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 کمالی‌فر
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 دلیل‌های 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 پرشده با زئولیت (L/D) و فشار گاز ورودی به ستون، بر فرایند جذب با استفاده از روش آماری تاگوچی در سه سطح مورد بررسی قرارگرفت. 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 اثرچشمگیری بر میزان جذب داشت. در شرایط بهینه به‌دست آمده، اندازه ذره‌های ۲٫۳۶-۲ میلی متر، نسبت ارتفاع به قطر ستون۱۰٫۸ 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 دی اکسید، کلینوپتیلولیت طبیعی سبزوار، روش تاگوچی، ستون پر شده، گاز دودکش.

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

مقدمه

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

*عهده دار مکاتبات
+E-mail: Z.mkhtari@hsu.ac.ir

Archive of SID
www.SID.ir

برخی از جزیره‌ها, شهرها و کشورهای ساحلی خواهد شد. پس از انقلاب صنعتی، تولید CO_2 به طور چشمگیری افزایش یافت به‌طوری 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 ازدیادبرداشت 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 [۸-۵]. یکی از روش‌های پیشنهاد شده برای حذف CO_2 از گاز، روش جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های کربن فعال و زئولیت است [۱۴-۹].

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 برهم کنش 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 (منفذها 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 نفوذ کنندهٔ 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 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 N_2 و CO_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 می‌توانند 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 ۲۵۰°C تا دفع تمام گازهای جذب شده، استفاده 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.

(۱) Calcination

Archive of SID
www.SID.ir

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 ۷۰۰mm است که دما را تا ۱۰۰۰°C تحمل می‌کند. این دستگاه گازهای N_2، O_2 و CO را به طور مستقیم توسط حسگر اندازه‌گیری می‌کند. اما گاز CO_2 را به‌طور غیر مستقیم و بر حسب درصد اکسیژن اندازه گیری شده محاسبه می‌کند [۲۷-۲۵]. معادله (۱) روش محاسبه میزان CO_2 به دست آمده از سوختن را نشان می‌دهد.

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

که مقدار CO_{2max} برای سوخت نفت کوره ۱۵/۵ است.

تعیین ویژگی‌های زئولیت

آنالیز عنصری زئولیت توسط XRF[۲]، تشخیص درصد کانی های 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.

آماده سازی و اصلاح زئولیت

زئولیت تهیه شده ابتدا آسیاب و سپس توسط الک‌های استاندارد دانه‌بندی شد و با آب مقطر شستشو داده شد [۲۹-۲۸].

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[۳۳-۲۸] نشان داد 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. درنتیجه 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_9 روش آماری تاگوچی [۳۴] استفاده شد. در این آرایه متغیرها در سه سطح مطالعه می‌شوند. سطوح متغیرها باکمک مطالعه‌های سایر پژوهشگران [۳۳-۲۸]، 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_9 تاگوچی در جدول ۲ قابل دیدن است.

جذب کربن دی‌اکسید توسط زئولیت

مرحله‌های انجام فرایند جذب CO_2 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 پرشده به طور پیوسته، توسط دستگاه گازسنج اندازه‌گیری می‌شد. در تمام آزمایش‌ها غلظت CO_2 ورودی به ستون به تقریب ثابت و برابر ۱۸٪ بود. این مقدار شامل CO_2 به دست آمده از سوختن سوخت (توسط دستگاه گازسنج و با کمک معادله ۱ قابل اندازه‌گیری است) و CO_2 به دست آمده از تجزیه کربنات کلسیم (با نوشتن موازنه مواد محاسبه می‌شود) می‌باشد.

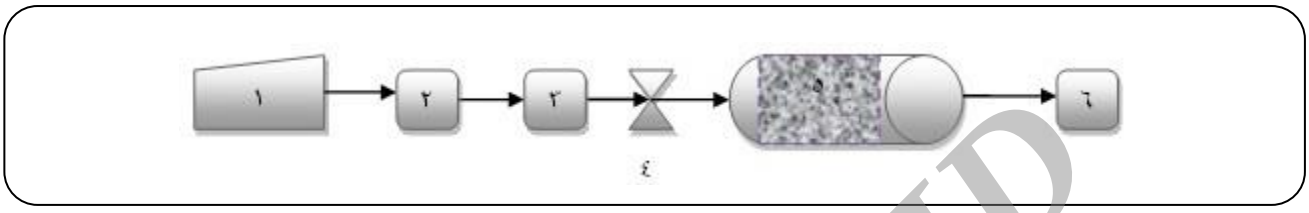
در بخش مطالعه کارایی زئولیت‌های اصلاح شده، فرایند جذب با شرایط اندازه زئولیت ۲/۳۶-۲ mm، نسبت ارتفاع به قطر ۱/۲ و فشار گاز ورودی ۸۵-۸۰ Kpa و در بخش مطالعه متغیرهای مؤثر بر فرایند، آزمایش‌ها طبق آرایه L_9 تاگوچی(جدول ۲) انجام شد.

(۱) Gas Analyzer
(۲) X- Ray Fluorescence
(۳) X-Ray Diffractometer
(۴) Brunauer–Emmett–Teller theory
(۵) Desiccator

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۱ـ 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 ۱ـ طرح شمایی فرایند جذب CO_2 توسط بستر زئولیت، ۱ـ دود کش، ۲ـ غبار گیر، ۳ـ کمپرسور، ۴ـ شیر تنظیم فشار، ۵ ـ بستر جاذب، ۶ ـ گازسنج.

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 SiO_2/Al_2O_3 در این زئولیت برابر ۶٫۵۵ و درصد ترکیب‌های فرار نمونه ۱۵٫۶۲ درصد است.

نتیجه‌های آنالیزBET نشان داد که زئولیت طبیعی منطقه سبزوار در اندازه ۲-۲٫۳۶ mm، سطح کمی معادل ۸٫۳۷۳ m^2/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 m^2/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 CO_2 با شرایط نسبت ارتفاع به قطر ۱٫۲، فشار گاز ورودی ۸۵-۸۰ kPa و اندازه ذره‌ها ۲-۲٫۳۶mm، در مقایسه با زئولیت اصلاح نشده بررسی شد. در فاصله‌های زمانی معین، غلظت CO_2 گاز خروجی تعیین و توان جذب CO_2 توسط زئولیت محاسبه شد (جدول ۴). مطابق نتیجه‌های به دست آمده زئولیت 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 CO_2 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 (H_3O^+) 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 CO_2 درون منافذ زئولیت شود. H_3PO_4 به دلیل خاصیت اسیدی ضعیف نمی‌تواند تغییر چندانی در نسبت Si/Al زئولیت بدهد. درنتیجه 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.

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۲ـ آرایه L_9تاگوچی و نتیجه‌های به دست آمده از آن در زمان‌های گوناگون.

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

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

اجزا	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	MgO	CaO	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Fe_2O_3	SO_3	ترکیب‌های فرار[1]
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

(۱) Loss of ignition

جدول ۴ـ مقایسه درصد جذب CO_2 توسط زئولیت اصلاح شده با اسیدهای گوناگون با شرایط اندازه ذرات mm ۲٫۶–۲، نسبت ارتفاع به قطر ۱٫۲ و فشار گازی kPa ۸۵–۸۰.

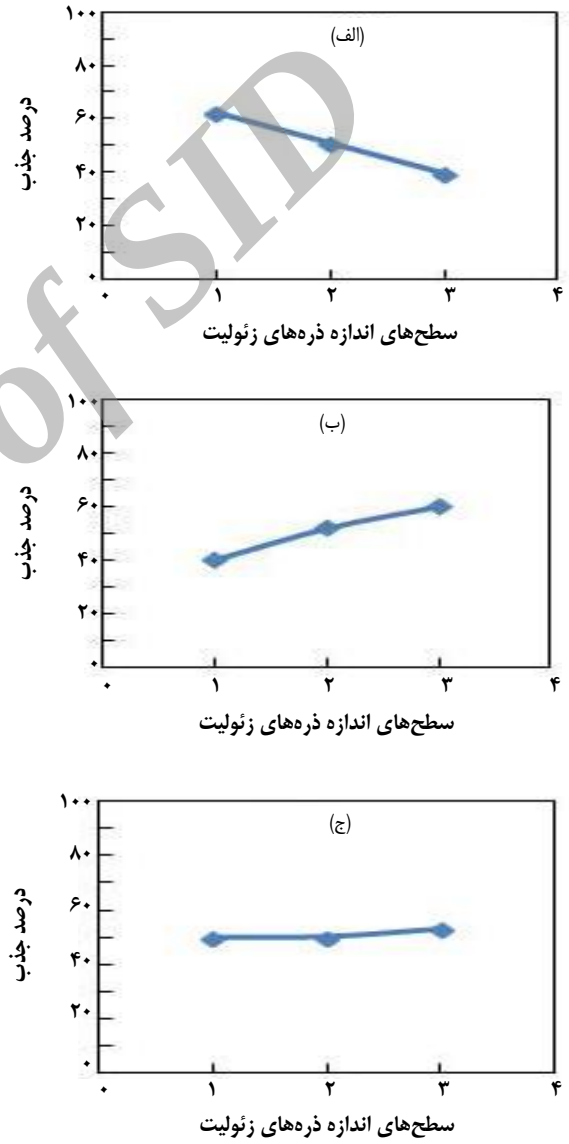
جاذب مورد استفاده	درصد جذب(٪)			
	۱۰min	۲۰min	۳۰ min	۶۰min
زئولیت اصلاح نشده	۵۲٫۶۰	۴۸٫۹۵	۳۰٫۲۰	۳٫۱۲
زئولیت اصلاح شده با HCl	۴۲٫۷۸	۲۱٫۶۴	۶٫۱۸	۰
زئولیت اصلاح شده با HNO_3	۳۹٫۸۰	۱۶٫۴۱	۰	۰
زئولیت اصلاح شده با H_2SO_4	۳۴٫۴۸	۱۸٫۲۲	۱٫۴۷	۰
زئولیت اصلاح شده با H_3PO_4	۶۱٫۴۱	۵۱٫۶۳	۴۰	۱۹٫۰۲

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۵ ـ 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 ودیگر موارد	۲	۱۰۰٫۲۴۶	۵۰٫۱۲۳			۲۱٫۵۵۲
کل	۸	۱۴۶۹٫۰۲۷				۱۰۰٫۰۰۰٪

(۱) Variance, (۲) F-Ratio, (۳) Pure Sum



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

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 به‌دلیل 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. درنتیجه تأثیر این متغیر نسبت به دو متغیر دیگر خیلی‌کمتر 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 *منصوری* و همکاران [۲۸]،

Archive of SID
www.SID.ir

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 به‌دلیل افزایش زمان تماس گاز با زئولیت، افزایش می‌یابد (شکل ۱- ب). *منصوری و همکاران* [۲۸] و *ارتان و همکاران* [۲۹] نیز نتیجه‌های همانندی به‌دست 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 به‌دلیل محدودیت‌های عملیاتی موجود مانند تخریب بستر در فشارهای بالا و افت فشار در فشارهای پایین، به نسبت کوچک بود. درنتیجه تأثیر این متغیر نسبت به دو متغیر دیگر خیلی کمتر است. درگزارش پژوهشگرانی همچون *کالیپ کیلار*[۳] و *همکاران* [۳۰]، *ژوو*[۴] و *همکاران* [۳۱] و *لیانگ‌یو*[۵] و *همکاران* [۳۲] به دلیل استفاده کردن از فشارهای بالاتر تأثیر مستقیم فشار بر فرایند جذب CO_2 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_2 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 به‌دست آوردن معادله ریاضی بین متغیرها، از روش برازش در نرم افزار Minitab 16، استفاده شد. معادله‌ی (۲)، معادله ریاضی بین متغیرهای مؤثر بر فرایند جذب CO_2 توسط زئولیت طبیعی منطقه سبزوار را نشان می‌دهد.

$$Y = ۰٫۵۰۴ - ۰٫۱۲A + ۰٫۰۹۸۹B + ۰٫۰۱۴۴C \qquad (۲)$$

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 ارایه شده و نتیجه‌های آزمایشگاهی است.

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 نرم افزار در شرایط بهینه ۷۳٫۳۲۷ درصد جذب در ۱۰ دقیقه اول فرایند است. انجام آزمایش تأئید در این شرایط میزان جذب ۷۷٫۹۴ درصد را نشان می‌دهد که با سطح اطمینان ۹۰ درصد با مقدار پیش بینی شده سازگاری دارد.

نتیجه‌گیری

با توجه به رشد روز افزون صنایع و پیرو آن افزایش تولید CO_2 و به دنبال افزایش گازهای گلخانه‌ای و مشکل‌های بسیار ناشی از آن، مطالعه‌ای در زمینه کاهش میزان گاز CO_2 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 متغییرهای مورد بررسی، پس از ۱۰ دقیقه از آغاز فرایند حدود ۸۰ ٪ و پس از یک ساعت بیش از۶۰ ٪ CO_2 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_2 از گاز دودکش کارخانه سیمان باشد.

فهرست نمادها

L/D	نسبت ارتفاع به قطر ستون جذب (m/m)
L_9	آرایه متعامد تاگوچی برای سه متغیر در سه سطح

(۱) Ertan
(۲) Moratan
(۳) Kalipcilar
(۴) Zhou
(۵) Liang Yu

Archive of SID
www.SID.ir

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., Amodel for the CO_2 Capture Potential, *Int. J. Greeenhouse 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 CO_2 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 ـ 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 CO_2/CH_4 on Amorphous Silica Molecular Sieve, *J. Phys. Chem*, **115**(19): 9713-9718 (2011).

[12] Saha D., Bao Z., Jia F., Deng S., Adsorption of CO_2, CH_4, N_2O, and N_2 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 CO_2-Containing Mixtures and Their Consequences for Separation Selectivities in Cage-Type Zeolites, *Sep.Purif. Technol.*, **61**(3): 414–423 (2008).

[15] Davis M.E., lobo R.F., Zeolite and Molecular Sieve Systhesis, *Chem.Mater.*, **4**(4): 756-768 (1992).

Archive of SID
www.SID.ir

[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**: ۳۱ تا 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 کاتیون های سنگین به‌وسیله زئولیت‌های سنتزی PoA تهیه شده از کلینوپتیلولیت طبیعی ایران، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲)**۲۵**: ۸۷ تا ۹۵ (۱۳۸۵).

[۱۸] مختاری حسینی، زهرابیگم؛ 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 CO_2 Adsorption on Zeolite NAX in Wide Interrals of Pressures and Temperatures, *Russ. Chem. B+.*, **53**: 1630-1634 (2004).

[20] Shao W., Zhang L., Li L., Lee R. L., Adsorption of CO_2 and N_2 on Synthesized NAY Zeolite at High Temperatures, *J. Int. Adsorpt Soc.*, **15**: 497-505 (2009).

[21] Luquot L., Andreani M., Gouze P., Camps P., CO_2 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(نیتروژن، متان، دی اکسید کربن)، *نشریه مهندسی شیمی ایران*، (۸)**۴۵**: ۵۵ تا ۷۱ (۱۳۸۸).

[۲۴] واشقانی فراهانی، ابراهیم؛ ابراهیم نژاد، معصومه؛ پاک سرشت، سعید؛ رشیدی، علیمراد، امکان سنجی استفاده از جذب سطحی برای جداسازی نیتروژن از متان، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱و۲)**۲۱**: ۳۵ تا ۴۸ (۱۳۸۱).

[23] Minh T.H., Guy W.A., Dianne E.W., Reducing the Cost of CO_2 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**: ۷۳ تا ۸۷ (۱۳۹۰).

[26] www.testo.com

[27] www.unitemp.com

Archive of SID

www.SID.ir

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

[29] Ertan A., Cakicioglu-ozkan F., Co_2, N_2 and Ar Adsorption on Acid (HCl, HNO_3, H_2SO_4 and H_3PO_4) 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 N_2 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 Membrance, *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 CO_2/CH_4 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 CO_2 Adsorption Properties, *Sep. Purif. Technol.*, **118**(30): 188–195 (2013).

[34] Roy R., "Aprimer on the Taguchi method", Van Nostrand Reinhold, New York (1990).

Archive of SID

www.SID.ir