جهت خردایش^۲ به سنگ شکن ارسال شده و سپس به منظور دستیابی به دانه‌بندی مناسب آسیاب می‌شود. سپس محصول مرحله آسیاب‌کنی تحت عملیات پرعیارسازی قرار می‌گیرد. پرعیارسازی در کارخانه تغلیظ انجام می‌شود و محصول این کارخانه تحت عنوان کنسانتره^۳ مس به کارخانه ذوب ارسال می‌شود. در کارخانه ذوب، کنسانتره مس به همراه سایر مواد افزودنی تحت فرآیند ذوب قرار گرفته و سپس محصول بدست آمده از کارخانه ذوب مراحل تبدیل و تصفیه حرارتی را طی می‌نماید تا به صورت مس نسبتاً خالص تحت عنوان مس آندی در قالب‌های مربوطه ریخته‌گری می‌شود. محصول کارخانه ذوب با عنوان مس آندی بمنظور افزایش خلوص به پالایشگاه ارسال می‌گردد تا در آنجا در سلول‌های الکترولیز تحت عملیات تصفیه الکتریکی قرار گیرد و نهایتاً ورقه-ی مسی با خلوص ۹۹/۹۹ درصد با نام مس کاتدی حاصل شود (شکل (۱-۵)) [۱،۲].

1 Heap of Leaching
2 Crushing
3 Concentrate



شکل ۱-۵: کارخانه ذوب [۱].

۴-۱۲-۱. کارخانه ذوب مس سرچشمه

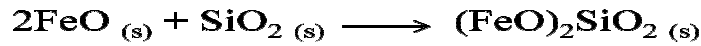
در کارخانه ذوب مس سرچشمه از روش تهیه^۱ مات^۱ استفاده می‌شود. در این روش ابتدا سنگ‌های معدنی مس گوگرددار در کوره های ذوب به مات مس که مجموعه‌ای از سولفید مس (Cu_2S) و سولفید آهن (FeS) است تبدیل می‌شود و سپس توسط یک کانورتر، مس خام از آن بدست می‌آید که بعداً مورد عمل تصفیه قرار می‌گیرد [۳]. واکنش پذیری مس با گوگرد از سایر عناصر موجود در کانی بیشتر بوده و از این رو در محیط گوگرددار به سولفید مس تبدیل می‌شود. هر چند سایر عناصر موجود در کانی مانند مثل نیکل، کبالت، سرب و منگنز نیز می‌توانند بعد از مس به سولفید تبدیل شوند، ولی تشکیل سولفید آهن مقدم تر است و از این رو مات مس را معمولاً سولفید دوگانه مس و آهن می‌نامند. میل ترکیبی مس با اکسیژن کمتر از سایر فلزات و عناصر موجود بوده و از این رو در محیط اکسیژن‌دار پایدار است و به این ترتیب، مس از مات جدا می‌گردد. [۴]. ذوب مات شامل ذوب کانی پرعیار شده‌ای است که در دمای ۱۱۵۰ تا ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد جهت تولید دو فاز جداشدنی شامل سرباره (اکسیدی) و مات غنی از مس (سولفیدی) است [۳]. از آن‌جا که میل ترکیبی آهن با اکسیژن بیشتر از میل ترکیبی مس با اکسیژن است، پس تا وقتی که سولفید آهن (FeS) وجود دارد، سولفید مس (Cu_2S) وارد واکنش نمی‌شود. بنابراین، در ابتدا سولفید آهن وارد واکنش شده و واکنش گرمای شمای (۱-۱) انجام می‌شود.



شمای ۱-۱: تبدیل سولفید آهن به اکسید آهن.

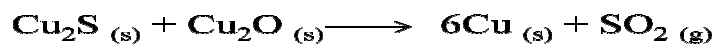
^۱ matte

اکنون اکسید آهن (FeO) باید به گونه‌ای به فاز سرباره انتقال یافته و از فرآیند جدا شود، این کار با اضافه کردن سیلیس به کوره کانورتور و انجام واکنش گرمای شمای (۲-۱) حاصل می‌شود.



شمای ۲-۱: تشکیل فایالیت.

فایالیت^۱ ((FeO)₂SiO₂) همان سرباره است و SiO₂ نیز نقش سرباره‌ساز را دارد. در مرحله دم‌ش سرباره مات به کوره کانورتور اضافه می‌شود و دم‌ش آنقدر ادامه می‌یابد تا تمام حجم کوره پر از سولفید مس (Cu₂S) شود. بعد از این مرحله، دم‌ش هوا در سولفید مس شروع می‌شود، به بیان دیگر بعد از اتمام سولفید آهن، سولفید مس وارد واکنش شده و دو واکنش گرمای شمای (۳-۱) انجام می‌شود.



شمای ۳-۱: تولید دی‌اکسید گوگرد.

این واکنش‌ها، مس بلیستر^۲ یا مس خام یا مس جوش‌دار را تولید می‌کنند. پاتیل‌های مس بلیستر در کوره‌های آند تخلیه می‌شود تا در آنجا مس آندی تولید شود و از آنجا به پالایشگاه رفته تا محصول نهایی یعنی همان مس کاتدی بدست آید [۵].

۱۳-۱- تاثیر صنایع متالورژی مس بر آلودگی محیط زیست

رشد صنعت نتیجه رشد توانایی‌های بشر است و آلودگی محیط زیست در اثر کمبود و نقص در طراحی و انجام فعالیت‌های گوناگون است. صنایع مس بر پایه‌ی استخراج از معدن استوار است. در فرآیند استخراج و برداشت سنگ‌های باطله و معدنی مقادیر زیاد ذرات ریز جامد در محیط زیست رها می‌شود. در طی عملیات فلوتاسیون مواد زاید، کف سازه‌ها، فعال‌کننده‌ها و اجزای باطله آلوده‌کننده‌هایی وارد محیط اطراف می‌شوند. در طی عملیات ذوب، کانه‌های سولفیدی مس نیز گرد و غبار و گاز دی‌اکسید گوگرد (SO₂) تولید می‌شود. بنابراین، فرآیند تولید مس از ابتدا تا انتها به محیط زیست لطمه وارد می‌کند. بدون تردید جدی‌ترین این آلاینده‌ها گاز دی‌اکسید گوگرد (SO₂) است [۶].

دی‌اکسید گوگرد رها شده در هوا طی چند روز یا چند ساعت توسط فرآیندهای کاتالیکی و فتوشیمیایی به تری‌اکسید گوگرد اکسید می‌شود، تری‌اکسید گوگرد میل ترکیبی زیادی با آب دارد و به سادگی در آن حل می‌شود و سولفوریک اسید تولید می‌کند. قطرات سولفوریک اسید با دیگر مولکول‌های آب برخورد کرده و به تدریج بزرگ شده و چیزی شبیه ابر ایجاد می‌شود. سولفوریک اسید با سایر مواد موجود در جو واکنش داده و ترکیبات سولفات می‌سازد و یا اینکه با باران شسته می‌شود و باران اسیدی را ایجاد می‌کند [۷].

¹ Fayalite

² Blister

پژوهش‌های انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد که اگر انسان به مدت ۱۰ دقیقه در معرض هوای محتوی ppm ۶ (۶ قسمت در میلیون) گاز دی‌اکسید گوگرد قرار بگیرد، حدود ۴۰ درصد به مقاومت مجاری تنفسی در مقابل عبور هوا اضافه می‌شود و مجاری تنفسی تنگ شده و تنفس از حالت عادی خارج می‌شود [۶]. غلظت‌های بالای اکسیدهای گوگرد در هوا موجب آسیب‌های قلبی و نیز بروز برونشیت و سرطان ریه خواهد گردید. در گیاهان نیز موجب تغییر رنگ برگ‌ها با ایجاد اختلال در سنتز کلروفیل و کاهش محتوی چربی موجود در غشای بیولوژیکی سیستم غشایی می‌شود. بر نمای ساختمان‌ها و پوشش تجهیزات صنعتی و خانگی اثر گذاشته و آنها را دچار خوردگی می‌نماید [۷].



شکل ۱-۶: تصویر برگ درختان آسیب دیده در مجتمع مس سرچشمه.

با توجه به قوانین بین‌المللی در اعمال فشار برای محدودیت نشر دی‌اکسید گوگرد، واحدهای ذوب باید تغییر رویه داده و اقدام به تولید سولفوریک اسید و در حقیقت جذب دی‌اکسید گوگرد کنند (شکل ۱-۶) [۶].

۱-۱۴- میزان دی‌اکسید گوگرد وارد شده به اتمسفر توسط کوره‌های مجتمع مس سرچشمه

حدود ۲۹ درصد گوگرد بار ورودی در کوره شعله‌ای و ۶۶/۲ درصد آن در کانورتور واحد ذوب به دی-اکسید گوگرد تبدیل شده و به همراه سایر گازها، از دودکش‌های واحد ذوب خارج می‌شود. تجهیزات جمع‌آوری و جذب دی‌اکسید گوگرد تا سال ۱۳۸۸ و زمان راه‌اندازی کارخانه سولفوریک اسید مس سرچشمه وجود نداشته است. بنابراین حدود ۹۵/۲ درصد گوگرد ورودی پس از تبدیل به دی‌اکسید گوگرد از طریق دودکش‌ها در اتمسفر رها شده است.

به عنوان مثال، از زمان بهره‌برداری کارخانه (از سال ۱۳۶۰) تا سال ۱۳۷۴، بدون در نظر گرفتن کنسانتره وارداتی، مقدار ۳۰۳۹۸۵۱ تن کنسانتره تولید و مصرف شده است. با فرض این که کنسانتره مصرفی به طور متوسط حاوی ۳۰ درصد گوگرد باشد، تنها طی ۱۴ سال فعالیت کارخانه، ۹۱۱۹۵۵ تن گوگرد به واحد ذوب وارد شده که

حدود ۹۵/۲ درصد آن یعنی مقدار ۸۶۸۱۸۱ تن در اتمسفر محیط رها شده است. به عبارت دیگر مقدار ۱۷۳۶۳۶۲ تن گاز دی‌اکسید گوگرد طی این مدت، هوای محیط را آلوده کرده است [۷].

در حال حاضر با توجه به این که کوره‌های کارخانه در تمام مدت شبانه‌روز فعالیت می‌کنند، کوره‌های کانورتور و ریورب به ترتیب در هر شبانه‌روز ۵۳۶/۳۴ و ۲۴۲/۴ تن دی‌اکسید گوگرد تولید و وارد اتمسفر می‌نمایند. در ضمن برای عملیات ذوب در کوره شعله‌ای ۹/۷ تن سوخت مازوت در ساعت مصرف می‌شود. مازوت مصرفی حاوی ۲/۴ درصد گوگرد است، بنابراین طی ۲۴ ساعت مقدار گوگرد مصرف شده در احتراق از مازوت ۵/۵۸ تن است که این مقدار معدل ۸/۴ تن دی‌اکسید گوگرد است. بنابراین مجموع گاز دی‌اکسید گوگرد تولید شده در مجتمع مس سرچشمه در شبانه‌روز حدوداً برابر با مقدار زیر است (شکل (۷-۱)) [۷].

$$\text{تن } ۵۳۶/۳۴ + ۲۴۲/۴ + ۸/۴ = ۷۸۷/۴$$



شکل ۷-۱: دودکش‌های کارخانه ذوب مجتمع.

۱-۱۴-۱. میزان دی‌اکسید گوگرد مصرفی در کارخانه سولفوریک اسید مس سرچشمه

روش‌های مختلفی برای جذب دی‌اکسید گوگرد در صنعت وجود دارد که بسته به میزان درصد دی‌اکسید گوگرد موجود در گاز خوراک متفاوت است. اگر میزان آن بالاتر از ۲ درصد باشد می‌توان از تولید سولفوریک اسید، تولید دی‌اکسید گوگرد مایع و تولید گوگرد عنصری نام برد و اگر میزان آن کمتر از ۲ درصد باشد می‌توان از روش‌هایی مانند روش اکسید منیزیم، روش سترات و روش آمونیاک استفاده کرد [۶].

در مجتمع مس سرچشمه با توجه به این که درصد دی‌اکسید گوگرد موجود در دودکش‌های کارخانه‌ی ذوب به طور متوسط ۲/۵ درصد است از روش تولید سولفوریک اسید برای جذب و کاهش مقدار گاز آلاینده‌ی خروجی به هوا استفاده شده است. کارخانه سولفوریک اسید از سال ۱۳۸۸ به بهره‌برداری رسیده و به طور متوسط ۱۵۰ تن سولفوریک اسید در هر ۲۴ ساعت تولید می‌کند. با توجه به محاسبات قبلی درباره میزان گاز خروجی از دودکش‌ها و تناژ تولیدی اسید می‌توان به این نتیجه رسید که این کارخانه در هر شبانه‌روز ۷۳/۵ تن از دی‌اکسید گوگرد تولیدی را جذب کرده و به میزان تقریبی ۱۰ درصد از مقدار کل گاز آلاینده را کاسته است. به این معنا که در حال حاضر حدود ۷۱۴ تن گاز دی‌اکسید گوگرد در شبانه‌روز در اتمسفر محیط رها می‌شود.

۱-۱۵-۱. کارخانه سولفوریک اسید مجتمع مس سرچشمه

به منظور جلوگیری از ورود گاز سمی دی‌اکسید گوگرد و دیگر ناخالصی‌های موجود در گاز خروجی کارخانه ذوب مجتمع مس سرچشمه و همچنین تبدیل گاز دی‌اکسید گوگرد به سولفوریک اسید، کارخانه تولید اسید در کنار کارخانه ذوب این مجتمع احداث شده است. هدف از این پروژه تولید سالیانه ۱۰۰ هزار تن سولفوریک اسید با غلظت ۹۳ درصد است. این ظرفیت به ۳۰۰ هزار تن در سال نیز قابل توسعه است [۵].

گاز خروجی از کارخانه ذوب توسط یک دمنده^۱ وارد کارخانه سولفوریک اسید می‌شود. ابتدا پیش گرم شده و بعد از آن وارد ناحیه‌ی پاک سازی گاز^۲ شده تا ذرات غبار و ناخالصی‌های همراه گاز از آن جدا شوند. در این بخش برج تصفیه کننده^۳ وظیفه جداسازی ذرات را عهده‌دار است. سپس چند مرحله گاز با اسید ضعیف و آب شسته شده و سپس با الکتروفیلترهای مرطوب^۴ تصفیه‌ی کامل گاز انجام می‌شود. گاز از دو برج خشک کن^۵ گذشته و دوباره گرم شده تا با دمای مناسب ۴۳۵ درجه سانتی‌گراد وارد بخش تماس^۶ و در واقع وارد کانورتور کاتالیستی شود. گاز خوراک حاوی دی‌اکسید گوگرد از روی بستر کاتالیستی که پنتااکسید وانادیوم است گذشته و تبدیل به تری-اکسید گوگرد می‌شود. تری‌اکسید گوگرد از کانورتور کاتالیستی خارج و وارد برج جذب می‌شود. در آنجا با آب حاوی سولفوریک اسید واکنش داده و سولفوریک اسید ۹۳ درصد را تولید می‌کند. سولفوریک اسید محصول در مخازن ۵۰۰۰ تنی ذخیره و یا به واحد هیدرومتالورژی برای مصرف فرستاده می‌شود (شکل (۱-۸)) [۵،۸].

^۱ Blower

^۲ Gas Cleaning

^۳ Venturi Scrubber Tower

^۴ Wet Electrostatic Precipitators

^۵ Dryer Tower

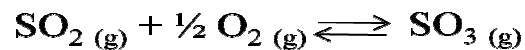
^۶ Contact



شکل (۸-۱): کارخانه سولفوریک اسید مجتمع مس سرچشمه.

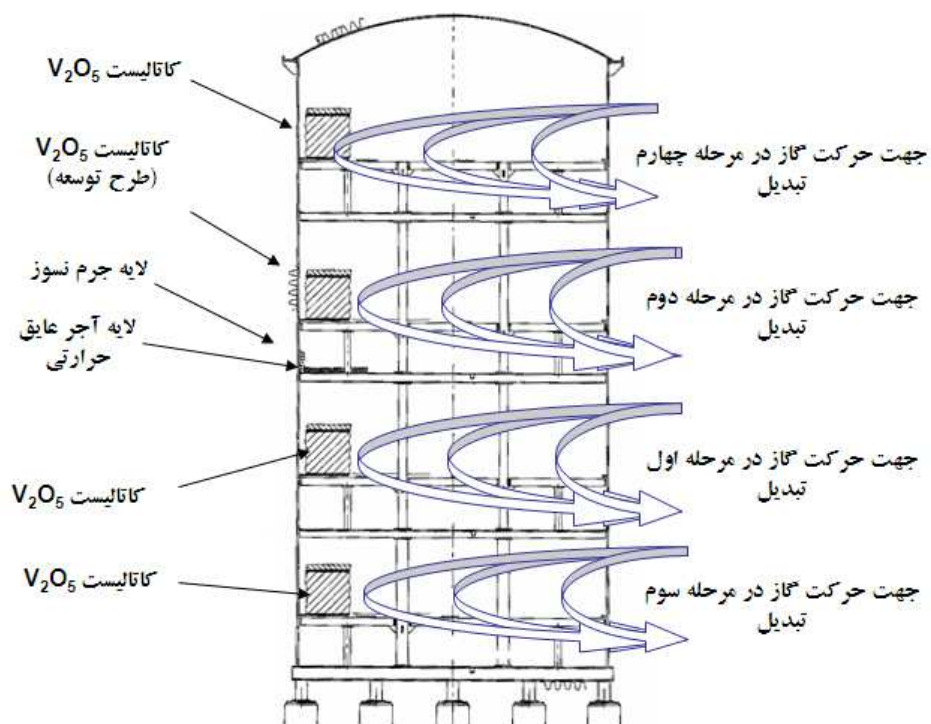
۱-۱۵-۱. کانورتور کاتالیست پنتااکسید وانادیوم

کانورتور کاتالیستی استوانه‌ای است در چهار طبقه که در آن SO_2 موجود در گاز به SO_3 تبدیل می‌گردد. گاز در طبقات اول، دوم و چهارم (مراحل اول، سوم و چهارم تبدیل)، از میان کاتالیست پنتا اکسید وانادیم (V_2O_5) که در بین دو لایه گلوله‌های سرامیکی قرار دارد، عبور کرده که با توجه به دمای مناسب، SO_2 به SO_3 تبدیل می‌شود. لایه زیرین گلوله‌های سرامیکی بر یک سطح مشبک توری شکل قرار گرفته است. عمل تبدیل، گرمازا بوده و در نتیجه دمای گاز افزایش می‌یابد. جهت کنترل دمای گاز از مبدل حرارتی^۱ استفاده می‌شود. در کانورتور کاتالیست سولفوریک اسید واکنش اصلی که رخ می‌دهد در شمای (۴-۱)، شمای (۵-۱) و شکل (۸-۱) آمده است.



شمای ۴-۱: تبدیل دی‌اکسید گوگرد به تری‌اکسید گوگرد.

^۱ Heat Exchanger



شماي ۱-۵: كانورتور سولفوريك اسيد مجتمع مس سرچشمه [۱].



شكل ۱-۸: كانورتور سولفوريك اسيد مجتمع مس سرچشمه [۱].

۱-۱۵-۲. کاتالیست پنتااکسید وانادیوم

در اوایل سال ۱۹۰۰ میلادی رشد سریع صنایع باعث افزایش شدید تقاضا برای سولفوریک اسید گردید. در آن زمان فرآیند اتاق سربی^۱ اصلی‌ترین روش تولید سولفوریک اسید در جهان بود. توجه پژوهشگران برای یافتن روشی موثرتر به سمتی جهت گرفت که نتیجه آن فرآیند تماس^۲ ابداع شد که امروزه اصلی‌ترین روش تبدیل دی-اکسید گوگرد به تری‌اکسید گوگرد و در نتیجه تولید سولفوریک اسید است. پلاتین کاتالیست موثری بود اما عیب-هایی از جمله قیمت بالا و آسیب‌پذیری در برابر آلودگی ناشی از تری‌اکسید آرسنیک (As_2O_3) داشت. در سال ۱۹۰۰ کاتالیست پنتااکسید وانادیوم (V_2O_5) توسط شرکت BASF آلمان تولید و در سال ۱۹۱۵ اولین کارخانه‌ی سولفوریک اسید با استفاده از آن آغاز به کار کرد و این آغاز عصر نوینی در تولید سولفوریک اسید بود [۹،۱۰].

ساختار پایه‌ی کاتالیست از سیلیکا (SiO_2)، پتاسیم سولفات (K_2SO_4) و وانادیوم پنتا اکسید (V_2O_5) است. کاتالیست ساخته شده از این ترکیبات تا وقتی با مواد فعال‌کننده‌ی دیگری ترکیب نشود از کارایی لازم برخوردار نیست [۹]. از جمله فعال‌کننده‌هایی که در ساختار ترکیب اضافه می‌شود اکسید کلسیم (CaO)، اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) و اکسید سدیم (Na_2O) است.

شکل‌های متداول کاتالیست که توسط سازندگان اریه می‌شود عموماً به صورت ستاره‌ای^۳، کپسولی^۴ و استوانه‌ای^۵ است. هدف از طراحی شکل‌های متنوع افزایش سطح تماس بیشتر بین کاتالیست و واکنشگر است (شکل ۱-۹) [۹،۱۰].

فعالیت کاتالیست به مقدار توانایی کاتالیست در تبدیل دی‌اکسید گوگرد به تری‌اکسید گوگرد است که به شکل ظاهری، ساختار خلل و فرج، طریقه مصرف و طبقه‌ی مورد استفاده در کانورتور کاتالیستی بستگی دارد. افت فشار در بسترهای کاتالیستی حدود ۲۰ درصد از افت فشار کل واحد سولفوریک اسید را تشکیل می‌دهد. بستر کاتالیستی شبیه یک فیلتر گرد و غبار پربازده رفتار می‌کند [۹،۱۰]. شکستگی و خرد شدن کاتالیست موجب بسته شدن منافذ بستر و افزایش افت فشار می‌شود. رنگ کاتالیست به دلیل ترکیب شدن پنتااکسید وانادیوم نارنجی رنگ و سولفات سفید رنگ به زرد میل دارد. ضعیف شدن کاتالیست در اثر آلودگی، رسوب‌گیری، شکستگی تحت تنش مکانیکی و هدر رفتن آن تحت اثر تبخیر رخ می‌دهد. اصلی‌ترین آلوده‌کننده‌ها کلریدها، فلئوریدها، آرسنیک تری-اکسید، سلنیم، کربن مونواکسید و غبار هستند [۹،۱۰].



شکل ۱-۹: کاتالیست های ستاره ای، استوانه‌ای و میله‌ای [۱۰].

¹ Lead Chamber

² Contact

³ Star Shaped

⁴ Pellet Shaped

⁵ Ring Shaped

۱-۱۶- کاتالیست و نانوکاتالیست^۱

کاتالیست^۲ گونه‌ای است که سرعت واکنش‌های شیمیایی را افزایش می‌دهد. نانوکاتالیست‌ها با استفاده از نانوذرات این امر را سبب می‌شوند. کاتالیست‌ها به دو دسته همگن^۳ و ناهمگن^۴ تقسیم می‌شوند. کاتالیست همگن یون، مولکول یا اتم است و با واکنشگر همفاز است، در جریان واکنش مصرف و در پایان تولید می‌شود. در واقع در محلول واکنش کاملاً حل می‌شود. فعالیت بالا ناشی از برهمکنش بسیار زیاد، گزینش پذیری و بازده خوب از مزیت‌های کاتالیست همگن است اما جداسازی آن از محصول نهایی دشوار و پرهزینه است که مهم‌ترین نقص آن است. کاتالیست ناهمگن، در محیط واکنش نامحلول و ناهمفاز است. به سادگی و با هزینه‌ی کم از محصول نهایی جدا می‌شود اما بازده پایین‌تر و سطح فعال کمتری نسبت به کاتالیست همگن دارد. نانوکاتالیست‌ها جز کاتالیست‌های ناهمگن هستند که با سطح ویژه‌ی بسیار زیادشان بازدهی کم کاتالیست‌های ناهمگن را جبران می‌کنند، در محیط واکنش نامحلولند و در پایان واکنش به سادگی قابل جداسازی از محصولات هستند و میتوان گفت به گونه‌ای همچون یک حدواسط ویژگی‌های کاتالیست همگن و ناهمگن را دارا هستند [۱۱]. نانوکاتالیست‌ها با روش‌های مختلفی سنتز می‌شوند. از جمله گرم‌آبی^۵ [۱۲-۲۸]، میکروویو^۶ [۲۹-۳۸]، سل-ژل^۷ [۳۹-۴۸] و رسوبی^۸ [۴۹-۶۳] را می‌توان نام برد.

برد.

۱-۱۶-۱. سنتز نانوکاتالیست با روش سل-ژل

در روش سل-ژل یک ترکیب پلیمر شونده که دارای گونه‌ی فلزی از عناصر واسطه است که تحت تاثیر عاملی همچون دما یا pH چگال شده و یک شبکه پلیمری را می‌سازد. در این شرایط محلول تبدیل به ژل می‌شود. ژل خشک شده و سپس در دمای خاصی کلسینه می‌شود تا اکسید فلزی مورد نظر در ابعاد نانو سنتز شود. در بین روش‌های سنتز نانو ذرات روش سل-ژل کاربردی‌تر است زیرا نسبت به سایر روش‌ها از مزیت‌های زیادی برخوردار است [۶۴]. با این روش می‌توان به طور همزمان چند نانوذره در یک ترکیب تولید کرد، به این معنا که با ترکیب کردن مواد اولیه‌ی گوناگون در یک محلول، می‌توان آلیاژهایی از نانو ساختارها را بدست آورد. از جمله مزایای این روش می‌توان از سنتز در دمای آزمایشگاه، استفاده از ابزار ساده و ارزان قیمت، بازده تولید بالا، سنتز چند نانو ساختار همزمان و در یک واکنش، سنتز انواع ترکیب‌های اکسیدی، سنتز بر روی بسترهای مختلف اکسیدی و قابلیت صنعتی شدن را نام برد [۶۴، ۶۵].

¹ Nanocatalyst

² Catalyst

³ Homogeneous

⁴ Heterogeneous

⁵ Hydrothermal

⁶ Microwave

⁷ Sol Gel

⁸ Precipitation