

حذف کربن دی‌اکسید از گاز دودکش کارخانه سیمان توسط کلینوپتیلولیت طبیعی منطقه سبزوار

زهرا بیگم مختاری حسینی*، تکتم شنوائی زارع

سبزوار، دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی، صندوق پستی ۳۹۷

یونس کمالی فر

شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده فنی و مهندسی

چکیده: پس از انقلاب صنعتی، غلظت گازهای گلخانه‌ای در جو به سرعت افزایش یافت. گرم شدن کره زمین با انتشار گازهای گلخانه‌ای ایجاد می‌شود و انتشار کربن دی‌اکسید از مهم‌ترین دلایل آن محسوب می‌شود. در حال حاضر روش‌های گوناگونی برای حذف کربن دی‌اکسید از جریان‌های گازی وجود دارد. یکی از روش‌های پیشنهاد شده، استفاده از زئولیت به عنوان جاذب است که با روش غربال مولکولی، گاز کربن دی‌اکسید را جدا می‌کند. در این مطالعه، امکان حذف کربن دی‌اکسید موجود در گاز دودکش کارخانه سیمان سبزوار توسط زئولیت کلینوپتیلولیت سبزوار بررسی شد. بدین منظور ستونی در مقیاس آزمایشگاهی طراحی و ساخته شد و تأثیر سه عامل اندازه زئولیت، نسبت ارتفاع به قطر ستون پر شده با زئولیت (L/D) و فشار گاز ورودی به ستون، بر فرایند جذب با استفاده از روش آماری تاگوچی در سه سطح مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان داد که در بازه‌ی متغیرهای مورد بررسی، مهم‌ترین عامل مؤثر بر فرایند جذب، اندازه ذره‌های زئولیت است. (L/D) نیز اثر چشمگیری بر میزان جذب داشت. در شرایط بهینه به دست آمده، اندازه ذره‌های ۲-۲٫۳۶ میلی‌متر، نسبت ارتفاع به قطر ستون ۱۰٫۸ و فشار ۹۵-۹۰ کیلو پاسکال، پس از ۱۰ دقیقه حدود ۸۰ درصد و پس از یک ساعت بیش از ۶۰ درصد CO_2 موجود در گاز دودکش توسط ستون زئولیت حذف شد.

واژه‌های کلیدی: کربن دی‌اکسید، کلینوپتیلولیت طبیعی سبزوار، روش تاگوچی، ستون پر شده، گاز دودکش.

KEY WORDS: Carbon dioxide; Sabzevar natural clinoptilolite; Taguchi method; Packed column; Flue gas.

مقدمه

مقداری از انرژی خورشید را در جو زمین نگه می‌دارند. این پدیده موجب افزایش دمای زمین و در نتیجه آب شدن یخ‌های قطبی، بالا آمدن سطح آبها، ایجاد طوفان‌های دریایی، ناپدید شدن

یکی از مسائلی که امروزه توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب نموده است افزایش گازهای گلخانه‌ای در جو زمین است. این گازها که عبارتند از CH_4 ، CFC، CO_2 ، SO_x و NO_x ،

*عقد دار مکاتبات

+E-mail: Z.mkhtari@hsu.ac.ir

حذف کاتیون‌های سنگین، ترکیب‌های نفتی و همچنین انواع گازها توسط زئولیت انجام شده است [۲۱-۱۶].

چندین گزارش در زمینه حذف CO_2 از گاز منتشر شده است که از آن جمله می‌توان به بررسی ترمودینامیکی جذب CO_2 توسط زئولیت سنتزی NaX [۱۹]، مقایسه میزان جذب CO_2 و N_2 از یک مخلوط گازی توسط زئولیت در دماهای گوناگون [۲۰]، مطالعه جذب کربن دی‌اکسید توسط ماسه سنگ غنی از زئولیت [۲۱] و مقایسه زئولیت‌ها و شبه زئولیت‌ها در فرایند غشایی به منظور جداسازی مولکول‌های سبک مانند نیتروژن، متان و کربن دی‌اکسید [۲۲] اشاره نمود. زئولیت‌های اشباع شده قابل بازیافت بوده و می‌تواند بارها بدون کاهش بازده مورد استفاده دوباره قرار گیرند. به منظور فعال‌سازی و کاربرد دوباره می‌توان از روش آهکی شدن^(۱)، گرما دادن زئولیت اشباع در خلا به مدت ۲۰ دقیقه در دمای 250°C تا دفع تمام گازهای جذب شده، استفاد نمود [۲۳، ۶].

صنعت سیمان در ایران طی سالهای اخیر به خاطر نیاز به سیمان برای اجرای پروژه‌های عمرانی، فراهم بودن زمینه‌ی صادرات سیمان به کشورهای همسایه و وجود مواد اولیه این صنعت در کشور رشد چشمگیری داشته است. با عنایت به اینکه گاز خروجی از دودکش کارخانه‌ها از جمله کارخانه سیمان از مهم‌ترین منابع تولید کربن دی‌اکسید است، مطالعه و پژوهش در زمینه حذف CO_2 از گاز دودکش این صنعت، لازم به نظر می‌رسد. با عنایت به وجود منابع غنی زئولیت در مناطق گوناگون ایران، آسانی دسترسی و ارزان بودن آن، نتیجه‌های دلخواه حذف کربن دی‌اکسید توسط زئولیت طبق گزارش‌های منتشر شده سایر پژوهشگران [۲۴-۱۹] و آسانی بازیابی آن، این پژوهش به منظور حذف CO_2 از گاز دودکش کارخانه سیمان توسط زئولیت طبیعی منطقه سبزوار انجام گرفت. در این مطالعه سه متغیر مؤثر بر فرایند با استفاده از روش آماری تاگوچی بررسی شدند. در این پژوهش برای نخستین بار از زئولیت طبیعی منطقه سبزوار برای حذف CO_2 از گاز استفاده شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاهها

زئولیت مورد استفاده در این پژوهش از معادن زئولیت منطقه چاه تلخ واقع در جنوب شهرستان سبزوار تهیه شد. سایر مواد مورد نیاز از شرکت‌های معتبر، با درجه آزمایشگاهی، خریداری شد.

برخی از جزیره‌ها، شهرها و کشورهای ساحلی خواهد شد. پس از انقلاب صنعتی، تولید CO_2 به طور چشمگیری افزایش یافت به طوری که در حال حاضر حدود ۶۰ درصد گازهای گلخانه‌ای، مربوط به کربن دی‌اکسید به دست آمده از صنایع و سوختن سوخت‌های فسیلی است [۳-۱].

گاز کربن دی‌اکسید در صنایع گوناگون از جمله نوشابه‌سازی، خاموش کردن آتش، فرایندهای ازدیادداشت از مخازن نفت، تصفیه‌خانه‌ها، صنایع تبریدی، پتروشیمی و... مورد استفاده قرار می‌گیرد. برخی از این صنایع مانند نوشابه‌سازی، CO_2 مورد نیاز خود را از سوختن سوخت‌های فسیلی تأمین می‌کنند. اثرهای زیست محیطی ورود CO_2 به جو زمین از یک سو و کاربردهای بسیار آن از سوی دیگر، توجه پژوهشگران بسیاری را به موضوع جداسازی و حذف گاز CO_2 جلب کرده است [۴-۱]. پژوهشگران روش‌های گوناگونی را مطالعه نموده‌اند [۵-۸]. یکی از روش‌های پیشنهاد شده برای حذف CO_2 از گاز، روش جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های کربن فعال و زئولیت است [۹-۱۴].

زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلوری و هیدراته فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی هستند که به دلیل ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی خود، در صنایع و پژوهش‌های علمی مورد استفاده قرار می‌گیرند. زئولیت‌ها با ویژگی‌های غربال مولکولی و تعویض یونی توانایی جذب و جداسازی مواد را دارند. عامل‌های ساختاری مانند نسبت Si/Al ، حجم، اندازه و شکل حفره‌ها و کانال‌ها در ساختار زئولیت بر میزان جذب مواد توسط زئولیت مؤثر هستند [۱۵]. نیروهای مؤثر در فرایند جذب توسط زئولیت‌ها را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد. نیروهای واندروالس که به جاذبه و برهم‌کنش جاذبه دو قطبی بستگی دارند و دیگری نیروهای الکترواستاتیک که به پلاریزاسیون و برهم‌کنش دو قطبی یا چهار قطبی وابسته هستند. نیروهای واندروالس در هر نوع نفوذکننده و در هر نوع سطحی وجود دارند. این نیروها به وضع هندسی (منفذا و کانال‌های میکروسکوپی) بستگی داشته و به مقدار جزیی از طبیعت شیمیایی ماده جاذب تأثیر می‌پذیرند. در مقابل نیروهای الکترواستاتیک به یک میدان الکتریکی در سطح جاذب و یک مولکول نفوذکننده دو قطبی یا چهار قطبی نیاز دارند. بیشتر زئولیت‌ها به علت داشتن کاتیون‌های قابل تعویض، جاذب‌های قطبی هستند. بنابراین مولکول‌هایی دو قطبی مانند آب و چهار قطبی مانند کربن دی‌اکسید بیشتر از گونه‌های غیر قطبی با وزن مولکولی همانند جذب می‌شوند. پژوهش‌های بسیاری در زمینه

(۱) Calcination

که متغیرهای دما، اندازه زئولیت، نسبت ارتفاع به قطر بستر (L/D) و فشار گاز ورودی، بر این فرایند مؤثر هستند. با توجه به محدودیت‌های عملیاتی و اقتصادی، در این مطالعه شرایط تغییر و کنترل دما مهیا نشد. در نتیجه اثر سه متغیر دیگر مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور بررسی اثر سه متغیر، اندازه زئولیت، (L/D) و فشار گاز ورودی بر فرایند جذب کربن دی‌اکسید از گاز دودکش توسط زئولیت از آرایه L_۲ روش آماری تاگوچی [۳۴] استفاده شد. در این آرایه متغیرها در سه سطح مطالعه می‌شوند. سطوح متغیرها با کمک مطالعه‌های سایر پژوهشگران [۲۸-۳۳]، محدودیت شرایط عملیاتی موجود انتخاب شدند. سطوح متغیر (L/D) در بازه‌ای تعیین شدند که باعث افت فشار زیاد در بستر نشود و سطح فشار گاز ورودی نیز چنان انتخاب شد که از یک سو باعث کاهش شدید فشار خروجی نشود و از سوی دیگر سبب تخریب دستگاه و بستر نشود. با توجه به اینکه افت فشار در برج پر شده تابع قطر مؤثر پرکن‌ها است و با کاهش اندازه پرکن‌ها افت فشار در بستر زیاد می‌شود، حد پایین متغیر اندازه ذره‌ها ۲ mm انتخاب شد. جدول ۱ متغیرهای مورد مطالعه و سطوح آن را نشان می‌دهد. آرایه L_۲ تاگوچی در جدول ۲ قابل دیدن است.

جذب کربن دی‌اکسید توسط زئولیت

مرحله‌های انجام فرایند جذب CO_۲ از گاز دودکش به طور شمایی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود برای حذف ذره‌های معلق، در مسیر گاز دودکش پیش از ورود به کمپرسور یک غبارگیر گذاشته شده است و جریان گاز با فشار قابل تنظیم وارد بستر می‌شود. میزان کربن دی‌اکسید گاز، پیش و پس از ستون پر شده به طور پیوسته، توسط دستگاه گازسنج اندازه‌گیری می‌شود. در تمام آزمایش‌ها غلظت CO_۲ ورودی به ستون به تقریب ثابت و برابر ۱۸٪ بود. این مقدار شامل CO_۲ به دست آمده از سوختن سوخت (توسط دستگاه گازسنج و با کمک معادله ۱ قابل اندازه‌گیری است) و CO_۲ به دست آمده از تجزیه کربنات کلسیم (با نوشتن موازنه مواد محاسبه می‌شود) می‌باشد.

در بخش مطالعه کارایی زئولیت‌های اصلاح شده، فرایند جذب با شرایط اندازه زئولیت ۲/۳۶-۲ mm، نسبت ارتفاع به قطر ۱/۲ و فشار گاز ورودی ۸۵-۸۰ Kpa و در بخش مطالعه متغیرهای مؤثر بر فرایند، آزمایش‌ها طبق آرایه L_۲ تاگوچی (جدول ۲) انجام شد.

به منظور جذب کربن دی‌اکسید توسط زئولیت، ستونی به طول ۳۵ و قطر ۲/۵ سانتی‌متر از جنس شیشه ساخته شد و با استفاده از دو توری نگهدارنده زئولیت‌ها به صورت یک بستر در ستون قرار گرفتند. میزان کربن دی‌اکسید گاز ورودی و خروجی ستون به طور پیوسته توسط دستگاه گازسنج^(۱) (مدل Testo350-XL، ساخت شرکت زیمنس آلمان) اندازه‌گیری شد. طول میله سنجش نمونه‌برداری استاندارد دستگاه ۷۰۰ mm است که دما را تا ۱۰۰۰°C تحمل می‌کند. این دستگاه گازهای O_۲، N_۲ و CO را به طور مستقیم توسط حسگر اندازه‌گیری می‌کند. اما گاز CO_۲ را به‌طور غیر مستقیم و بر حسب درصد اکسیژن اندازه‌گیری شده محاسبه می‌کند [۲۷-۲۵]. معادله (۱) روش محاسبه میزان CO_۲ به دست آمده از سوختن را نشان می‌دهد.

$$CO_2 = CO_{2max} \frac{20.94\% - O_2[\%]}{20.94\%} \quad (1)$$

که مقدار CO_{۲max} برای سوخت نفت کوره ۱۵/۵ است.

تعیین ویژگی‌های زئولیت

آنالیز عنصری زئولیت توسط XRF^(۲)، تشخیص درصد کانی‌های تشکیل دهنده زئولیت توسط XRD^(۳) و تعیین میزان سطح قابل دسترسی حفره‌های زئولیت (BET)^(۴) به‌وسیله دستگاه Nanosord به صورت تک نقطه‌ای انجام شد.

آماده‌سازی و اصلاح زئولیت

زئولیت تهیه شده ابتدا آسیاب و سپس توسط الک‌های استاندارد دانه‌بندی شد و با آب مقطر شستشو داده شد [۲۸-۲۹]. اصلاح سطح زئولیت آماده شده با چهار نوع اسید فسفریک، نیتریک، هیدروکلریک و سولفوریک به طور مجزا انجام شد. بدین منظور مقدار ۲۰g زئولیت به ۲۵۰mL محلول یک مولار اسید افزوده شد و به مدت ۶h در دمای ۶۰°C با دور ۱۵۰rpm هم‌زده شد [۳۰]. سپس فاز جامد به وسیله کاغذ صافی جدا شد و با آب مقطر تا رسیدن به pH=۷ شستشو داده شد. زئولیت اصلاح شده پس از خشک شدن برای جلوگیری از جذب رطوبت در داخل خشکانه^(۵) نگهداری شد.

بررسی متغیرهای مؤثر

مطالعه‌ی گزارش‌های منتشر شده در زمینه حذف کربن دی‌اکسید از گاز دودکش توسط جاذب‌های جامد [۲۸-۳۳] نشان داد

(۱) Gas Analyzer

(۲) X-Ray Fluorescence

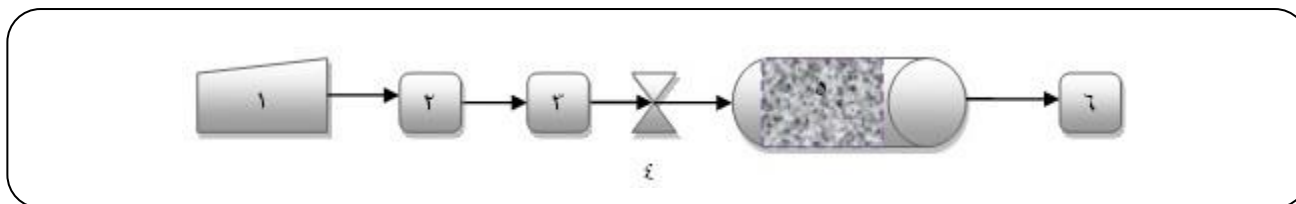
(۳) X-Ray Diffractometer

(۴) Brunauer-Emmett-Teller theory

(۵) Desiccator

جدول ۱- متغیرهای مورد مطالعه و سطح‌های مورد بررسی در طراحی آماری به روش تاگوچی.

کد متغیر مورد مطالعه	متغیر مورد مطالعه	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
A	اندازه ذرات (mm)	۲-۲,۳۶	۴,۷۵-۲,۳۶	۲۵-۵۰
B	نسبت ارتفاع به قطر ستون جذب (L/D)	۱,۲ (۳ به ۲,۵)	۳,۶ (۹ به ۲,۵)	۱۰,۸ (۲۷ به ۲,۵)
C	فشار (KPa)	۷۰-۷۵	۸۰-۸۵	۹۰-۹۵



شکل ۱- طرح شمایی فرایند جذب CO₂ توسط بستر زئولیت، ۱- دود کش، ۲- غبار گیر، ۳- کمپرسور، ۴- شیر تنظیم فشار، ۵- بستر جاذب، ۶- گازسنج.

اصلاح شده توسط فسفریک اسید و زئولیت اصلاح نشده به ترتیب درصد جذب بالاتری نسبت به سایر زئولیت‌ها دارند، این امر ممکن است به دو علت باشد، اول اینکه اصلاح زئولیت با اسید باعث آلومینیوم‌زدایی و در نتیجه افزایش نسبت Si/Al می‌شود. با افزایش نسبت Si/Al، خاصیت غیر قطبی سطح افزایش می‌یابد و این سطح برای جذب CO₂ که یک مولکول چهارقطبی است مناسب نمی‌باشد. دلیل دوم بزرگ شدن حفره‌های داخل زئولیت پس از اصلاح زئولیت با اسید است. آلومینیوم‌زدایی با اسید بر اساس مبادله کاتیون‌ها با یون‌های هیدرونیوم (H₃O⁺) می‌باشد که باعث جایگزینی پروتون‌هایی با شعاع کوچک به جای کاتیون‌هایی با شعاع بزرگتر شده در نتیجه اندازه منافذ بزرگتر می‌شود [۲۹] که ممکن است مانع از نگهداری CO₂ درون منافذ زئولیت شود. H₃PO₄ به دلیل خاصیت اسیدی ضعیف نمی‌تواند تغییر چندانی در نسبت Si/Al زئولیت بدهد. در نتیجه خاصیت غیر قطبی سطح و بزرگ شدن اندازه حفره‌ها در اصلاح با این اسید رخ نمی‌دهد. علت بهبود میزان جذب در زئولیت اصلاح شده با فسفریک اسید در مقایسه با زئولیت بدون اصلاح ممکن است به دلیل خروج مولکول‌های احتمالی موجود در کانال‌های زئولیت در اثر تماس با اسید و باز شدن کانال‌ها باشد. به با توجه تفاوت کم درصد جذب زئولیت اصلاح نشده و زئولیت اصلاح شده با فسفریک اسید، به منظور قابلیت اجرای ساده‌تر و اقتصادی‌تر شدن فرایند، از زئولیت اصلاح نشده برای ادامه کار استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های زئولیت

طبق نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز زئولیت توسط دستگاه XRD، ۷۶ درصد زئولیت طبیعی منطقه سبزوار، کلینوپتیلولیت و بقیه آن کلسیت است. نتیجه‌های آنالیز زئولیت توسط XRF در جدول ۳ خلاصه شده است. طبق این نتیجه‌ها نسبت جرمی SiO₂/Al₂O₃ در این زئولیت برابر ۶/۵۵ و درصد ترکیب‌های فرار نمونه ۱۵/۶۲ درصد است.

نتیجه‌های آنالیز BET نشان داد که زئولیت طبیعی منطقه سبزوار در اندازه ۲-۲,۳۶ mm، سطح کمی معادل ۸,۳۷۳ m²/g دارد. اما با اسید شویی سطح ویژه آن افزایش یافته و برای زئولیت اصلاح شده با سولفوریک اسید با همان اندازه به ۱۷/۷۴ m²/g می‌رسد. این امر نشان دهنده تأثیر اسید بر افزایش تعداد و اندازه خلل و فرج ساختار زئولیت است.

مقایسه کارایی زئولیت‌های اصلاح شده

سطح زئولیت طبیعی با چهار نوع اسید اصلاح شد و کارایی آن در فرایند جذب CO₂ با شرایط نسبت ارتفاع به قطر ۱,۲، فشار گاز ورودی ۸۰-۸۵ kPa و اندازه ذره‌ها ۲-۲,۳۶mm، در مقایسه با زئولیت اصلاح نشده بررسی شد. در فاصله‌های زمانی معین، غلظت CO₂ گاز خروجی تعیین و توان جذب CO₂ توسط زئولیت محاسبه شد (جدول ۴). مطابق نتیجه‌های به دست آمده زئولیت

جدول ۲- آرایه L_۹ تاگوچی و نتیجه‌های به دست آمده از آن در زمان‌های گوناگون.

میانگین درصد جذب در زمان‌های گوناگون				سطوح متغیرها			شماره آزمایش
۶۰ min	۳۰ min	۲۰ min	۱۰ min	فشار گاز ورودی (kpa)	(L/D)	اندازه زئولیت (mm)	
۰	۲۱,۱۳	۴۶,۹۰	۴۸,۴۵	۷۰-۷۵	۱,۲	۲-۲,۳۶	۱
۴۵,۶۰	۵۷,۱۴	۵۸,۲۴	۵۹,۸۹	۸۰-۸۵	۳,۶	۲-۲,۳۶	۲
۶۲,۵۹	۷۰,۷۶	۷۴,۴۳	۷۷,۹۴	۹۰-۹۵	۱۰,۸	۲-۲,۳۶	۳
۰	۲۱,۰۵	۳۲,۱۰	۴۴,۲۱	۸۰-۸۵	۱,۲	۴,۷۵-۲,۳۶	۴
۱۵,۳۰	۳۳,۳۳	۶۳,۴۸	۵۱,۹۱	۹۰-۹۵	۳,۶	۴,۷۵-۲,۳۶	۵
۱۸,۴۷	۳۸,۵۸	۵۰,۵۴	۵۶,۵۲	۷۰-۷۵	۱۰,۸	۴,۷۵-۲,۳۶	۶
۰	۰	۱۸,۵۵	۲۸,۳۵	۹۰-۹۵	۱,۲	۲۵-۵۰	۷
۷,۶۰	۲۳,۹۱	۳۸,۵۸	۴۴,۵۶	۷۰-۷۵	۳,۶	۲۵-۵۰	۸
۹,۸۳	۲۱,۸۵	۳۳,۳۳	۴۵,۹۰	۸۰-۸۵	۱۰,۸	۲۵-۵۰	۹

جدول ۳- درصد عناصر موجود در زئولیت طبیعی منطقه سبزوار با استفاده از آنالیز XRF.

اجزا	SiO _۲	Al _۲ O _۳	Na _۲ O	MgO	CaO	K _۲ O	TiO _۲	MnO	P _۲ O _۵	Fe _۲ O _۳	SO _۲	ترکیب‌های فرار ^(۱)
درصد وزنی (%)	۶۲,۶۸	۹,۵۷	۲,۴۳	۰,۷۷	۵,۵۱	۱,۷۶	۰,۱۷	۰,۰۹	۰,۰۳	۰,۰۴۱	۰,۰۰	۱۵,۶۲

(1) Loss of ignition

جدول ۴- مقایسه درصد جذب CO_۲ توسط زئولیت اصلاح شده با اسیدهای گوناگون با شرایط اندازه ذرات ۲/۶-۲ mm، نسبت ارتفاع به قطر ۱/۲ و فشار گازی ۸۵-۸۰ kPa.

درصد جذب (%)				جاذب مورد استفاده
۶۰ min	۳۰ min	۲۰ min	۱۰ min	
۳,۱۲	۳۰,۲۰	۴۸,۹۵	۵۲,۶۰	زئولیت اصلاح نشده
۰	۶,۱۸	۲۱,۶۴	۴۲,۷۸	زئولیت اصلاح شده با HCl
۰	۰	۱۶,۴۱	۳۹,۸۰	زئولیت اصلاح شده با HNO _۳
۰	۱,۴۷	۱۸,۲۲	۳۴,۴۸	زئولیت اصلاح شده با H _۲ SO _۴
۱۹,۰۲	۴۰	۵۱,۶۳	۶۱,۴۱	زئولیت اصلاح شده با H _۲ PO _۴

جدول ۵ - تجزیه و تحلیل نتیجه‌های به دست آمده از آرایه متعامد L_9 توسط نرم افزار Qualitek-4.

متغیر مورد بررسی	درجه آزادی	مجموع مربعات	ناسازگاری ^(۱)	نسبت سازگاری ^(۲)	مجموع مربعات خالص ^(۳)	درصد
اندازه ذره‌های زئولیت	۲	۷۵۸,۷۰۲	۳۷۹,۳۵۱	۷,۵۶۸	۶۵۸,۴۵۵	۴۴,۸۲۲
L/D	۲	۵۹۴,۲۲۸	۲۹۷,۱۱۴	۵,۹۲۷	۴۹۳,۹۸۱	۳۳,۶۲۶
فشار	۲	۱۵,۸۴۸	۷,۹۲۴	۰,۱۵۸	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰
خطا و دیگر موارد	۲	۱۰۰,۲۴۶	۵۰,۱۲۳			۲۱,۵۵۲
کل	۸	۱۴۶۹,۰۲۷				۱۰۰,۰۰۰٪

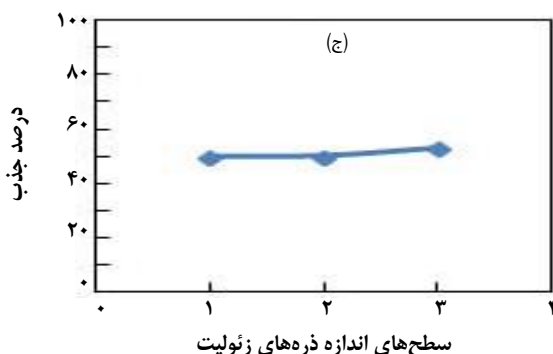
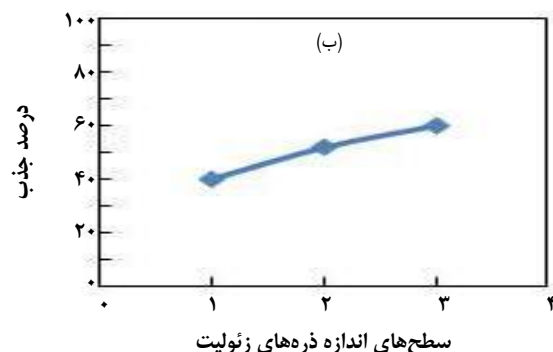
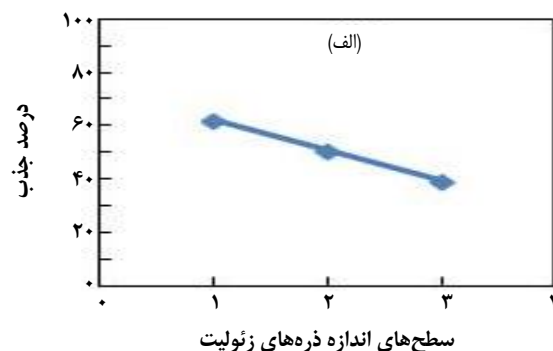
(1) Variance, (2) F-Ratio, (3) Pure Sum

متغیرهای مؤثر بر فرایند جذب

به منظور بررسی اثر متغیرهای (L/D)، فشار گاز ورودی و اندازه زئولیت از روش آماری تاگوچی استفاده شد. آزمایش‌ها طبق آرایه L_9 تاگوچی انجام شد. غلظت گاز خروجی از ستون در فاصله‌های زمانی مشخص توسط گازسنج اندازه‌گیری شد، میانگین نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۲ نشان داده شده است. مطابق نتیجه‌ها، همان‌گونه که انتظار می‌رود با گذشت زمان میزان درصد جذب به دلیل اشباع شدن زئولیت کاهش می‌یابد. تجزیه و تحلیل نتیجه‌ها بر اساس درصد جذب پس از ۱۰ دقیقه، با استفاده از نرم افزار Qualitek 4 انجام شد. این نتیجه‌ها در جدول ۵ قابل دیدن است. طبق نتیجه‌های موجود بیش‌ترین اثر، ۴۴/۸۲ درصد، مربوط به اندازه ذره‌های زئولیت می‌باشد و L/D نیز با سهم ۳۳/۶۲ درصد به میزان چشمگیری بر فرایند جذب مؤثر است. طبق این جدول فشار در بازه‌ی مورد بررسی تأثیری بر فرایند جذب ندارد. بازه‌ی تغییر فشار به دلیل محدودیت‌های موجود مانند ایجاد مشکل برای دستگاه و تخریب آن در فشارهای بالا و افت فشار ایجاد شده در فشارهای پایین، به نسبت کوچک بود. در نتیجه تأثیر این متغیر نسبت به دو متغیر دیگر خیلی کمتر است. علت سهم بالای خطا، انجام آزمایش‌ها به صورت سری و تغییرهای کوچک غلظت CO_2 در گاز ورودی (۱۹/۵-۱۸/۲) و ستون خالی آرایه L_9 می‌باشد. شکل ۲ تأثیر تک تک متغیرها بر فرایند را نشان می‌دهد.

اثر اندازه ذره‌های زئولیت بر میزان جذب

همان‌گونه که در شکل ۱- الف دیده می‌شود میزان جذب با اندازه ذره‌ها نسبت عکس دارد. با کاهش اندازه ذره‌ها، سطح تماس جاذب و در نتیجه میزان جذب افزایش می‌یابد. این نتیجه با نتیجه‌های منصور و همکاران [۲۸]،



شکل ۲- تغییر درصد جذب (پس از ۱۰ دقیقه از آغاز فرایند) بر حسب تغییر الف) اندازه ذره‌های زئولیت، ب) نسبت ارتفاع به قطر ستون (L/D) و ج) فشار گاز ورودی به ستون.

شرایط بهینه متغیرها و آزمون تأیید

از جمله برتری‌های روش تاگوچی و نرم‌افزار Qualitek-4 پیشنهاد شرایط بهینه متغیرها در سطوح مورد بررسی آنها است. شرایط بهینه پیشنهاد شده برای این فرایند عبارت است از: سطح اول اندازه ذره‌های زئولیت، سطح سوم L/D و فشار. پاسخ پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار در شرایط بهینه ۷۳/۳۲۷ درصد جذب در ۱۰ دقیقه اول فرایند است. انجام آزمایش تأیید در این شرایط میزان جذب ۷۷/۹۴ درصد را نشان می‌دهد که با سطح اطمینان ۹۰ درصد با مقدار پیش‌بینی شده سازگاری دارد.

نتیجه‌گیری

با توجه به رشد روز افزون صنایع و پیرو آن افزایش تولید CO_۲ و به دنبال افزایش گازهای گلخانه‌ای و مشکل‌های بسیار ناشی از آن، مطالعه‌ای در زمینه کاهش میزان گاز CO_۲ خروجی از صنعت سیمان با استفاده از فرایند جذب به‌وسیله‌ی زئولیت طبیعی منطقه سبزوار انجام شد. در این پژوهش اثر سه متغیر اندازه ذره‌های زئولیت، نسبت ارتفاع به قطر بستر (L/D) و فشار گاز ورودی به بستر، بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که در بازه‌ی متغیرهای مورد بررسی، مؤثرترین عامل بر فرایند جذب، اندازه ذره‌های زئولیت است. میزان جذب با اندازه ذره‌های زئولیت نسبت وارون و با L/D بستر و فشار گاز ورودی به ستون نسبت مستقیم دارد. این مطالعه نشان داد که در شرایط بهینه متغیرهای مورد بررسی، پس از ۱۰ دقیقه از آغاز فرایند حدود ۸۰٪ و پس از یک ساعت بیش از ۶۰٪ CO_۲ موجود در گاز دودکش را می‌توان توسط بستر زئولیت حذف نمود. به طور کلی با توجه به برتری‌ها و ویژگی‌های جاذب مورد مطالعه، فراوانی آن در مناطق گوناگون ایران به صورت معادن طبیعی، قیمت ارزان و سادگی تهیه آن می‌توان گفت که استفاده از زئولیت طبیعی به عنوان جاذب، می‌تواند روش مناسبی برای جداسازی CO_۲ از گاز دودکش کارخانه سیمان باشد.

فهرست نمادها

L/D	نسبت ارتفاع به قطر ستون جذب (m/m)
L _۰	آرایه متعامد تاگوچی برای سه متغیر در سه سطح

ارتان^(۱) و همکاران [۲۹] و موراتان^(۲) و همکاران [۳۰] مطابقت دارد. شیب تند تغییرهای میزان جذب در برابر تغییر اندازه ذره‌ها، تأثیر بالای این متغیر بر فرایند را به خوبی نشان می‌دهد.

اثر L/D بر میزان جذب

با افزایش نسبت ارتفاع به قطر بستر (L/D)، میزان جذب به دلیل افزایش زمان تماس گاز با زئولیت، افزایش می‌یابد (شکل ۱-ب). منصوروی و همکاران [۲۸] و ارتان و همکاران [۲۹] نیز نتیجه‌های همانندی به دست آورده‌اند. شیب به نسبت زیاد تغییر میزان جذب در برابر تغییر L/D، اثر این متغیر بر فرایند را بهتر نشان می‌دهد.

اثر فشار بر میزان جذب

همان‌گونه که در شکل ۲-ج دیده می‌شود با افزایش فشار گاز ورودی، میزان جذب بهبود می‌یابد. ولی در بازه‌ی فشار مورد مطالعه تغییر بسیار اندک می‌باشد. شیب کند تغییرها اثر ناچیز این متغیر را بیان می‌کند. بازه‌ی تغییر فشار به دلیل محدودیت‌های عملیاتی موجود مانند تخریب بستر در فشارهای بالا و افت فشار در فشارهای پایین، به نسبت کوچک بود. در نتیجه تأثیر این متغیر نسبت به دو متغیر دیگر خیلی کمتر است. در گزارش پژوهشگرانی همچون کالیپ کیلار^(۳) و همکاران [۳۰]، ژوو^(۴) و همکاران [۳۱] و لیانگ یو^(۵) و همکاران [۳۲] به دلیل استفاده کردن از فشارهای بالاتر تأثیر مستقیم فشار بر فرایند جذب CO_۲ توسط زئولیت به صورت آشکارتری دیده می‌شود. طبق نتیجه‌های این پژوهشگران با افزایش فشار میزان جذب افزایش می‌یابد. براساس گزارش‌های منتشر شده [۹] اثر دما و فشار بر فرایند جذب CO_۲ توسط چند نوع زئولیت، وارون هم‌دیگر است. با کاهش دما میزان جذب افزایش یافته و با افزایش آن جذب کاهش می‌یابد.

در این پژوهش برای به دست آوردن معادله ریاضی بین متغیرها، از روش برازش در نرم‌افزار Minitab 16 استفاده شد. معادله‌ی (۲)، معادله ریاضی بین متغیرهای مؤثر بر فرایند جذب CO_۲ توسط زئولیت طبیعی منطقه سبزوار را نشان می‌دهد.

$$Y = 0.504 - 0.12A + 0.989B + 0.144C \quad (2)$$

که در آن A، B، C کد متغیر مورد مطالعه (جدول ۱) و Y درصد جذب می‌باشد. ضریب همبستگی این معادله ۹۲/۵٪ است که نشان‌دهنده توافق به نسبت خوب بین مدل آرایه شده و نتیجه‌های آزمایشگاهی است.

(۱) Ertan

(۲) Moratan

(۳) Kalipcilar

(۴) Zhou

(۵) Liang Yu

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۸/۱۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۳/۱۸

مراجع

- [1] Angulo-Browna F., Sa´ nchez-Salasa N., Barranco-Jime´nez b M.A., Rosales M.A., [Possible Future Scenarios for Atmospheric Concentration of Greenhouse Gases: A Simplified Thermodynamic Approach](#), *Renew. Energ.*, **34**(11): 2344–2352 (2009).
- [2] Bani Shahabadi M., Yerushalmi L., Haghighat F., [Impact of Process Design on Greenhouse Gas \(GHG\) Generation by Wastewater Treatment Plants](#), *Water. Res.(IWA)*, **43**(10): 2679-2687 (2009).
- [3] Stangeland A., [A model for the CO₂ Capture Potential](#), *Int. J. Greenhouse Gas Control.*, **1**(4): 418-429 (2007).
- [۴] سودمند اصلی، علیرضا؛ فاتحی‌فر، اسماعیل، بررسی روش‌های مختلف جذب دی اکسیدکربن از گازهای خروجی نیروگاه‌ها، انتخاب روش بهینه جذب و طراحی واحدی برای تولید CO₂ مورد نیاز صنایع نوشابه‌سازی، "نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران"، ۵-۳ آذرماه، دانشگاه علم و صنعت ایران (۱۳۸۳).
- [5] Bae Y.S., Snurr R.Q., [Development and Evaluation of Porous Materials for Carbon Dioxide Separation and Capture](#), *Angew. Chem. Int.*, **50**(49): 11586-11596 (2011).
- [۶] رضایی، فاطمه؛ صدرعاملی، سید مجتبی؛ توفیقی داریان، جعفر؛ مفرحی، مسعود، [جداسازی مخلوط گازی کربن دی‌اکسید و نیتروژن با روش جذب سطحی با تناوب فشار - خلا، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران](#)، **۳۲**(۳): ۳۹ تا ۴۵ (۱۳۹۲).
- [9] Bonenfant D., Kharoune M., Niquette P., Mimeault M., Hausler R., [Advances in Principal Factors Influencing Carbon Dioxide Adsorption on Zeolites](#), *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9**(1): 1-7 (2008).
- [10] Ackley M.W., Rege S.U., Saxena H., [Application of Natural Zeolites in the Purification and Separation of Gases](#), *Microporous Mesoporous Mater.*, **61**(1-3): 25-42 (2003).
- [11] Morishige K., [Adsorption and Separation of CO₂/CH₄ on Amorphous Silica Molecular Sieve](#), *J. Phys. Chem.*, **115**(19): 9713-9718 (2011).
- [12] Saha D., Bao Z., Jia F., Deng S., [Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177 and Zeolite 5A](#), *Environ. Sci. Technol.*, **44**(5): 1820-1826 (2010).
- [13] Krishna R., Van Baten J.M., [Segregation Effects in Adsorption of CO₂-Containing Mixtures and Their Consequences for Separation Selectivities in Cage-Type Zeolites](#), *Sep.Purif. Technol.*, **61**(3): 414–423 (2008).
- [15] Davis M.E., Iobo R.F., [Zeolite and Molecular Sieve Synthesis](#), *Chem.Mater.*, **4**(4): 756-768 (1992).

[۱۶] مرتضوی، سیدباقر؛ اصیلیان مهابادی، حسن؛ فقیه زاده، سقراط؛ سالم، محمد؛ کاظمیان، حسین؛ شاه طاهری، سیدجمال الدین، حذف آمونیاک از هوا به وسیله زئولیت‌های طبیعی اصلاح شده (کلینوپتیلولیت) ایران با استفاده از روش تبادل یون، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲): ۲۲ تا ۳۱، ۳۸ (۱۳۸۲).

[۱۷] قاسمی مبتکر، حسین؛ کاظمیان، حسین؛ زینالی دانالو، میرعلی‌اصغر؛ ملکی نژاد، رضا؛ پاکزاد، سیدمحمدرضا؛ بررسی پارامترهای موثر بر فرایند جذب همزمان برخی از کاتیون‌های سنگین به‌وسیله زئولیت‌های سنتزی P و A تهیه شده از کلینوپتیلولیت طبیعی ایران، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲): ۲۵ تا ۸۷، ۹۵ (۱۳۸۵).

[۱۸] مختاری حسینی، زهرابگم؛ شنوائی زارع، توکتم؛ صالح آبادی، خدیجه؛ حذف گازوئیل از لجن مخازن نگهداری گازوئیل توسط زئولیت طبیعی، "چهاردهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران"، ۲۷-۲۵ مهرماه، دانشگاه صنعتی شریف، تهران (۱۳۹۱).

[19] Pulin A.L., Fomkin A.A., *Thermodynamic of CO₂ Adsorption on Zeolite NAX in Wide Intervals of Pressures and Temperatures*, *Russ. Chem. B+.*, **53**: 1630-1634 (2004).

[20] Shao W., Zhang L., Li L., Lee R. L., *Adsorption of CO₂ and N₂ on Synthesized NAY Zeolite at High Temperatures*, *J. Int. Adsorpt Soc.*, **15**: 497-505 (2009).

[21] Luquot L., Andreani M., Gouze P., Camps P., *CO₂ Percolation Experiment Through Chlorite/Zeolite-Rich Sandstone (Pretty Hill Formation - Otway Basin-Australia)*, *Chem. Geol.*, **294**: 75-88 (2012).

[۲۲] ایران نژاد، امیر؛ اشرف تالش، سید سیامک؛ فاطمی، شهره؛ عمرانی، پیمان؛ سالم، امین، بررسی و مقایسه زئولیت‌ها و شبه زئولیت‌ها در فرآیند غشایی جهت جداسازی مولکول‌های سبک (نیترژن، متان، دی‌اکسید کربن)، نشریه مهندسی شیمی ایران، (۸): ۴۵ تا ۵۵، ۷۱ (۱۳۸۸).

[۲۴] واشقانی فراهانی، ابراهیم؛ ابراهیم نژاد، معصومه؛ پاک سرشت، سعید؛ رشیدی، علیمراد، امکان‌سنجی استفاده از جذب سطحی برای جداسازی نیترژن از متان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲): ۲۱ تا ۳۵، ۴۸ (۱۳۸۱).

[23] Minh T.H., Guy W.A., Dianne E.W., *Reducing the Cost of CO₂ Capture from Flue Gases Using Pressure Swing Adsorption*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(14): 4883-4890 (2008).

[۲۵] جوادی، سید محمد؛ مقیمان محمد، اندازه‌گیری آزمایشگاهی اثر افزایش دمای سوخت گاز طبیعی بر درخشندگی شعله و انتشار آلاینده NO در یک دیگ ۱۲۰ کیلوواتی، مجله علمی - پژوهشی سوخت و احتراق، (۴): ۱ تا ۷۳، ۸۷ (۱۳۹۰).

[26] www.testo.com

[27] www.unitemp.com

[۲۸] منصوری، نبی‌اله؛ مسعودی‌نژاد، محمدرضا؛ اصیلیان، حسن؛ مفرشی، آزاده، اثر پارامترهای مختلف بر توان جذب زئولیت کلینوپتیلولیت برای حذف گاز دی‌اکسیدنیتروژن، فصلنامه علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، ۱۴(۳): ۱۹۷ تا ۲۰۵ (۱۳۸۹).

- [29] Ertan A., Cakicioglu-ozkan F., *CO₂, N₂ and Ar Adsorption on Acid (HCl, HNO₃, H₂SO₄ and H₃PO₄) Treated Zeolites* . *J. Int. Adsorpt Soc.*, **11**: 151-156 (2005).
- [30] Murathan A., Biçer A., Alicilar A., Murathan A, *Effects of Various Parameters on Removal of N₂ Gases in Fix Beds by Adsorption on Sepiolite*, *Water Air Soil Pollut.*, **132**(3-4): 365-372 (2010).
- [31] Sen D., Kalipcilar H., Yilmaz L., *Development of Polycarbonate Based Zeolite 4A Filled Mixed Matrix Gas Separation Membrane*, *J. Membr. Sci.*, **303**(1-2): 194-203 (2007).
- [32] Zhou Z.H., Yang J.H., Chang L. F., Zhang Y., Sun W.G., Wang J.Q., *Novel Preparation of NaA/Carbon Nanocomposite Thin Films with High Permeance for CO₂/CH₄ Separation*, *Chinese chem Lett.*, **18**(4): 455-457 (2007).
- [33] Yu L., Gong J., Zeng C., Zhang L., *Synthesis of Binderless Zeolite X Microspheres and Their CO₂ Adsorption Properties*, *Sep. Purif. Technol.*, **118**(30): 188–195 (2013).
- [34] Roy R., "*A primer on the Taguchi method*", Van Nostrand Reinhold, New York (1990).