

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و  
نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه  
متعلق به دانشگاه رازی است.





دانشگاه رازی

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی  
گرایش پیشرفته

عنوان پایان نامه:

**تبدیل فتوکاتالیستی گازهای گلخانه‌ای دی‌اکسید کربن به محصولات با ارزش  
بوسیله کاتالیست نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم/اکسید مس**

استاد راهنما:

دکتر فرشاد رحیم‌پور

دکتر شهرام شریف‌نیا

نگارش:

مسعود تاج‌مهر

آبان ماه ۱۳۹۰

## تقدیر و سپاس

با ستایش بیکران از ایزد منان، از پدر و مادر گرامیم، این یگانه گوهرهای بی همتای عشق و ایثار، که آفتاب پر فروغ وجودشان روشنگر راه زندگییم بوده است و محبتشان را در قلب هیچ واژه ای نمی توانم جای دهم، تقدیر و تشکر می نمایم و این پایان نامه را به آنان تقدیم می کنم.

از زحمات اساتید ارجمندم جناب آقای دکتر **فرشاد رحیم پور** و آقای دکتر **شهرام شریفنیا** که در مدت انجام این پژوهش همواره از حمایتها و راهنماییهای بیدریغ و راهگشای ایشان بهره مند بوده ام، صمیمانه متشکرم. ادب و تواضع ایشان همواره به عنوان یک الگو در زندگی من خواهد بود.

و از اساتید محترم جناب آقای دکتر **جواد صاین** استاد محترم شیمی دانشگاه همدان و جناب آقای دکتر **غلامرضا مرادی** دانشیار دانشگاه رازی که داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند سپاسگزارم.



**Razi University**  
**Faculty of Engineering**  
**Department of Chemical Engineering**

**M.Sc. Thesis**

**Title of the Thesis:**

**Photocatalytic reduction gasses (CO<sub>γ</sub>) to high vaue product over  
CuO/TiO<sub>γ</sub>**

**Supervisors:**

**Dr.Farshad Rahim pour**  
**Dr. Shahram Sharifnia**

**By:**

**Masoud Tajmehr**

**Novomber ۲۰۱۱**

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
<b>فصل اول: گازها و اثر گلخانه‌ای</b> .....	۱
۱-۱- مقدمه.....	۲
۱-۲- اثر گلخانه‌ای.....	۳
۱-۲-۱- فواید اثر گلخانه‌ای.....	۳
۱-۲-۲- مکانیزم اثر گلخانه‌ای.....	۳
۱-۲-۳- عوامل ایجاد اثر گلخانه‌ای.....	۴
۱-۳- خواص گازهای گلخانه‌ای و منابع آن‌ها.....	۶
۱-۴- گرم شدن جهانی زمین.....	۱۰
۱-۵- تأثیرات گرم شدن زمین.....	۱۰
۱-۵-۱- تغییر رژیم آب و هوایی.....	۱۰
۱-۵-۲- ذوب شدن یخ‌ها.....	۱۱
۱-۵-۳- بالا آمدن سطح آب دریاها.....	۱۲
۱-۵-۴- کاهش سلامت عمومی.....	۱۲
۱-۵-۵- اثرات مخرب بر اکوسیستم‌های طبیعی.....	۱۳
۱-۵-۶- تغییرات در نحوه بارش باران و وزش بادهای.....	۱۳
۱-۶- انرژی‌های پاک.....	۱۳
۱-۶-۱- انرژی آب.....	۱۳
۱-۶-۲- انرژی باد.....	۱۴
۱-۶-۳- انرژی خورشیدی.....	۱۴
۱-۶-۴- انرژی هسته‌ای.....	۱۴
<b>فصل دوم: فتوکاتالیست‌ها و واکنش‌های فتوکاتالیستی</b> .....	۱۵
۱-۲- مقدمه.....	۱۶
۱-۲-۲- نور و مفاهیم اولیه آن.....	۱۶
۱-۲-۲-۱- اشعه ماورای بنفش (UV).....	۱۷
۱-۲-۲-۲- رابطه ساختمان شیمیایی و طیف جذب نور.....	۱۸
۱-۲-۳- عملکرد فتوکاتالیستی نور ماورای بنفش.....	۱۹
۱-۳-۲- نیمه هادی‌ها.....	۱۹
۱-۳-۲-۲- چاهک‌های الکترون.....	۲۱
۱-۴-۲- مکانیزم واکنش‌های فتوکاتالیستی.....	۲۲
۱-۵-۲- کاربردهای واکنش فتوکاتالیستی.....	۲۶
۱-۶-۲- مزایای فرایندهای فتوکاتالیستی.....	۲۶
۱-۷-۲- خواص یک فتوکاتالیست مناسب.....	۲۷

۲۷	۱-۷-۲- فتوکاتالیست‌های بررسی شده.....
۲۸	۲-۷-۲- دی اکسید تیتانیوم.....
۳۰	<b>فصل سوم: مروری بر کارهای انجام شده در زمینه کاهش فتوکاتالیستی CO<sub>۲</sub>.....</b>
۳۱	۱-۳- مقدمه.....
۳۱	۲-۳- نگهداری و تبدیل CO <sub>۲</sub> به محصولات مفیدتر.....
۳۲	۳-۳- فتوسنتز.....
۳۳	۴-۳- تبدیل فتوکاتالیستی CO <sub>۲</sub> .....
۳۳	۱-۴-۳- خلاصه پیشینه کارهای انجام شده.....
۳۶	۲-۴-۳- جذب سطحی CO <sub>۲</sub> و CO.....
۳۷	۳-۴-۳- مکانیزم کاهش فتوکاتالیستی CO <sub>۲</sub> بر روی TiO <sub>۲</sub> .....
۴۰	۵-۳- بررسی اثر داپ کردن.....
۴۳	<b>فصل چهارم: طراحی آزمایشات.....</b>
۴۴	۱-۴- مقدمه.....
۴۴	۲-۴- طراحی آزمایشات و روش پاسخ سطوح.....
۴۶	۳-۴- مدل‌های تجربی.....
۴۷	۴-۴- قدرت پیش‌گویی مدل.....
۴۸	۵-۴- آنالیز مدل با استفاده از جدول ANOVA.....
۵۱	۶-۴- بدست آوردن نقطه بهینه متغیرها.....
۵۴	<b>فصل پنجم: آزمایش‌ها و مواد شیمیایی بکاررفته.....</b>
۵۵	۱-۵- مقدمه.....
۵۶	۲-۵- مواد شیمیایی بکار رفته.....
۵۶	۳-۵- ساخت کاتالیست.....
۵۷	۴-۵- تعیین مشخصات فتوکاتالیست.....
۵۷	۱-۴-۵- میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM).....
۵۷	۲-۴-۵- پراش سنجی اشعه X (XRD).....
۵۹	۳-۴-۵- طیف سنجی جذب تابش تابش ماورای بنفش- مرئی (UV-vis).....
۵۹	۴-۴-۵- آنالیز (EDX).....
۶۰	۵-۴-۵- آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR).....
۶۰	۵-۵- لوازم و دستگاهها.....
۶۲	۶-۵- روش آزمایش.....
۶۳	۷-۵- طراحی آزمایش‌ها.....
۶۵	<b>فصل ششم: نتایج و بحث.....</b>
۶۶	۱-۶- مقدمه.....
۶۷	۲-۶- نتایج آنالیز XRD.....
۶۸	۳-۶- ریخت شناسی سطوح (SEM).....
۷۰	۴-۶- نتایج آنالیز EDX.....



۷۳	.....UV-vis آنالیز طیف سنجی
۷۵	.....(FT-IR) آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه
۷۵	.....۱-۶-۶ آنالیز محصولات واکنش
۸۰	.....۷-۶ بررسی نتایج حاصل از تبدیل CO <sub>2</sub> با آب با استفاده از CuO-TiO <sub>2</sub>
۸۰	.....۱-۷-۶ شرح آنالیز رگرسیون
۸۳	.....۲-۷-۶ گرافها
۸۵	.....۳-۷-۶ تحلیل نمودارهای پاسخ سطحی تبدیل CO <sub>2</sub>
۹۲	.....۴-۷-۶ تعیین نقاط بهینه
۹۴	..... فصل هفتم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۹۵	.....۱-۷ نتیجه گیری
۹۶	.....۲-۷ پیشنهادات
۹۸	..... مراجع

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) - نمای شماتیک از مکانیزم اثر گلخانه ای.....	۴
شکل (۲-۱) - نمودار دایره ای انتشار سالیانه گازهای گلخانه ای در جهان.....	۸
شکل (۳-۱) - نمودار غلظت گازهای گلخانه ای در طول هزار سال اخیر.....	۹
شکل (۴-۱) - افزایش دمای زمین در طی سالهای ۱۸۸۰ تا ۲۰۰۰ میلادی.....	۱۰
شکل (۱-۲) - گستره طیف‌های الکترومغناطیس.....	۱۷
شکل (۲-۲) - تشکیل زوج الکترون / حفره در ترازهای الکترونی یک نیمه هادی در اثر برخورد فوتون با انرژی مناسب.....	۲۰
شکل (۳-۲) - چاهک‌های الکترونی در سطح و توده فتوکاتالیست.....	۲۲
شکل (۴-۲) - شمای کلی از مکانیزم فتوکاتالیستی.....	۲۵
شکل (۵-۲) - شبکه واحد تیتانیوم اکسید: (الف) نوع آناتاز ، (ب) نوع روتایل.....	۲۹
شکل (۱-۳) - منابع انتشار CO <sub>2</sub> ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی.....	۳۲
شکل (۲-۳) - مراحل ابتدایی در مکانیزم فتوکاتالیستی کاهش CO <sub>2</sub> در روی TiO <sub>2</sub> .....	۳۹
شکل (۱-۴) - تابعیت $\gamma$ از دو فاکتور $X_1, X_2$ .....	۴۵
شکل (۲-۴) - شکل مینیمم‌دار پاسخ سطحی ( سمت چپ) و contour plot مربوطه (سمت راست).....	۵۲
شکل (۳-۴) - شکل ماکزیمم‌دار پاسخ سطحی ( سمت چپ) و contour plot مربوطه (سمت راست).....	۵۲
شکل (۴-۴) - شکل صعودی پاسخ سطحی ( سمت چپ) و contour plot مربوطه (سمت راست).....	۵۲
شکل (۱-۵) - پهنای پیک در نصف ارتفاع آن.....	۵۸
شکل (۲-۵) - نمای شماتیک set-up آزمایشگاهی مورد استفاده.....	۶۱
شکل (۳-۵) - مش استیل ۱۲۰ ، سمت راست : بدون پوشش TiO <sub>2</sub> ، سمت چپ : با پوشش TiO <sub>2</sub> .....	۶۱
شکل (۴-۵) - رآکتور فتوکاتالیستی، موقعیت لامپ UV و نحوه قرارگیری مش در داخل رآکتور.....	۶۲
شکل (۵-۵) - نمای کلی set-up آزمایشگاهی مربوطه به همراه اتصالات و دستگاه GC.....	۶۲
شکل (۱-۶) - نمودارهای حاصل از XRD ( بالا : نمونه داپ شده و پایین : نمونه مرجع ).....	۶۷
شکل (۲-۶) - تصویر SEM از توری قبل و بعد از نشاندن TiO <sub>2</sub> .....	۶۷
شکل (۳-۶) - تصاویر SEM با سمت راست بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر، سمت چپ بزرگنمایی ۲۰۰ الف) -CuO-۱٪.....	۶۹
شکل (۵-۶) - تصویر SEM با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر، ۳٪ CuO-TiO <sub>2</sub> .....	۷۰
شکل (۶-۶) - تصویر SEM با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر، ۳٪ CuO-TiO <sub>2</sub> .....	۷۰
شکل (۷-۶) - آنالیز EDX برای ۱٪ CuO-TiO <sub>2</sub> .....	۷۱
شکل (۸-۶) - آنالیز EDX برای ۳٪ CuO-TiO <sub>2</sub> .....	۷۲
شکل (۹-۶) - آنالیز EDX برای ۵٪ CuO-TiO <sub>2</sub> .....	۷۳
شکل (۱۰-۶) - نمودار طیف سنجی UV-vis برای نمونه های داپ شده و مرجع.....	۷۴

- شکل (۶-۱۱) - آنالیز FT-IR در تبدیل فتوکاتالیستی CO<sub>۲</sub> با آب (mol H<sub>۲</sub>O / mol CO<sub>۲</sub> = ۵) ، T=۳۲۳K ،  
 ۷۵..... (۴۸۵ CO<sub>۲</sub> = μmol) در زمان های ۰/۵، ۲ ساعت، ۴ ساعت.....
- شکل (۶-۱۲) - طیف FT-IR حاصل از کاهش نوری CO<sub>۲</sub> در حضور آب با استفاده از CuO-TiO<sub>۲</sub> کت شده روی  
 توری تحت تابش نور UV محدوده بین (۲۸۰۰-۳۰۰۰ cm<sup>-۱</sup>)..... ۷۶.....
- شکل (۶-۱۳) - طیف FT-IR حاصل از کاهش نوری CO<sub>۲</sub> در حضور آب با استفاده از CuO-TiO<sub>۲</sub> کت شده روی  
 توری تحت تابش نور UV محدوده بین (۱۲۰۰-۱۰۰۰ cm<sup>-۱</sup>)..... ۷۷.....
- شکل (۶-۱۴) - طیف FT-IR حاصل از کاهش نوری CO<sub>۲</sub> در حضور آب با استفاده از CuO-TiO<sub>۲</sub> کت شده روی  
 توری تحت تابش نور UV محدوده بین (۱۶۰۰-۱۲۰۰ cm<sup>-۱</sup>)..... ۷۷.....
- شکل (۶-۱۵) - طیف FT-IR حاصل از کاهش نوری CO<sub>۲</sub> در حضور آب با استفاده از CuO-TiO<sub>۲</sub> کت شده روی  
 توری تحت تابش نور UV محدوده بین (۱۶۰۰-۱۸۰۰ cm<sup>-۱</sup>)..... ۷۸.....
- شکل (۶-۱۶) - نمودار مقادیر آزمایشی و پیش‌گویی شده توسط مدل..... ۸۳.....
- شکل (۶-۱۷) - نمودار توزیع نرمال..... ۸۴.....
- شکل (۶-۱۸) - نمودار Histogram..... ۸۴.....
- شکل (۶-۱۹) - نمودار پاسخ سطحی شدت لامپ و فشار در CuO-TiO<sub>۲</sub> ۱٪..... ۸۵.....
- شکل (۶-۲۰) - نمودار counter plot، تاثیر شدت لامپ و فشار در CuO-TiO<sub>۲</sub> ۱٪..... ۸۶.....
- شکل (۶-۲۱) - نمودار پاسخ سطحی شدت لامپ و فشار در CuO-TiO<sub>۲</sub> ۳٪..... ۸۶.....
- شکل (۶-۲۲) - نمودار counter plot، تاثیر شدت لامپ و فشار در CuO-TiO<sub>۲</sub> ۳٪..... ۸۶.....
- شکل (۶-۲۳) - نمودار پاسخ سطحی شدت لامپ و فشار در CuO-TiO<sub>۲</sub> ۵٪..... ۸۷.....
- شکل (۶-۲۴) - نمودار counter plot، تاثیر شدت لامپ و فشار در CuO-TiO<sub>۲</sub> ۵٪..... ۸۷.....
- شکل (۶-۲۵) - نمودار پاسخ سطحی شدت لامپ و غلظت مس در فشار ۳۰ psi..... ۸۸.....
- شکل (۶-۲۶) - نمودار counter plot، شدت لامپ و غلظت مس در فشار ۳۰ psi..... ۸۸.....
- شکل (۶-۲۷) - نمودار پاسخ سطحی شدت لامپ و غلظت مس در فشار ۶۰ psi..... ۸۹.....
- شکل (۶-۲۸) - نمودار counter plot، شدت لامپ و غلظت مس در فشار ۶۰ psi..... ۸۹.....
- شکل (۶-۲۹) - نمودار پاسخ سطحی شدت لامپ و غلظت مس در فشار ۹۰ psi..... ۸۹.....
- شکل (۶-۳۰) - نمودار counter plot، شدت لامپ و غلظت مس در فشار ۹۰ psi..... ۹۰.....
- شکل (۶-۳۱) - نمودار پاسخ سطحی فشار و غلظت مس در شدت لامپ ۸۰ W..... ۹۰.....
- شکل (۶-۳۲) - نمودار counter plot، فشار و غلظت مس در شدت لامپ ۸۰ W..... ۹۱.....
- شکل (۶-۳۳) - نمودار پاسخ سطحی فشار و غلظت مس در شدت لامپ ۱۲۵ W..... ۹۱.....
- شکل (۶-۳۴) - نمودار counter plot، فشار و غلظت مس در شدت لامپ ۱۲۵ W..... ۹۱.....
- شکل (۶-۳۵) - نمودار پاسخ سطحی فشار و غلظت مس در شدت لامپ ۲۵۰ W..... ۹۲.....
- شکل (۶-۳۶) - نمودار counter plot، غلظت مس و فشار در شدت لامپ ۲۵۰ W..... ۹۲.....

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱) - گازهای اصلی گلخانه ای.....	۵
جدول (۲-۱) - کشورهای اصلی تولید کننده گازهای گلخانه ای و سهم آنها از کل انتشار جهانی.....	۹
جدول (۱-۳) - خلاصه ای از مقالات چاپ شده در مورد حذف فتوکاتالیستی CO <sub>۲</sub> در روی TiO <sub>۲</sub> .....	۳۴
جدول (۱-۴) - جدول تحلیل ANOVA .....	۴۹
جدول (۱-۵) - محدوده فاکتورهای مورد مطالعه و سطوح آن‌ها.....	۶۳
جدول (۲-۵) - آزمایشات انجام شده توسط نرم افزار MODDE با استفاده از روش D-OPTIMAL QUADRATIC.....	۶۴
جدول (۱-۶) - درصد فاز آاناتاز و اندازه متوسط بلور برای هر نمونه.....	۶۷
جدول (۲-۶) - آنالیز EDX تجزیه عناصر موجود برای ۱% CuO-TiO <sub>۲</sub> .....	۷۱
جدول (۳-۶) - آنالیز EDX تجزیه عناصر موجود برای ۳% CuO-TiO <sub>۲</sub> .....	۷۲
جدول (۴-۶) - آنالیز EDX تجزیه عناصر موجود برای ۵% CuO-TiO <sub>۲</sub> .....	۷۳
جدول (۵-۶) - جدول مربوط به طیف‌های مشاهده شده در نتیجه کاهش فتوکاتالیستی CO <sub>۲</sub> با آب.....	۷۹
جدول (۶-۶) - مقادیر ضریب رگرسیون و احتمال مربوطه.....	۸۱
جدول (۷-۶) - جدول تحلیل ANOVA، محاسبه شده توسط نرم افزار MODDE.....	۸۲
جدول (۸-۶) - نقاط بهینه با استفاده از نرم افزار MODDE.....	۹۳



## ۱ - مقدمه

بر اساس گزارش سازمان بین دولتی مطالعات آب و هوا (IPCC) در سال ۲۰۰۵، دلیل عمده‌ی گرم شدن کره‌ی زمین طی پنجاه سال اخیر، ناشی از فعالیت‌های انسانی بوده است. انتظار می‌رود فعالیت‌های انسانی در نهایت منجر به تغییر ترکیب شیمیایی اتمسفر زمین در خلال قرن حاضر شود. گازهای گلخانه‌ای (GHGs) مانند  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CH}_4$ ،  $\text{N}_2\text{O}$ ، HFCs، PFCs و  $\text{SF}_6$  عوامل اصلی گرم شدن کره زمین به شمار می‌آیند. از میان گازهای گلخانه‌ای که عمدتاً محصول فعالیت‌های انسانی هستند، بیشترین سهم متعلق به  $\text{CO}_2$  و منبع اصلی تولید آن احتراق سوخت‌های فسیلی است [۱]. مقدار جهانی دی‌اکسید کربن هر روز در حال افزایش است. این مسأله، بحران گرم شدن زمین را تشدید می‌کند. پیمان کیوتو<sup>۱</sup> که در سال ۱۹۹۷ امضا شد، کشورهای متعهد را ملزم به کنترل و کاهش نشر گازهای گلخانه‌ای اعم از  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2\text{O}$  کرده است. گازهای  $\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2\text{O}$  به ترتیب ۷٪ و ۹٪ از پتانسیل گرمایش جهانی (GWP)<sup>۲</sup> را به خود اختصاص داده‌اند (با معیار قرار دادن مقدار معادل انتشار  $\text{CO}_2$  از فاکتور GWP برای یک دوره زمانی صد ساله استفاده می‌شود) [۲].

عوامل بسیاری در تعیین رژیم آب و هوایی دخالت دارند که بسیاری از آنها هنوز ناشناخته مانده‌اند. شواهد مشاهده شده در طی هزار سال اخیر مابین تغییرات دمای کره‌ی زمین و غلظت گازهای گلخانه‌ای در اتمسفر، نشان‌دهنده‌ی یک ارتباط مستقیم بین این دو می‌باشد. مدل‌های به دست آمده راجع به تغییرات رژیم آب و هوایی مدعی افزایش دمایی در حدود  $1-6^\circ\text{C}$  برای کره زمین است. افزایش دما ممکن است به شکل بالا آمدن سطح آب دریاها جلوه کند. داده‌های جمع آوری شده از سراسر جهان افزایش عمیق حدود  $0.9-1.0$  متر را نشان می‌دهد.

---

<sup>۱</sup> Kyoto Protocol  
<sup>۲</sup> Global Warming Potential

این پدیده تنها یکی از پیامدهای گرم شدن کره‌ی زمین است. از دیگر نتایج مخرب گرم شدن زمین می‌توان به افزایش شیوع سرطان پوست، گرم‌زدگی و بیماری‌های قلبی-عروقی و مرگ و میر ناشی از آن‌ها، فراهم شدن بستر مناسب برای رشد و تکثیر ویروس‌ها، باکتری‌ها و بیماری‌های خطرناک عفونی و مسری، تغییرات گسترده‌ی آب و هوایی در سرتاسر جهان، به هم خوردن نظم بارشی و عدم یکنواختی بارش برف و باران و افزایش احتمال و شدت وقوع بلایای طبیعی نظیر سیل، طوفان و خشکسالی اشاره کرد.

## ۱-۲- اثر گلخانه‌ای

اثر گلخانه‌ای، گرم شدن کره‌ی زمین بر اثر حضور گازهای گلخانه‌ای در جو زمین است. این نام‌گذاری به دلیل شباهت عملکرد این گازها با عملکرد یک گلخانه معمولی می‌باشد. امواج خورشیدی با طول موج کوتاه‌تر از لایه‌های جو عبور کرده سپس توسط سطح زمین جذب شده، آن را گرم می‌کنند. مقداری از این انرژی جذب شده، با طول موج مادون قرمز مجدداً به داخل جو بازتابش می‌شوند. درصد کمی از این امواج که طول بلندی دارند می‌توانند به کلی از جو خارج شوند. قسمت اعظمی از آن‌ها در میان لایه‌های گازهای گلخانه‌ای گیر می‌افتند. گازهای گلخانه‌ای به صورت گزینشی، مقداری از این انرژی را به صورت مادون قرمز بازتاب کرده، درصدی را حبس نموده و به بقیه اجازه می‌دهند تا به فضا برگردند. بخش بازتاب شده، زمین و پیرامون آن را گرم می‌کند. این فرآیند به صورت طبیعی اتفاق می‌افتد و دمای زمین را در حدود  $59^{\circ}\text{F}$  گرم‌تر نگه می‌دارد. البته وجود اثر گلخانه‌ای طبیعی، برای ادامه حیات جانداران بر روی زمین، ضروری است.

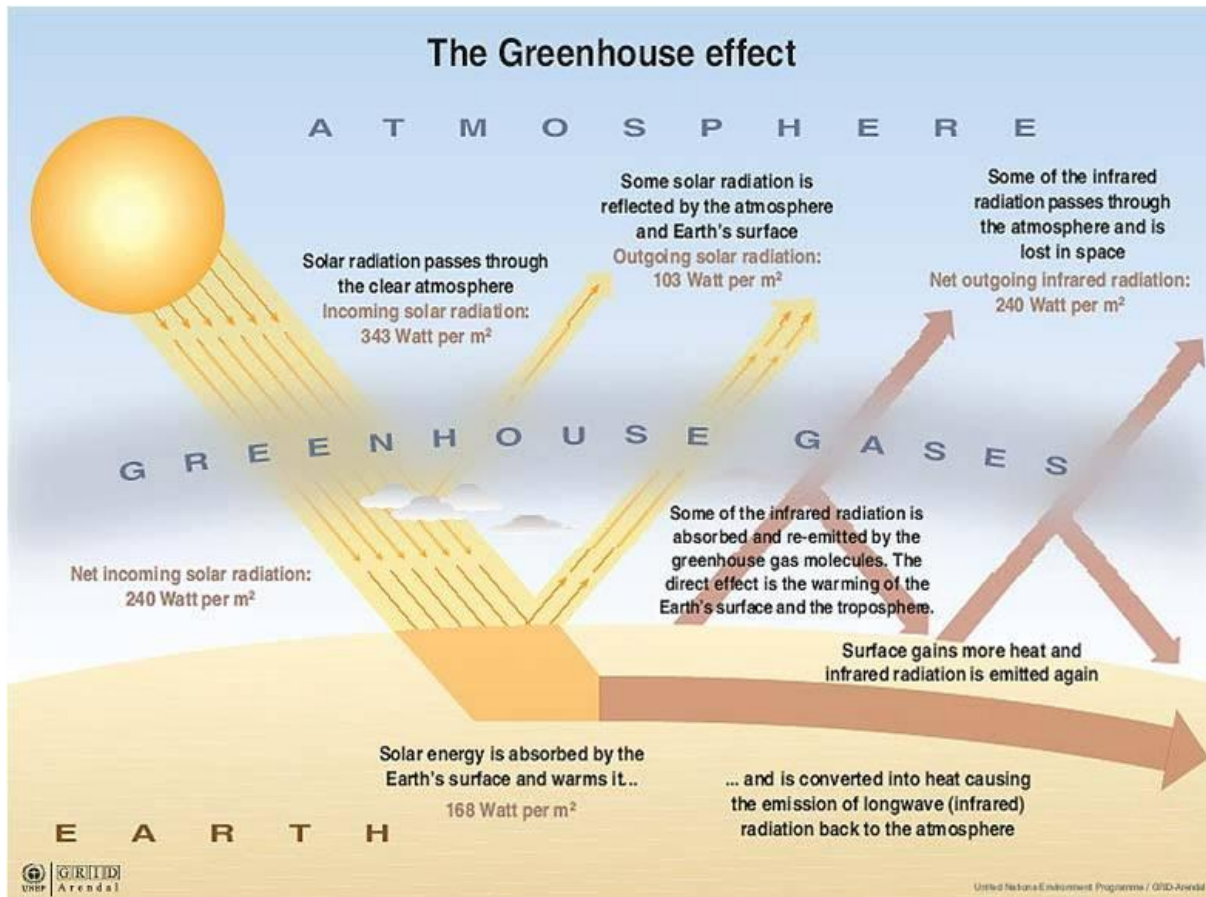
## ۱-۲-۱- فواید اثر گلخانه‌ای

- ۱- پدید آمدن چرخه‌ی آب، تشکیل ابرها و بارش باران و حیات بر روی زمین به این منابع بستگی دارد.
- ۲- اتمسفر گرم به رشد گیاهان و جنگل‌ها کمک می‌کند و فراهم آورنده منابع غذا و مسکن برای جانداران است.
- ۳- این اثر، تجزیه‌ی زیستی گیاهان و جانوران مرده را تسریع می‌کند.

## ۱-۲-۲- مکانیزم اثر گلخانه‌ای

سطح جو کره‌ی زمین بطور عمده توسط نور خورشید گرم می‌شود. بیشترین گستره‌ی نور خورشید که به زمین می‌رسد در محدوده‌ی نور مرئی قرار دارد. از کل نورورودی خورشید از تمام طول موج‌ها حدود ۵۰٪ به سطح زمین می‌رسد، ۲۰٪ اشعه‌ی فرابنفش و مادون قرمز به وسیله گازهای اوزن و  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  و قطره‌های آب در هوا جذب می‌شود و ۳۰٪ دیگر بوسیله برف و یخ و آب و بدون آن که جذب شود منعکس شده و به فضا برمی‌گردد. زمین مانند هر جسم گرم دیگر، انرژی منتشر می‌کند. انرژی منتشر شده از زمین،

نور مادون قرمز است که در گستره ۴ تا ۵۰ میکرومتر قرار دارد. این ناحیه زیر قرمز گرمایی نام دارد. بعضی از گازها در هوا می‌توانند اشعه مادون قرمز، با طول موج‌های خاصی را جذب کنند. بنابراین تمام مادون قرمز منتشر شده از سطح و جو زمین مستقیماً به فضا باز نمی‌گردد و در فاصله کوتاهی پس از جذب آن بوسیله مولکول‌های معلق در هوا، مانند  $\text{CO}_2$ ، به صورت نامنظم منتشر و مجدداً به سطح زمین هدایت و از نو جذب شده و باعث گرم شدن بیشتر سطح زمین و هوا می‌شود. پدیده‌ی هدایت مجدد IR گرمایی به سطح زمین، اثر گلخانه‌ای نامیده می‌شود. در شکل (۱-۱) تصویری از این مکانیزم آورده شده است.



Sources: Okanagan University College, University of Oxford, EPA, IPCC.

شکل (۱-۱) - نمای شماتیک از مکانیزم اثر گلخانه‌ای [۳].

### ۱-۲-۳- عوامل ایجاد اثر گلخانه‌ای

گازهای گلخانه‌ای گازهایی هستند که در اتمسفر وجود دارند و امواج الکترومغناطیسی در محدوده مادون قرمز را جذب و بازتاب می‌کنند. در منظومه شمسی ما اتمسفر، سیاره‌های زهره و مریخ هم حاوی گازهایی هستند که این اثر را ایجاد می‌کنند. درصد بالایی از گازهای گلخانه‌ای، گازهایی هستند که به طور طبیعی وجود دارند مانند دی‌اکسید کربن ( $\text{CO}_2$ )، متان ( $\text{CH}_4$ ) و بخار آب ( $\text{H}_2\text{O}$ ). درصد کمی نیز گازهای سنتزی هستند که محصول واکنش‌های شیمیایی هستند نظیر هیدروفلوئوروکربن‌ها (HFCs)، کلروفلوئوروکربن



ها (CFCs) و پرفلوئوروکربن‌ها (PFCs) مثل هگزاfluئوروگوگرد (SF<sub>6</sub>). جدول (۱-۱) فهرستی از گازهای اصلی گلخانه‌ای، غلظت آن‌ها، طول عمر در اتمسفر، منابع تولیدکننده و پتانسیل گرمایش جهانی (GWP) آن‌ها در دو دوره قبل از انقلاب صنعتی و در سال ۱۹۹۴ نشان می‌دهد.

CO<sub>2</sub> به دلیل بیشترین غلظت در جو، مهم‌ترین گاز گلخانه‌ای است. امروزه مقدار غلظت CO<sub>2</sub> در اتمسفر بالغ بر ۳۸۰ ppm است، که عمدتاً ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی در بخش‌های تولید انرژی و حمل و نقل است.

جدول (۱-۱) - گازهای اصلی گلخانه‌ای [۳]

Green house gases	Chemical formule	Pre-industrial concentration	Concentration in ۱۹۹۴	Atmospheric lifetime (years)	Anthropogenic source	Global Warming potential (GWP)
Carbon-dioxide	CO <sub>2</sub>	۲۷۸۰۰۰ ppbv	۳۵۸۰۰۰ ppbv	variable	Fossil fuel combustion land use conversion cement production	۱
Methane	CH <sub>4</sub>	۷۰۰ ppbv	۱۷۲۱ ppbv	۱۲۲+/-۳	Fossil fuel Rice paddle Waste drums Livestock	۲۱
Nitrous oxide	N <sub>2</sub> O	۲۷۵ ppbv	۳۱۱ ppbv	۱۲۰	Fertilizer industrial processes combustion	۳۱۰
CFC-۱۲	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	۰	۰/۵۰۳ ppbv	۱۰۲	Liquid coolants Foams	۶۲۰۰-۷۱۰۰
HCFC-۲۲	CHClF <sub>2</sub>	۰	۰/۱۰۵ ppbv	۱۲,۱	Liquid coolants	۱۳۰۰-۱۴۰۰
Perflourmethane	CF <sub>4</sub>	۰	۰/۰۷۰ ppbv	۵۰۰۰۰	Production of aluminum	۶۵۰۰
Sulphur hexa-fluoride	SF <sub>6</sub>	۰	۰/۰۳۲ ppbv	۳۲۰۰	Dielectric fluids	۲۳۹۰۰

برخی از گازهای گلخانه‌ای در این فهرست ذکر نشده‌اند. به عنوان مثال تری فلوروئورو نیتروژن گازی است که مقدار آن در جو بسیار ناچیز است ولی GWP بالایی دارد. GWP به دو عامل نوع مولکول و طول عمر آن در جو بستگی دارد. GWP برای هر گاز نسبت به مقدار جرم معادل از CO<sub>2</sub> و برای یک دوره زمانی مشخص اندازه گیری می‌شود. بخار آب نقش اصلی را در گرمایش زمین ایفا می‌کند (۷۰-۳۶٪ اثر گلخانه‌ای ناشی از حضور بخار آب در اتمسفر است). دی‌اکسید کربن با ۲۶-۹٪، متان با ۹-۴٪ و ازن با ۷-۳٪ در رده های بعدی قرار می‌گیرند. گازهای اصلی تشکیل دهنده جو زمین یعنی نیتروژن (N<sub>2</sub>)، اکسیژن (O<sub>2</sub>) و آرگون (Ar) جزو گازهای گلخانه‌ای محسوب نمی‌شوند. این مسأله به این علت است که مولکول‌های دو اتمی با دو اتم هم جنس نظیر دو گاز اول و تک اتمی مانند آرگون در هنگام نوسان کردن دچار تغییر در ممان دو قطبی نمی‌شوند. بنابراین تابش امواج مادون قرمز، تأثیری بر مشخصات مولکولی آن‌ها نمی‌گذارد. علاوه بر این، مولکول‌های دو اتمی با دو اتم متفاوت نظیر مونوکسید کربن (CO) و کلرید هیدروژن (HCl) با اینکه امواج مادون قرمز را جذب می‌کنند، اما به دلیل واکنش پذیری و حلالیت، طول عمر کوتاهی دارند. به همین دلیل، این گازها هم اثر قابل توجهی بر اثر گلخانه‌ای ندارند.

### ۱-۳- خواص گازهای گلخانه‌ای و منابع آن‌ها

۱- دی‌اکسید کربن (CO<sub>2</sub>): اصلی‌ترین گاز گلخانه‌ای است که توسط بشر تولید می‌شود. این گاز حاصل بسیاری از فعالیت‌های انسان و دیگر موجودات است و روزانه به مقدار زیادی تولید می‌شود. یک نیروگاه ۱۰۰۰ مگاواتی با سوخت مایع در فرآیند احتراق بطور متوسط ۱۵ تن گاز دی‌اکسید کربن (CO<sub>2</sub>) در ساعت و معادل ۲/۲ تن اکسیدهای ازت (NO<sub>x</sub>) و حدود ۱۰۵ کیلوگرم هیدروکربن‌های نیم‌سوخته و آلاینده‌های دیگر وارد محیط و اتمسفر می‌نماید. مونوکسید کربن داراییک اثر غیر مستقیم تابشی می‌باشد و از طریق واکنش‌های شیمیایی با دیگر اجزای جوی (مانند رادیکال هیدروکسیل<sup>۱</sup>)، مقادیر متان و ازن در لایه جوی تروپوسفر، تروپوسفریک زمین را تخریب می‌کند. مونوکسید کربن زمانی ایجاد می‌شود که سوخت‌های کربن دار به طور ناقص بسوزند. اما در اثر فرآیندهای طبیعی در جو، نهایتاً به دی‌اکسید کربن اکسید می‌شود. مقادیر مونوکسید کربن هم در جو دارای عمر کوتاه بوده و هم از لحاظ مکانی متغیر می‌باشند. بررسی‌های انجام شده در کشورهای توسعه یافته، حاکی از آن است که ۴۰٪ تا ۵۰٪ از اکسیدهای گوگردی و ۲۵٪ از اکسیدهای ازت و بیش از ۵۰٪ از گازهای گلخانه‌ای به ویژه CO<sub>2</sub> سهم نیروگاه‌های بخاری است که حدود ۳۰٪ از کل انرژی جهان را مصرف می‌نمایند. دی‌اکسید کربن ۶۰ درصد سهم عمده را در تخریب چرخه‌ی اقلیمی زمین دارد و تولید آن نیز به صورت روز افزون ادامه دارد.

<sup>۱</sup>Hydroxyl radical

۲- متان ( $\text{CH}_4$ ): متان حاصل فرآیند پوسیدگی<sup>۱</sup> است. علی‌رغم درصد کم آن در مقایسه با دی‌اکسید کربن ۵ تا ۱۰ برابر مستعدتر از این گاز در جذب حرارت می‌باشد. متان در اتمسفر سالانه ۱٪ افزایش می‌یابد که ۲ برابر درصد افزایش دی‌اکسید کربن است. پتانسیل افزایش حرارت کره‌ی زمین توسط متان ۲۵-۳۵ برابر  $\text{CO}_2$  است. گاز متان نتیجه‌ی فعالیت‌های شالی‌کاری، دفع زباله، سوخت‌های بیومس، دامداری، تخلیه‌ی گازهای طبیعی در هنگام استخراج و حمل و نقل و استخراج ذغال‌سنگ و احتراق ناقص تولید می‌شود و نشانه‌ی ناکارآمد بودن شرایط سوختن است. ۹۰٪ متان موجود در جو تحتانی در فعل و انفعالات شیمیایی با رادیکال هیدروکسیل نابود می‌شود. اگرچه میزان این ماده در جو بسیار کم است اما اصلی‌ترین عامل از بین برنده متان محسوب می‌شود. این ماده در اثر تجزیه‌ی بخار آب و واکنش شیمیایی بین بخار آب و سایر گازهای موجود در جو تولید می‌شود. کارآمد بودن شرایط احتراق در کاربردهای صنعتی سرعت این انتشار را بسیار پایین می‌آورد. در منابع احتراق کوچک‌تر سرعت انتشار معمولاً بالاتر می‌رود. بالاترین سرعت انتشار متان ناشی از سوختن سوخت در مصارف خانگی است. انتشار متان از منابع متحرک هم بسیار بالاست. در خودروهایی که کنترل‌کننده انتشار متان ندارد، متان در مقدار زیاد اما با سرعت آرام منتشر می‌شود.

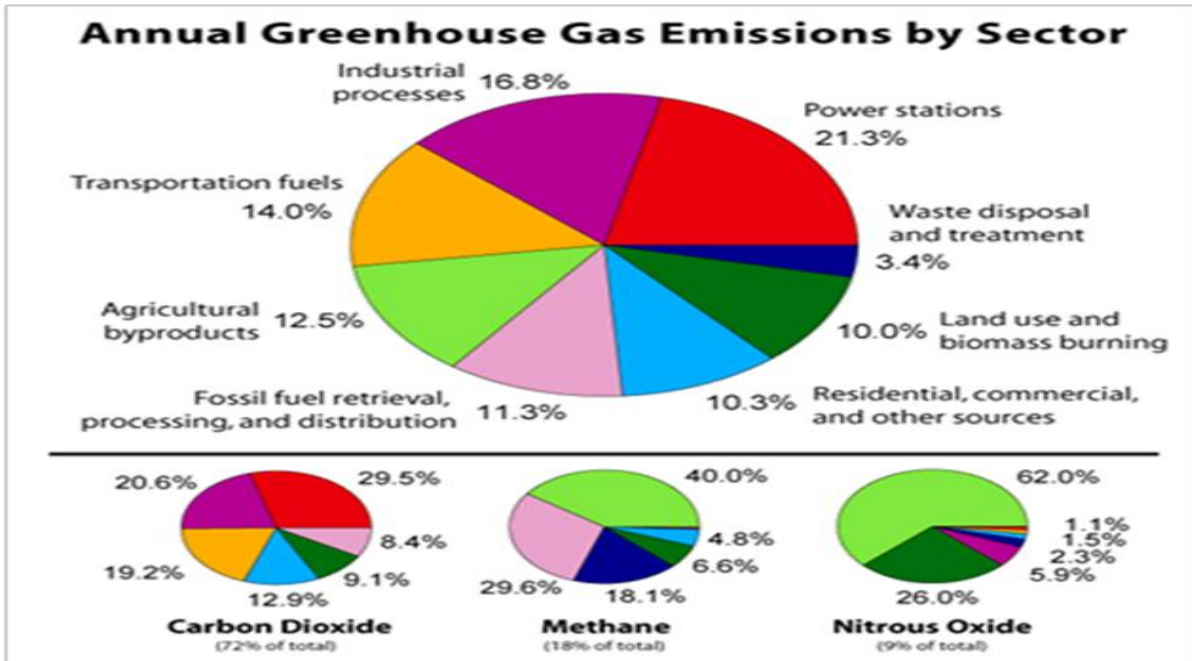
۳- مونوکسید نیتروژن ( $\text{N}_2\text{O}$ ): از انواع موثر و غیر مستقیم گازهای گلخانه‌ای است که ۱۵۰ سال تا ۱۸۰ سال در جو باقی می‌ماند و بطور طبیعی تا جو فوقانی بالا رفته و باعث تخریب لایه اوزون می‌شود. درصد افزایش آن در سال ۲۰٪ تا ۳۰٪ درصد است و بیشتر در مناطق حاره تولید می‌شود ولی بطور متوسط ۲٪ آن در اثر کودها و محصولات شیمیایی و احتراق سوخت‌های فسیلی است. استفاده از کاتالیست‌ها برای کنترل انتشار این گاز نقش موثرتری یافته است. استفاده از کودها برای رشد بهتر ذرت در تولید سوخت اتانول یکی از عمده‌ترین عوامل انتشار اکسیدهای نیتروژن است.

۴- کلروفلوروکربن‌ها ( $\text{CFC}^2$ ): با وجود این که محصول احتراق موتورهای نیستند ولی بواسطه این که محصول فرآیند خنک‌سازی هوا برای وسایل مختلف می‌باشند، مورد توجه قرار می‌گیرند. این گازها در سال ۵/۰ درصد افزایش می‌یابند و بین ۷۵ تا ۱۸۰ سال در اتمسفر باقی می‌مانند. همچنین ۲۰۰۰۰ برابر مستعدتر از دی‌اکسید کربن در جذب گرما هستند، ولی در کل بعضی از دانشمندان معتقدند اثر گلخانه‌ای آن‌ها در تعادل با اثر خنک‌سازی آن‌هاست.

۵- بخار آب ( $\text{H}_2\text{O}$ ): در جو فوقانی، بخار آب به واسطه تحریک در تشکیل ابرهای قطبی که عامل کمک به آلاینده‌هایی نظیر اکسیدهای نیتروژن و هالوکربن‌ها در تخریب لایه ازن می‌باشند، برای این لایه مضر است. برخی از دانشمندان معتقدند بخار آب در جو میانی (تراپوسفیر<sup>۳</sup> ۱۶-۲ کیلومتری سطح زمین) عامل اثر

<sup>۱</sup> Putrefaction  
<sup>۲</sup> Chlorofluorocarbons  
<sup>۳</sup> Troposphere

گاز گلخانه‌ای است و برخی دیگر بخار آب در جو تحتانی را عامل این اثر می‌دانند. ولی اعتقاد عموم بر این است که بخار آب کمترین تاثیر را نسبت به تاثیر گازهای گلخانه‌ای حاصل از احتراق سوخت‌ها دارد. در شکل (۲-۱) نمودار دایره‌ای منابع مختلف تولید دی‌اکسید کربن و سایر گازهای مهم گلخانه‌ای و سهم جهانی هر کدام از آنها بر حسب درصد نشان داده شده است.



شکل (۲-۱) - نمودار دایره‌ای انتشار سالیانه گازهای گلخانه‌ای در جهان [۴].

از سال‌های میانی قرن نوزدهم غلظت دی‌اکسید کربن در حدود ۲۵٪ و غلظت متان در حدود ۱۵۰٪ افزایش یافته است. این افزایش عمدتاً به دلیل فعالیت‌های انسانی از قبیل احتراق سوخت‌های فسیلی (زغال سنگ، نفت و گاز طبیعی) بوده است. درختان و جنگل‌ها در خلال فرآیند فتوسنتز خود، دی‌اکسید کربن جذب می‌کنند. بنابراین زمانی که از تعداد آن‌ها بر روی زمین کاسته شود، مقدار دی‌اکسید کربن در طبیعت افزایش می‌یابد. شکل (۳-۱) نمودارهایی را نشان می‌دهد که در سال ۲۰۰۷ توسط IPCC ارائه شده‌اند. همان‌طور که از این نمودارها مشخص است، مقدار گازهای گلخانه‌ای اصلی در سالیان اخیر افزایش یافته است. همچنین بیشترین میزان افزایش در دو هزار سال اخیر، در دو بیست سال آخر آن اتفاق افتاده است. قدرت بازتابش این گازها به غلظت آن‌ها بستگی دارد.