

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



تهیه آزمایشگاهی غشاء پرووسکایت جهت جداسازی اکسیژن

دانشجو:

علی مصدق خواه

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته مهندسی شیمی گرایش فرآیندهای جداسازی

استاد راهنما:

دکتر تورج محمدی

آذر ماه ۱۳۸۳

تقدیم به :

تمامی مجاهدان راه حقیقت و انسانیت

چکیده

تولید اکسیژن به عنوان یکی از مواد مورد نیاز در صنایع از اهمیت و توجه ویژه ای برخوردار می‌باشد. با توسعه صنایع شیمیایی و با توجه به لزوم دستیابی به روشهای جدید به منظور دوام در عرصه رقابت در بازار محصولات شیمیایی، تولید و عرضه اکسیژن نیز به عنوان یکی از محصولات شیمیایی مهم از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده است. با پیشرفت روشهای جداسازی، تولید اکسیژن از طریق جداسازی هوا به عنوان اقتصادی ترین منبع تامین اکسیژن دستخوش تحول و امکان‌سنجی استفاده از روشهای نوین بوده است.

روشهای جداسازی غشائی دسته ای از روشهای جدید جداسازی هستند که بر مبنای استفاده از فیلترهای ریز ساختار به طور وسیعی (مایع-مایع، گاز-مایع و...) از توجه و استفاده بر خوردار گشته‌اند. جداسازی غشائی گازها به عنوان تحولی جدید در عرصه روشهای جداسازی غشائی توسط غشاهای پلیمری و سرامیکی از جذابیت ویژه ای برای محققان و صنایع برخوردار بوده است. زمینه استفاده از این فناوری در کاربردهای ویژه، نظیر استفاده از این غشاها به عنوان بستری مناسب برای انجام واکنشهای شیمیایی به عنوان راکتورهای غشائی، اهمیت و جذابیت استفاده از آن را دو چندان کرده است.

در این پروژه روش تهیه آزمایشگاهی غشاء سرامیکی $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ به عنوان یکی از پر بازده ترین غشاهای هدایتگر یون-الکترون با ساختار کریستالی پرووسکایت برای جداسازی اکسیژن از هوا اجرا و ارزیابی گردیده است. با استفاده از روش تاگوچی، به عنوان یک روش طراحی آزمایش، تأثیر پارامترهای مختلف فرآیند ساخت غشاء بر روی خواص نهایی غشاء حاصل بمنظور تعیین بهترین شرایط ساخت و رسیدن به غشائی با خصوصیات بهینه مورد بررسی قرار گرفته است. این آزمایش‌ها طبق آرایه L_9 تاگوچی (با سه عامل دمای زینترینگ، فشار پرس پودر و زمان زینترینگ هر کدام در سه سطح) انجام شده است. در نهایت تأثیر نسبی پارامترهای مختلف با بررسی میزان فشردگی غشاء، میزان تشکیل فاز کریستالی مطلوب (بر اساس نتایج XRD) و بررسی مورفولوژی ساختار تشکیل شده (بر اساس نتایج SEM) تحلیل و ارزیابی شده است.

جزوه حاضر مشتمل بر شش فصل می‌باشد. فصل اول مقدمه ای بر اهمیت و روشهای جداسازی اکسیژن می‌باشد. در فصل دوم به توصیف غشاء و فرآیندهای جداسازی غشائی پرداخته شده است. فصول سوم و چهارم که مختص موضوع پروژه انجام شده می‌باشد به ترتیب به معرفی ماهیت و مکانیسم حاکم بر غشاء مورد بررسی و سپس معرفی روشها، انتخابها، مشکلات و کارهای عملی انجام شده می‌پردازد و در پایان در فصول پنجم و ششم به بیان و بحث در مورد نتایج حاصل و ارائه پیشنهادهایی بر اساس این نتایج پرداخته می‌شود.

با تقدیر و تشکر فراوان از پدر و مادر عزیز
و تمامی اساتید بزرگوارم که در تمام مراحل
زندگی پشتیبان و راهنمایم بوده و هستند

فهرست مطالب

۱	فصل ۱ مقدمه
۱-۱	۱-۱ مقدمه
۲-۱	۲-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی
۳-۱	۳-۱ روشهای تولید اکسیژن
۳-۱-۱	۳-۱-۱ تولید اکسیژن به روش جداسازی تیریدی
۳-۱-۲	۳-۱-۲ تولید اکسیژن از روش جداسازی جذبی
۳-۱-۳	۳-۱-۳ جداسازی اکسیژن از هوا توسط غشاء
۴-۱	۴-۱ کاربردهای اکسیژن
۴-۱-۱	۴-۱-۱ احتراق و متالورژی
۴-۱-۲	۴-۱-۲ سنتز مواد شیمیایی
۴-۱-۳	۴-۱-۳ سفیدگری خمیر کاغذ توسط اکسیژن
۴-۱-۴	۴-۱-۴ تصفیه پسابهای آلی
۴-۱-۵	۴-۱-۵ مصارف پزشکی
۵-۱	۵-۱ جنبه های اقتصادی
۱۷	فصل ۲ جداسازی غشائی گازها
۱-۲	۱-۲ مقدمه
۲-۲	۲-۲ غشاهای پلیمری
۱-۲-۲	۱-۲-۲ مکانیسم نفوذ در غشاهای پلیمری
۳-۲	۳-۲ غشاهای غیر آلی
۱-۳-۲	۱-۳-۲ مکانیسمهای انتقال در غشاهای غیر آلی
۱-۱-۳-۲	۱-۱-۳-۲ اندازه حفرات بیش از ۵۰ نانومتر
۲-۱-۳-۲	۲-۱-۳-۲ اندازه حفرات در محدوده ۲ تا ۵۰ نانومتر
۳-۱-۳-۲	۳-۱-۳-۲ محدوده اندازه حفرات کمتر از ۲ نانومتر
۴-۱-۳-۲	۴-۱-۳-۲ غشاهای فشرده (بدون تخلخل)
۲-۳-۲	۲-۳-۲ ساخت و اصلاح ساختار غشاهای غیر آلی
۱-۲-۳-۲	۱-۲-۳-۲ ساخت غشاء
۲-۲-۳-۲	۲-۲-۳-۲ اصلاح غشاء
۴-۲	۴-۲ کاربردهای غشاهای جداکننده گاز
۱-۴-۲	۱-۴-۲ جداسازی هیدروژن
۲-۴-۲	۲-۴-۲ جداسازی اکسیژن - نیتروژن
۳-۴-۲	۳-۴-۲ جداسازی گازهای اسیدی از بخارات آلی
۴-۴-۲	۴-۴-۲ جداسازی بخارات آلی از گازهای سبک

۵-۲. تولید کنندگان ۶۲

فصل ۳ غشاء پرووسکایت و مکانیسم جداسازی در آن

۶۴	۱-۳. مقدمه.....
۶۵	۲-۳. ساختار غشاهای سرامیکی جداکننده اکسیژن.....
۶۶	۳-۳. ساختار پرووسکایت.....
۶۷	۴-۳. فاکتور تلورانس در ساختار پرووسکایت.....
۷۰	۵-۳. شرح فرآیند جداسازی اکسیژن در غشاء.....
۷۱	۶-۳. نکات فنی و کاربردی غشاهای سرامیکی تولید اکسیژن.....
۷۳	۷-۳. آزمایشها و تستهای رایج برای غشاهای سرامیکی.....
۷۴	۱-۷-۳. تست Differential Scanning Calorimetry.....
۷۶	۲-۷-۳. آزمایش تعیین دانسیته.....
۷۸	۳-۷-۳. آزمایش تعیین هدایت الکتریکی.....
۷۹	۴-۷-۳. تعیین عدم نشتی و تعیین ابعاد حفرات.....
۷۹	۵-۷-۳. تست Oxygen Temperature-Programmed Deposition.....
۸۰	۶-۷-۳. تست Thermo Gravimetric Analysis.....
۸۲	۷-۷-۳. تست تراوش اکسیژن Oxygen permeation test.....
۸۴	۸-۷-۳. آزمایشهای تعیین وضعیت ساختار غشاء.....
۸۶	۱-۸-۷-۳. تست XRD.....
۸۶	۲-۸-۷-۳. میکروسکوپ الکترونی.....
۸۷	۳-۸-۷-۳. تست Energy Dispersive Spectroscopy.....
۸۷	۸-۳. کاربرد غشاهای سرامیکی تولید اکسیژن.....

فصل ۴ مواد و روشهای مورد استفاده

۹۳	۱-۴. مقدمه.....
۹۴	۲-۴. روشهای ساخت غشاهای سرامیکی جداکننده اکسیژن.....
۹۴	۱-۲-۴. روش واکنش در فاز جامد.....
۹۵	۲-۲-۴. روشهای شیمیایی ساخت توسط محلول (Sol-gel).....
۹۶	۳-۴. انتخاب الگو ریتم ساخت غشاء و پارامترهای مورد بررسی.....
۹۸	۱-۳-۴. انتخاب روش ساخت غشاء.....
۹۸	۲-۳-۴. انتخاب فرمولاسیون و شکل فیزیکی غشاء جهت ساخت.....
۹۹	۳-۳-۴. مقایسه اهمیت نسبی و انتخاب پارامترهای مورد بررسی.....
۱۰۲	۴-۴. نکات و مشکلات فنی روش اجرا شده در ساخت غشاء.....
۱۰۳	۱-۴-۴. تاثیر وجود عوامل معدنی اضافی در ترکیب شیمیایی اولیه.....
۱۰۳	۲-۴-۴. ساخت و انتخاب جنس مناسب قالب پرس.....
۱۰۳	۳-۴-۴. تاثیر دما و زمان خشک کردن ژل در ماهیت پودر اولیه غشاء.....

- ۴-۴-۴. تاثیر افزایش فشار و ایجاد پدیده ورقه ای شدن..... ۱۰۶
- ۴-۵. طراحی آزمایش ها..... ۱۰۷
- ۴-۵-۱. هدف طراحی آزمایش..... ۱۰۸
- ۴-۵-۲. اصول اساسی طراحی آزمایش..... ۱۰۹
- ۴-۵-۳. روش طراحی آزمایش..... ۱۰۹
- ۴-۵-۴. روش تاگوچی در طراحی آزمایش ها..... ۱۱۰

فصل ۵ نتایج و بحث

۱۱۴

- ۵-۱. مقدمه..... ۱۱۵
- ۵-۲. تحقق ماهیت فرمولاسیون از طریق بررسی وزنی..... ۱۱۵
- ۵-۳. نتایج آزمایش های بررسی دانسیته غشاء..... ۱۱۵
- ۵-۴. نتایج آزمایش های تعیین ساختار مولکولی (XRD)..... ۱۲۴
- ۵-۵. نتایج آزمایش های تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی (SEM)..... ۱۲۵

فصل ۶ پیشنهادات

۱۲۹

- ۶-۱. مقدمه..... ۱۳۰
- ۶-۲. پیشنهادات..... ۱۳۰

فهرست اشکال

۱	فصل ۱ مقدمه
۶	شکل ۱-۱. واحد جداسازی اکسیژن به روش تبریدی.....
۸	شکل ۱-۲. واحد جداسازی اکسیژن به روش فشار زدایی (PSA).....
۱۱	شکل ۱-۳. تاثیر افزایش غلظت اکسیژن بر سرعت انتشار شعله ناشی از متان.....
۱۱	شکل ۱-۴. تاثیر افزایش غلظت اکسیژن بر دمای شعله ناشی از متان.....
۱۴	شکل ۱-۵. سیستم سه مرحله ای UNOX.....
۱۵	شکل ۱-۶. میزان تولید اکسیژن در ایالات متحده آمریکا در سالهای مختلف.....
۱۶	شکل ۱-۷. هزینه اکسیژن بر حسب تابعی از نرخ تولید و نوع تولید.....
۱۷	فصل ۲ جداسازی غشائی گازها
۲۱	شکل ۲-۱. مکانیسمهای نفوذ گاز در داخل غشاهای متخلخل و غیر متخلخل جدا کننده گاز.....
۲۶	شکل ۲-۲. ضریب نفوذ گازهای نفوذ کننده در لاستیک طبیعی و پلی وینیل کلراید.....
۲۸	شکل ۲-۳. ضریب نفوذ برخی برای پلیمر الاستومری و شیشه ای.....
۳۱	شکل ۲-۴. ساختارهای متداول در غشاهای غیر آلی.....
۳۲	شکل ۲-۵. غشاء آلومینا با ساختار نا متقارن تهیه شده از روش آندی.....
۳۴	شکل ۲-۶. تراوش پذیری نیتروژن در محافظ آلومینایی و لایه فوقانی غشاء مرکب.....
۳۸	شکل ۲-۷. انرژی پتانسیل (E) یک مولکول با شعاع (r) به صورت تابعی از قطر حفرات (d).....
۳۹	شکل ۲-۸. انرژی داخلی بر حسب قطر حفرات با در نظر گرفتن تاثیر بر هم کنشهای دوقطبی- دوقطبی.....
۴۲	شکل ۲-۹. نمای شیوه انتقال یونهای نیتريت و نترات در داخل $LiNO_3$ مذاب جهت جداسازی اکسیژن.....
۴۶	شکل ۲-۱۰. نمای شما تیک از ساختار اصلاح شده لایه فوقانی غشاء به روشهای گوناگون.....
۴۹	شکل ۲-۱۱. سیستم جدا کننده PRISM [®]
۵۰	شکل ۲-۱۲. نمای واحد فرآیند oxo-alcohol و نحوه آرایش جدا کننده های PRISM [®] در آن.....
۵۱	شکل ۲-۱۳. بازیابی هیدروژن از گاز خروجی واحد آمونیاک توسط جدا کننده های PRISM [®]
۵۲	شکل ۲-۱۴. واحد بازیابی هیدروژن با غشاهای الیاف توخالی شرکت Ube.....
۵۳	شکل ۲-۱۵. مقایسه اقتصادی برای سیستمهای بازیابی هیدروژن از گازهای خروجی واحدهای هیدروسولفوریزاسیون.....
۵۵	شکل ۲-۱۶. مقایسه سیستمهای مختلف تولید و جداسازی اکسیژن.....
۵۷	شکل ۲-۱۷. سیستم جداسازی اکسیژن غشائی AVIR شرکت A/G Technologies.....
۵۸	شکل ۲-۱۸. مقایسه رقابت پذیری سیستمهای مختلف تولید نیتروژن.....
۵۹	شکل ۲-۱۹. واحد جداسازی نیتروژن Prism Alpha شرکت Permea.....

شکل ۲-۲. مقایسه اقتصادی روشهای غشائی و برج آمین در جداسازی CO₂ از گاز طبیعی..... ۶۱

فصل ۳ غشاء پرووسکایت و مکانیسم جداسازی در آن ۶۴

شکل ۳-۱. روشهای مختلف جداسازی گاز..... ۶۶

شکل ۳-۲. ساختار پرووسکایت برای دو وضعیت از دیدگاه کاتیون A و کاتیون B..... ۶۸

شکل ۳-۳. رابطه میان ساختار ترکیب MO₃ با ساختار پرووسکایت..... ۶۸

شکل ۳-۴. الگوی متفرق اشعه X نوعی ساختار پرووسکایت ناشی از پودر SrTiO₃..... ۶۹

شکل ۳-۵. نسبت شعاعهای یونهای شرکت کننده در ساختار پرووسکایت..... ۷۰

شکل ۳-۶. فرآیند انتقال اکسیژن در داخل غشاء هدایتگر دوگانه..... ۷۲

شکل ۳-۷. نتایج حاصل از تست DSC بر روی پودرهای BSCFO تهیه شده از سه روش مختلف..... ۷۷

شکل ۳-۸. نمودار تفرق اشعه X پودر BSCFO در دماهای مختلف تهیه شده به روش واکنش در فاز جامد..... ۷۷

شکل ۳-۹. نتایج آزمایش (O₂-TPD) بر غشاء BaBi_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} در مقادیر مختلف X..... ۸۱

شکل ۳-۱۰. بررسی بازگشت پذیری جذب و دفع اکسیژن در آزمایش O₂-TPD..... ۸۲

شکل ۳-۱۱. نتایج تست TGA بر روی ۳ درصد ترکیب مختلف از غشاء کامپوزیتی X%YSZ-SCF..... ۸۳

شکل ۳-۱۲. میزان محتوی اکسیژن غشاء BSCFO بر اساس نتایج تست TGA..... ۸۴

شکل ۳-۱۳. نمای کلی تجهیزات آزمایشگاهی بررسی فرآیند تراوش گاز..... ۸۵

شکل ۳-۱۴. تصاویر SEM از سطوح اولیه و استفاده شده غشاء پس از ۱۰۰ ساعت..... ۸۸

شکل ۳-۱۵. نتایج XRD برای سطح غشاء اولیه و بعد از ۱۵۰ ساعت استفاده..... ۹۰

شکل ۳-۱۶. دو نمونه از پایلوت آزمایشگاهی برای واکنشهای تبدیل اتان به گاز سنتزی..... ۹۲

فصل ۴ مواد و روشهای مورد استفاده ۹۳

شکل ۴-۱. مراحل ساخت غشاء Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} بر اساس روش سیترات - EDTA..... ۹۷

شکل ۴-۲. اجزاء قالب پرس استفاده شده در ساخت قرصهای سرامیکی..... ۱۰۵

شکل ۴-۳. مراحل روش تاگوچی..... ۱۱۳

فصل ۵ نتایج و بحث ۱۱۴

شکل ۵-۱. تاثیر پارامتر زمان زینترینگ و فشار پرس بر دانسیته غشاء در فشارها و دماهای مختلف..... ۱۱۸

شکل ۵-۲. اثر فشار پرس بر دانسیته نسبی غشاء خام در چند نمونه مختلف..... ۱۱۹

شکل ۵-۳. اثر زمان زینترینگ بر افزایش دانسیته نسبی غشاء خام در اثر فرآیند زینترینگ..... ۱۱۹

شکل ۵-۴. اثر زمان زینترینگ بر دانسیته نسبی غشاء زینتر شده در دماها و فشارها و فشرده شده در فشارهای مختلف..... ۱۲۱

شکل ۵-۵. اثر فشار پرس بر دانسیته نسبی غشاء زینتر شده در دماها و فشارها و فشرده شده در مدت زمانهای مختلف..... ۱۲۲

شکل ۵-۶. اثر دمای زینترینگ بر دانسیته نسبی غشاء فشرده شده در فشارها و زینتر شده طی زمانهای مختلف..... ۱۲۳

شکل ۵-۷. دیگرامهای XRD برای ۴ نمونه از غشاء ساخته شده در شرایط مختلف..... ۱۲۴

شکل ۵-۸. تاثیر پارامترهای فرآیند شکل دهی بر ریز ساختار سطح مقطع غشاء بر اساس تصاویر SEM..... ۱۲۶

شکل ۵-۹. تاثیر پارامترهای فرآیند شکل دهی بر ریز ساختار سطحی غشاء بر اساس تصاویر SEM.....۱۲۷

شکل ۵-۱۰. مقایسه ریز ساختار غشاء در دو حالت حدی از شرایط ساخت با بزرگنمایی بالا.....۱۲۸

فهرست جداول

۱	فصل ۱ مقدمه
۳	جدول ۱-۱. ایزوتوپهای اکسیژن.....
۵	جدول ۱-۲. انرژی شکست باند برخی ترکیبات اکسیژن.....
۱۷	فصل ۲ جداسازی غشائی گازها
۲۲	جدول ۱-۲. ضریب جداسازی نادسن α^* برای برخی از مخلوط های گازی.....
۲۵	جدول ۲-۲. تراوش پذیری متان و دی اکسید کربن در پلیمرهای مختلف.....
۲۹	جدول ۳-۲. مقایسه تراوش پذیری برای گازها و بخارات آلی در (PDMS).....
۳۰	جدول ۴-۲. دسته‌ای از غشاهای غیر آلی تجاری رایج.....
۳۱	جدول ۵-۲. نامگذاری قطرهای مختلف حفرات dp براساس تعریف IUPAC.....
۴۰	جدول ۶-۲. تراوش پذیری و نسبت گزینش پذیری سه گاز مختلف در غشاء غربال مولکولی.....
۴۱	جدول ۷-۲. برخی از مهمترین غشاهای فشرده غیر آلی و خصوصیت تراشی آنها.....
۴۸	جدول ۸-۲. مهمترین کاربردهای تجاری کنونی غشاهای جداکننده گاز.....
۵۶	جدول ۹-۲. مقایسه هوای تغلیظ شده تا غلظت ۳۵٪ از اکسیژن از دو روش مختلف.....
۶۰	جدول ۱۰-۲. جزئیات مقایسه اقتصادی فرآیند غشائی حذف CO ₂ از گاز طبیعی با فرایند محلول آمین.....
۶۲	جدول ۱۱-۲. تولیدکنندگان سیستمهای غشائی در مقیاس صنعتی و نوع مدولهایی هر یک.....
۶۴	فصل ۳ غشاء پرووسکایت و مکانیسم جداسازی در آن
۶۹	جدول ۱-۳. چند نمونه متنوع از کاتیونهای شرکت کننده در ساختار پرووسکایت.....
۸۹	جدول ۲-۳. نتایج EDS برای غشاء خالص اولیه و غشاء استفاده شده در واکنش (POE).....
۸۹	جدول ۳-۳. نتایج EDS برای غشاء خالص اولیه و غشاء استفاده شده.....
۱۱۴	فصل ۵ نتایج و بحث
۱۱۶	جدول ۱-۵. میزان مواد انتخابی و روش محاسبه آن جهت ایجاد فرمولاسیون ABO ₃
۱۱۷	جدول ۲-۵. نتایج حاصل از محاسبه دانسیته غشاء بعد و قبل از فرآیند زینترینگ.....
۱۲۰	جدول ۳-۵. نتایج بررسی دانسیته نسبی غشاء تهیه شده در فشارها، دماها و مدت زمانهای مختلف.....

فصل ۱

مقدمه

۱-۱. مقدمه

لغت اکسیژن از دو کلمه یونانی "oxys" به مفهوم اسید قوی و "gens" به مفهوم متولد شدن، مشتق شده است که در مجموع به معنی ایجاد کننده اسید می باشد. چرا که اکثر اسیدها در ساختار خود دارای اکسیژن می باشند. اکسیژن عنصر غیر فلزی گروه ۱۶ جدول تناوبی می باشد. در شرایط استاندارد بو طعم و رنگ خاصی ندارد. دارای مولکول دو اتمی که به صورت O_2 نمایش داده می شود می باشد. اکسیژن عنصری حیاتی برای زندگی در روی زمین و فراوان ترین عنصر موجود در آن می باشد. $23/2$ درصد وزنی اتمسفر اطراف زمین، $85/5$ درصد وزنی آب دریاها و $46/6$ درصد وزنی خاک کره زمین از اکسیژن تشکیل شده است. کشف اکسیژن بر اساس تلاشهای جداگانه Scheele و Priestely شیمی دانهای سوئیسی و انگلیسی انجام گردید. Scheele در سال ۱۷۷۲ از حرارت دادن نیترا ت پتاسیم و اکسید جیوه گاز اکسیژن به دست آورد. Priestly دو سال بعد یعنی در سال ۱۷۷۴ با تجزیه حرارتی اکسید جیوه به اکسیژن دست یافت. روشهای دیگر برای تولید اکسیژن در سالهای بعد توسط دانشمندان دیگر کشف گردید. در سال ۱۷۷۷ Lavoisier نشان داد که گازها می توانند از اجزای متعدد تشکیل شوند. وی در آن زمان برای اولین بار اکسیژن را تحت نام امروزی آن نامگذاری کرد و تئوری خود مبنی بر ارتباط میان سوختن سوختها و وجود اکسیژن را ارائه کرد. وی بیان کرد که اکسیژن غیر قابل اشتعال می باشد ولی باعث تشدید اشتعال سایر مواد می گردد. به طوریکه اشتعال در اکسیژن خالص نسبت به هوا از شدت بسیار بیشتری برخوردار می باشد و می تواند حالت انفجاری به خود بگیرد.

اکسیژن حدود $20/99$ درصد حجمی اتمسفر زمین را تشکیل می دهد. منبع این اکسیژن فرآیند فتوسنتز می باشد که در آن آب و دی اکسید کربن و مواد معدنی به کمک انرژی جذب شده از نور خورشید توسط بافت سبز گیاه به اکسیژن و مواد حاوی انرژی تبدیل می شوند. اکسیژن تولید شده در هوا آزاد می گردد قسمتی از مواد تولید شده برای ادامه حیات به مصرف گیاه می رسد و بقیه به صورت بافت جامد گیاه (شامل کربوهیدراتها، آمینواسیدها، رنگدانه ها، پروتئین ها و لیپیدها) ذخیره می گردد. ره گیری ایزوتوپ اکسیژن ۱۸ نشان می دهد که منبع اکسیژن جو زمین آب می باشد و اکسیژن موجود در دی اکسید کربن اتمسفر نیز به نوبه خود از مواد آلی حاصل می گردد.

۱-۲. خواص فیزیکی و شیمیایی

اکسیژن دارای سه فرم شناخته شده آلوتروپی در طبیعت می باشد. فرم دو اتمی (O_2) که در هوای معمولی به کثرت یافت می شود، فرم سه اتمی (O_3) که تحت عنوان ازن شناخته می شود. و فرم ناپایدار چهار اتمی (O_4) که به طور طبیعی به دو جزء دو اتمی شکسته می شود. در فرم دو اتمی

دو الکترون منفرد در مدار آخر یافت می شود که خاصیت پارامغناطیسی اکسیژن می تواند دلیلی برای اثبات وجود این الکترونها باشد. اکسیژن دارای هفت ایزوتوپ شناخته شده می باشد. این ایزوتوپها به همراه خصوصیات آنها در جدول (۱-۱) آورده شده اند.

جدول ۱-۱. ایزوتوپهای اکسیژن [۶]

عدد جرمی	درصد فراوانی در طبیعت (%)	نیمه عمر (S)
<i>Stable isotopes</i>		
16	99.759	
17	0.037	
18	0.204	
<i>Unstable isotopes</i>		
14		17
15		124
19		129
20		14

در کاربردهای عمده اکسیژن (شامل تصفیه فاضلاب و واکنشهای همگن و ناهمگن که در آنها اکسیژن می بایست در مایع تا محل واکنش انتقال یابد) وابستگی غلظت و فشار بخار اکسیژن توسط رابطه هنری بیان می گردد. این رابطه بیان می کند که غلظت اکسیژن در مایع با فشار بخار جزئی اکسیژن گاز اطراف مایع متناسب می باشد. در صفر درجه سانتیگراد ضریب جذب (ثابت هنری) برابر ۷۰/۵ میلیگرم بر لیتر بر اتمسفر می باشد. هنگامی که غلظت اکسیژن در هوای اتمسفری برابر ۲۱٪ (P = ۰/۲۱ atm) باشد، غلظت تعادلی اشباع اکسیژن در آب صفر درجه برابر حاصل ضرب این دو عدد یعنی ۱۴/۸ میلیگرم بر لیتر می باشد. افزایش غلظت اکسیژن در هوا (مثلا استفاده از اکسیژن خالص) از ۲۱٪ تا ۱۰۰٪ باعث ۵ برابر شدن غلظت تعادلی اشباع اکسیژن در آب تا ۷۰/۵ میلیگرم بر لیتر می گردد. علاوه بر تناسب فوق غلظت تعادلی اشباع با فشار کل نیز متناسب می باشد به طوریکه دو برابر شدن فشار کل سیستم منجر به دو برابر شدن غلظت تعادلی اشباع می گردد.

اکسیژن دارای عدد اتمی ۸ و ساختار الکترونی $1S^2 2S^2 2P^4$ می باشد که ۶ الکترون آخر پوسته بیرونی را اشغال کرده اند. اکسیژن پس از فلئور دارای بیشترین الکتروننگاتیویته در بین عناصر موجود در طبیعت میباشد و لذا تمایل شدیدی نسبت به ترکیب با عناصر دیگر دارد. اکسیژن در حالت پایه به طور غیر عادی دارای خاصیت پارامغناطیسی می باشد. این خاصیت با تئوری اوربیتالهای مولکولی قابل بیان می باشد. چرا که دو الکترون باند آخر در اوربیتال π می توانند به حالت اسپینهای موازی قرار گیرند و وضعیت پایداری را ایجاد کنند.

اکسیژن در وضعیت مولکولی (O_2) و در دما و فشار محیط دارای خاصیت واکنش پذیری بالایی نمی باشد، چرا که انرژی تشکیل آن ($O_2 \rightarrow 2O$) دارای مقدار نسبتا بالایی (۴۹۰/۷ kJ/mol) می باشد. در واکنش در محیط های خشک^۱ واکنش اکسیژن واکنشی تک الکترونی (طبق معادله ۱)

^۱ Non Aqueous system

می باشد که در نتیجه آن آنیونهای سوپر اکسید تشکیل می گردند. این در حالیست که در سیستمهای آبی^۲ واکنش به صورت دو الکترونی (طبق معادله ۲) انجام می گیرد. نتیجه چنین واکنشی تشکیل آنیونهای هیدروکسیدی و هیدروپروکسیدی می باشد.



اکسیژن بر حسب عناصر شرکت کننده در واکنش میتواند اکسید، پراکسید و سو پراکسید ایجاد کند. فلزات قلیایی و قلیایی خاکی که به طور نسبی انرژی یونیزاسیون پایین و پتانسیل بالایی برای اکسید شدن دارند، اکسیدهای یونی (M_xO_y) تشکیل می دهند. عناصر واکنش پذیر تر این گروهها می توانند پراکسید (نظیر Na_2O_2) و یا سوپر اکسید (نظیر KO_2) ایجاد کنند.

فلزات با واکنش پذیری کمتر (به عنوان مثال فلزات گروه ۱۳ تا ۱۶ جدول تناوبی) به ندرت در ترکیب با اکسیژن از خود خاصیت یونی نشان میدهند و اکسیدهای آنها دارای اعداد استوکیومتری متنوعی میباشدند. این امر به این علت است که این عناصر عموماً دارای ظرفیت های والانس متنوع می باشند. در چنین وضعیتی در صورت وجود اکسیدهای متفاوت از یک عنصر فلزی اکسیدهای با ظرفیت والانس پایین تر دارای خاصیت یونی شدیدتر، حلالیت بیشتر در آب و ساختار پایدارتر می باشد.

عناصر فلزی گروه های بور، سیلیکون، فسفر و ژرمنیوم اکسیدهای پلیمری شبکه ای (نظیر SiO_2) و اکسیدهای اسیدی (نظیر B_2O_3) ایجاد می کنند. پیوند ایجاد شده بین اکسیژن و اینگونه عناصر عموماً دارای خاصیت شدید کوالانسی می باشد. عناصر فلزی به علت تمایل بسیار کم برای از دست دادن الکترون همواره با اکسیژن ترکیبات کوالانسی ایجاد می کنند. نیتروژن (گروه ۳)، سلنیوم و سولفور (گروه ۴)، و هالوژنها (گروه ۵) تشکیل اکسیدهای کوالانسی می دهند که در شرایط محیط به حالت گازی می باشند و در اثر انحلال آنها در آب اسید ایجاد می گردد.

اکسیداسیون غیر کاتالیستی عناصر آلی دسته مهمی از واکنشهای طبیعت را تشکیل می دهد که عموماً عناصری نظیر نیتروژن، فسفر، سولفور، فلور و کلر در آن درگیر می باشد. فرآیند اکسیداسیون عموماً با شکستن مولکول اکسید شونده و سپس ترکیب با مولکول اکسیژن انجام می شود، چرا که انرژی لازم برای شکستن پیوند دوگانه اکسیژن-اکسیژن عموماً در فرآیند اکسیداسیون از عناصر دیگر بیشتر می باشد. جدول (۱-۳) مقادیر این انرژی را در مقایسه با ترکیبات دیگر بیان می کند. ادامه روند اکسیداسیون و تشدید آن باعث انجام فرآیند احتراق می گردد.

² Aqueous system

جدول ۱-۲. انرژی شکست باند برخی ترکیبات اکسیژن [۸]

Bond type	Dissociation energy, kJ/mol
O=O	498
H-H	435
CH ₃ -H	427
C ₂ H ₃ -H	406
CH ₃ -CH ₃	351
H ₂ CCHCH ₂ -H	322

دسته بسیار مهم دیگر از فرآیندهای اکسیژن در طبیعت اصطلاحاً اکسیداسیون جزئی^۳ نامیده می شود. این دسته از واکنشها همواره توسط کاتالیزورهایی از اکسیدهای فلزات ناحیه گذرای جدول تناوبی صورت می پذیرد و به منظور تهیه مواد واسط ارزشمندی نظیر، آلدهیدها، کربوکسیلیک اسیدها، اپوکسیدها و نیتريتها از مواد آلی کاربرد وسیع یافته است. نظیر آنچه در صنعت برای انجام واکنشهای کاتالیزوری (با کاتالیزورهای پایه فلزی) در اکسیداسیون جزئی صورت می پذیرد در بافتهای زنده موجودات زنده توسط آنزیمها صورت می گیرد. این فرآیند اساس متابولیسم در موجودات زنده و شرط ادامه حیات آنها می باشد. طراحی مناسب ر اکتور برای انجام واکنشهای اکسیداسیون جزئی به منظور دستیابی به محصول مطلوب عموماً کاری بسیار پیچیده و مشکل می باشد. به علت گرمازا بودن شدید این دسته از واکنشها پیش بینی پروفایل دما از پیچیدگی خاصی برخوردار می باشد. افزایش دمای ر اکتور و خارج شدن از شرایط کنترل شده می تواند منجر به پدید آمدن شرایط برای واکنشهای نامطلوب مانند فرآیندهای احتراقی گردد.

۱-۳. روشهای تولید اکسیژن [۶]

در اواخر قرن ۱۸ تلاشهای گوناگونی به منظور تولید اکسیژن در مقیاس تجاری صورت گرفت. همه این تلاشها بر مبنای انجام فرآیندهای شیمیایی در یک چرخه حرارتی صورت می پذیرفتند. از جمله مهمترین و کاربردی ترین این فرآیندها میتوان از حرارت دادن اکسید باریوم در دمای ۵۹۰ درجه سانتیگراد تحت هوای فشرده به منظور جذب اکسیژن و تبدیل به پراکسید و سپس دفع مجدد اکسیژن جذب شده در دمای ۸۷۰ درجه و جمع آوری آن نام برد. طی این فرآیند اکسیژن با خلوص ۹۵٪ تولید می گردد. در سالهای بعد این فرآیند با تغییر شرایط مرحله اول به دمای ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۱۷۰ کیلو پاسکال و اعمال خلا در مرحله دوم اصلاح داده شد.

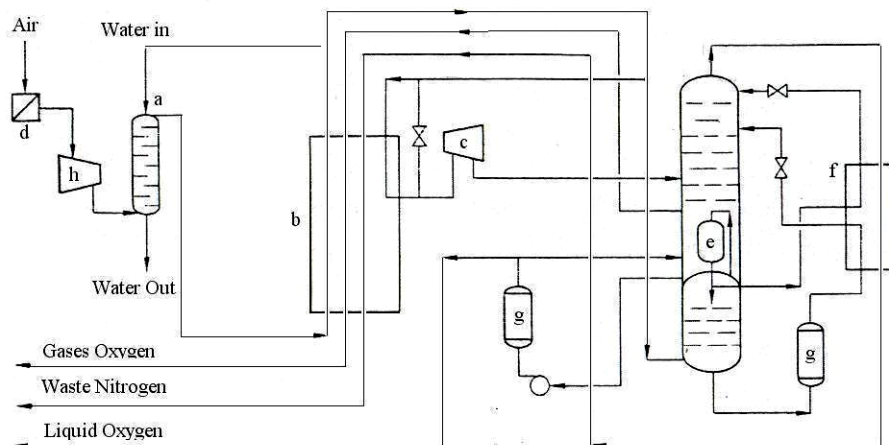
۱-۳-۱. تولید اکسیژن به روش جداسازی تبریدی

در سالهای بعد نتایج موفقیت آمیز در مایع سازی هوا منجر به گسترش روشهای جداسازی

³ Partial Oxidation

اکسیژن بر مبنای تقطیر هوای مایع گردید. درصد اکسیژن تعادلی در فاز گاز در تعادل با هوای مایع (شامل ۲۱٪ اکسیژن)، تنها ۶٪ می باشد. این امر باعث شده که جداسازی اکسیژن توسط فرآیند تقطیر هوا بسیار مناسب باشد. در سال ۱۹۰۱ لیند^۴ آلمانی برای اولین بار تقطیر هوای مایع تحت شرایط کنترل شده را به اجرا در آورد. مشکل وی در بازدهی پایین و ناکارآمدی ستون تقطیر بود. در سال ۱۹۱۰ لیند با اعمال روشی جدید بر پایه استفاده از دو ستون هم محور سوار بر یکدیگر با یک تبخیر کننده و میعان کننده داخلی مشترک در داخل ستون بالایی بازده فرآیند را به طور مناسبی اصلاح بخشید. در سالهای بعد فرآیند جداسازی برودتی هوا چه از لحاظ کیفی و چه از لحاظ کمی پیشرفتهای قابل توجهی پیدا کرد. در حال حاضر بزرگترین واحد جداسازی اکسیژن بر اساس این روش با ظرفیت تولید ۲۲۵۰ تن اکسیژن در روز مشغول به کار می باشد. جداسازی اکسیژن به روش برودتی شامل بر سه مرحله کاری می باشد :

- ۱- تصفیه هوای ورودی به منظور حذف آب، دی اکسید کربن، گرد و غبار و مواد اضافی
- ۲- مایع سازی هوا، اقتصادی کردن و اصلاح بازدهی فرآیند مایع سازی با روش پینچ
- ۳- جداسازی اکسیژن و نیتروژن با تقطیر هوای مایع



شکل ۱-۱. واحد جداسازی اکسیژن به روش تبریدی (a) خنک کننده و شستشو دهنده آبی (b) مبدل حرارتی (c)

توربین انبساطی (i) فیلتر (e) کندانسر (f) خنک کننده (g) جذب کننده (h) کمپرسور [۶]

در شکل (۱-۱) جزئیات فرآیند جداسازی بر اساس مراحل فوق را مشاهده می گردد. هوای ورودی پس از عبور از فیلتر هوا تا فشار ۶۰۰ تا ۷۰۰ کیلو پاسکال فشرده می گردد، سپس در اثر تماس با جریانهای سرد محصول خروجی نیتروژن و اکسیژن در مبدل حرارتی صفحه ای (b) سرد می گردد. بخار آب و دی اکسید کربن موجود در هوا طی این مرحله با تبدیل به ماده جامد حذف می گردند. با تعویض جریانهای ورودی و نیتروژن خروجی به صورت دوره ای جامدات جدا شده از مبدل حرارتی خارج می شوند و فرآیند به صورت پیوسته ممکن می شود. در سالهای اخیر استفاده از غر

⁴ Carl von Linde

بالهای مولکولی به منظور حذف آب و دی اکسید کربن جامد به جای تعویض جریانهای رایج شده است.

تبدیل هوای تصفیه شده به مایع بر اساس اصل Clude وبا حذف انرژی از هوای فشرده در داخل توربین انبساطی (c) صورت می پذیرد. جزئی از هوای مایع شده پس از تبادل حرارتی در مبدل با کاهش فشار تا ۱۲۰ کیلو پاسکال و افزایش دما، به برج کم فشار بالایی و بقیه به طور مستقیم به برج پر فشار (۵۰۰ تا ۶۰۰ کیلو پاسکال) تزریق می گردد که در آن هوا به دو جزء نیتروژن در بالا و جزء غنی از اکسیژن (O_2 ۳۸٪) در پایین میشکند.

نیتروژن گازی تولید شده در بالای برج پایینی در اثر سرمای اکسیژن مایع برج بالایی در میعان کننده - جوشاننده (e) تبدیل به مایع می گردد. قسمتی از این مایع به عنوان رفلاکس به بالای برج پایینی و بقیه پس از تبادل حرارتی در مبدل (f) به عنوان رفلاکس به بالای برج بالایی تزریق می گردد. اکسیژن تغلیظ شده مخزن پایین برج زیرین به عنوان قسمتی از خوراک در محل مناسب از برج بالایی تزریق می گردد. خوراک تزریق شده به برج بالایی به دو محصول اکسیژن (۹۹/۶٪) در پایین و نیتروژن (۹۹-۹۸٪) تصفیه می گردد. جاذبهای سیلیکاژل (g) با حذف بقایای احتمالی هیدروکربنها از اکسیژن تولید شده نهایی و اکسیژن تولید شده در برج پایینی، از تجمع مواد آلی خطر ساز در فرآیند جلوگیری می کنند.

۱-۳-۲. تولید اکسیژن از روش جداسازی جذبی

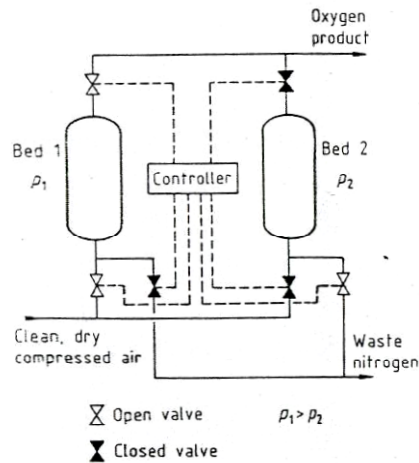
انواع مختلفی از زئولیتها تا کنون شناخته شده اند که قابلیت جذب نیتروژن در نسبتهایی در حدود ۱ تا ۲ برابر اکسیژن را دارا هستند. استفاده از این زئولیتها در فرآیندهای جداسازی هم دما منجر به پایه ریزی روش جدیدی برای جداسازی اکسیژن از هوا و تولید اکسیژن گردید. با توجه به اینکه ظرفیت این زئولیتها نسبت به نیتروژن محدود می باشد اساس کار با آنها بر فرآیند غیر مداوم با انجام دو مرحله جذب و دفع پایه ریزی می شود. در مرحله دفع با کاهش فشار و افزایش حجم، نیتروژن جذب شده در داخل زئولیت آزاد می گردد.

این روش که اصطلاحاً روش جداسازی جذبی با حذف فشار^۵ (PSA) نامیده می شود دارای اصول بسیار ساده ای می باشد. هوای فشرده به داخل برج جذب تزریق می گردد، در اثر فشار جزئی بالاتر نیتروژن در هوا و تمایل ذاتی بیشتر جاذب (که عموماً از جنس زئولیت می باشد) در جذب نیتروژن، نیتروژن در مقادیر نسبی بیشتری نسبت به اکسیژن جذب می گردد. در سیکل دوم کاری برج از حالت جذب خارج گردیده و به آن اجازه داده می شود تا در فشاری پایین تر از فشار کاری سیکل اول نیتروژن جذب شده را دفع کند.

روش PSA برای اولین بار در اواخر سال ۱۹۶۰ به دنبال تلاشهایی که برای تولید هیدروژن

⁵ Pressure Swing Adsorbtion (PSA)

توسط زئولیتها انجام می گرفت ابداع گردید. هزینه های عملیاتی کم و وجود نسبت عکس بین این هزینه ها و ظرفیت تولید باعث توسعه این فرآیند گردید. به علت هزینه های زیاد سرمایه گذاری اولیه نسبت به فرآیند تقطیر برودتی در ابتدا این فرآیند به کمک سرمایه گذاری دولتی با هدف استفاده در سیستمهای تصفیه فاضلاب مورد حمایت و توسعه قرار گرفت. به علت عدم سرمایه گذاری دولت بر بخش هزینه های عملیاتی و تنها در بخش هزینه های اجرایی این فرآیند در ابتدا نتوانست به جز در سیستمهای تصفیه فاضلاب در بخشهای دیگر صنعت توسعه محسوسی پیدا کند. در سالهای اخیر با توسعه مواد جاذب و اصلاح طرح فرآیند، روش PSA از پیشرفت قابل توجهی از نظر اقتصادی برخوردار شده که این امر منجر به توسعه آن در تمامی بخشهای صنعت گردیده است.



شکل ۱-۲. واحد جداسازی اکسیژن به روش فشار زدایی (PSA) [۶]

نمای شما تیک یک واحد صنعتی PSA در شکل (۱-۲) نمایش داده شده است این واحد از دو ستون جذب آکنده از زئولیتهای جاذب، مسیر جریانهای خوراک (هوا) تحت فشار، خروجی های نیتروژن، و سیستم کنترل (که وظیفه تعویض جریانهای دو ستون در حین کار سیستم را دارد) تشکیل شده است. در شکل (۱-۲) بستر اول در وضعیت جذب و بستر دوم در وضعیت دفع قرار دارد. شیر ورودی خوراک و محصول اکسیژن بستر اول باز و در عوض شیر خروجی نیتروژن بسته می باشد. این در حالیست که بستر دوم در وضعیت عکس قرار دارد، یعنی شیرهای خوراک و محصول بسته و شیر خروجی نیتروژن باز می باشد. در بستر دوم باز بودن شیر خروجی نیتروژن منجر به افت فشار دفع نیتروژن و احیای زئولیتها می گردد. بعد از گذشت مدت زمان کوتاهی که عموماً در حدود چند دقیقه است وضعیت شیرها به حالت معکوس در می آیند و بستر دوم به عنوان بستر جذب کننده و بستر اول به عنوان بستر دفع کننده به ایفای نقش می پردازد. در عمل با اعمال چنین سیکلهایی به صورت متناوب تولیدی پیوسته از اکسیژن خواهیم داشت.

در برخی از واحدها با استفاده از تعداد بیش از دو بستر و جریانها و سیستم کنترل پیچیده تر شرایط کاری بهتری برای ایجاد فرآیند پیوسته در برابر فرآیند بچ ایجاد گردیده است. از تکنیکهای