

## جذب گازهای آلاینده حاصل از احتراق ( $\text{NO}_x$ , $\text{SO}_2$ ) به درون کندانس و خنثی سازی pH آن در پکیج های چگالشی

زهرا دلیری<sup>۱\*</sup>

مشهد، کیلومتر ۵ جاده مشهد قوچان، شرکت تولیدی و صنعتی گرم ایران  
(\* نویسنده مخاطب: zahra.daliri9@gmail.com)

### چکیده

بسیاری از سوخت ها (مانند گاز، گازوئیل، چوب و ...) در ترکیب شیمیایی خود دارای اجزای مختلفی هستند که می توانند در گاز های حاصل از احتراق، تشکیل ترکیبات اسیدی داده و در زمان رسیدن به نقطه شبنم به میزان کمی در کندانس حاصل جذب شوند. این اسیدها و خوردگی بالای آن ها، سبب بکارگیری مواد مختلف و گران قیمت در ساختار پکیج های کندانسینگ، دودکش و مسیر تخلیه فاضلاب آن ها شده است. در کار حاضر، با در نظر گرفتن فرمول شیمیایی گازهای حاصل از احتراق و واکنش های مربوطه و سرد نمودن کندانس تا کمتر از نقطه شبنم در تماس با یک مایع خنثی، جداسازی مرطوب گازهای آلاینده از کندانس میسر شده است. علاوه بر این مسئله pH کندانس حاصل از حدود ۳ به تقریباً ۷/۵ (خنثی) رسیده که مشکلات خوردگی در پکیج های چگالشی را نیز برطرف می نماید. این فرایند، ضمن جداسازی ترکیبات آلاینده محیط زیست از کندانس و جلوگیری از اسیدی شدن آن، دامنه انتخاب مواد با جنس های مختلف در ساختار پکیج های چگالشی را بالا می برد. فرم های مختلف آلاینده ها شامل اکسیدهای نیتروژن و گوگرد و تاثیر آن روی واکنش ها در مراحل مختلف نیز بحث می گردد.

واژه های کلیدی: گازهای آلاینده احتراق- خنثی سازی کندانس - پکیج های چگالشی- جداسازی مرطوب

### ۱- مقدمه

با سوختن سوخت های فسیلی، آلاینده هایی چون  $\text{CO}$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{NO}_x$ ،  $\text{SO}_2$  و سایر ترکیبات اسیدی به اتمسفر آزاد می شوند. آلودگی محیط زیست امروزه به یکی از مهم ترین مشکلات جوامع بشری تبدیل شده است. از سوی دیگر بیش از نود درصد انرژی های مصرفی در جهان و نزدیک به صد در صد انرژی مصرفی در ایران از احتراق سوخت های فسیلی تامین می شود [۱].

برای پیگیری مسیر جریان و حرکت گازهای آلاینده نیاز است تاثیر هر یک در آب، هوا و زمین بررسی گردد. میانگین زمان بازداری ترکیبات  $\text{SO}_2$  و  $\text{NO}_x$  در هوا محدود می باشد (از چند ساعت تا چند روز) اما در غلظت های مشخصی برای سلامت انسان مضر می باشند. گازهای موثر و عمده در هوا شامل بخار آب ( $\text{H}_2\text{O}$ )، دی اکسید کربن ( $\text{CO}_2$ )، اوزون ( $\text{O}_3$ )، دی اکسید نیتروژن ( $\text{N}_2\text{O}$ ) و متان ( $\text{CH}_4$ ) می باشند. این گازها توسط پدیده گلخانه ای در اتمسفر تاثیر گذارند. گاز اوزون در هنگام افزایش دما از ترکیب اکسید نیتروژن و هیدروکربن های سوخته نشده حاصل از خروجی خودروها و در مجاورت نور، حاصل می شود. لازم به ذکر است که اوزون موجود در جو، باعث محافظت در برابر ورود اشعه های نامناسب است که کلرور فلورو کربن ها  $\text{CFC}$  موجود در برخی دستگاه های سرد کننده و اسپری ها باعث آسیب دیدگی آن می شود. اما منظور از آلوده کننده در خصوص این گاز، پدیده مه دود فوتوشیمیایی و یا لایه اوزون در مکان نامناسب است که قرار گرفتن سطح

۱- کارشناس ارشد، مدیر واحد تحقیق و توسعه شرکت تولیدی و صنعتی گرم ایران

نسبتا بالایی از اوزون در سطح زمین را گویند. منبع تولید این لایه اوزون، اتومبیل ها و کامیون ها می باشد. ترکیبات  $SO_2$  و  $NO_x$  (همچنین  $NH_3$ ) به دلیل تشکیل آئروسول (aerosole) سبب تشکیل ریزگرد می شوند که ذرات جامد یا مایع با قطر ۱۰۰-۰/۰۰۱ میکرومتر هستند که در فضای خارج از ابرها تشکیل می شوند. این ذرات معلق نور خورشید را پراکنده و پخش می کنند و سپس به صورت انرژی گرمایی آن را نشر می دهند و سبب گرم شدن زمین با پدیده ای به نام anthropogene می شوند [۲].

قسمت عمده اکسیدهای نیتروژن و گوگرد در هوا به صورت شیمیایی تغییر حالت می دهند قبل از آنکه به همراه باران رسوب کند. در تبدیل شیمیایی، اکسید گوگرد به اسید سولفوریک ( $H_2SO_4$ ) تبدیل می شود (نمک حاصله به صورت سولفات است)؛ در نهایت گچ یا  $Na_2SO_4$  تشکیل می گردد. مونوکسید نیتروژن به اکسید نیتروژن تبدیل و اسید نیتریک با نمک نترات ( $NO_3^-$ ) را تشکیل می دهد. قبل از تشکیل اسید بوسیله  $SO_2$  و  $NO_x$  و جذب زمین شدن، لایه مقاوم و پوشاننده سطح گیاهان و درختان نیز از بین می رود و ذخیره مواد خنثی از نظر pH زمین نیز کاهش می یابد. با افزایش اسیدیته زمین ابتدا کلسیم، پتاسیم و منیزیم و در مراحل بعد منگنز و آلومینیوم حل شده و اکوسیستم زمین را ترک می کنند [۳]. این فرایند و چرخه توضیح داده شده در مورد اکسیدهای گوگرد و نیتروژن، اهمیت جداسازی مرطوب (wet separation) بلافاصله پس از تشکیل و در محفظه احتراق و سپس خنثی سازی کندانس (condense) در پکیج های چگالشی را نشان می دهد. در این صورت از خوردگی در اجزای پکیج نیز جلوگیری می شود و امکان انتخاب موارد ارزان تر در پکیج های چگالشی میسر می گردد. در این صورت استفاده از پکیج های چگالشی خصوصا در ظرفیت های پایین توجه اقتصادی بیشتری نیز دارد.

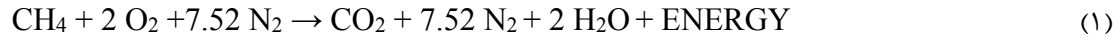
## ۲- اصول کار پکیج های چگالشی

سوخت رایج مورد استفاده در انواع پکیج ها، گاز طبیعی می باشد که با ترکیب غالب متان به همراه برخی ترکیبات دیگر مانند پروپان، بوتان، هگزان و غیره می باشد که در جدول شماره ۱ برخی نمونه ها در کشورهای مختلف آورده شده است.

جدول ۱، خواص گازها [۴]

Gas	Denomination	Composition	Low Heating Value (15°C – 1013 mbar)	Relative density
G20 (Europe)	Methane	$CH_4$ 100%	8130 kcal/m <sup>3</sup> 34.02 MJ/m <sup>3</sup> 9.45 kWh/m <sup>3</sup>	0.555
G25 (F-D-NL-B)	Natural Mixture	86% $CH_4$ (gas metano)+14% $N_2$ (azoto)	6990 kcal/m <sup>3</sup> 29.25 MJ/m <sup>3</sup> 8.13 kWh/m <sup>3</sup>	0.612
G 25.1 (HU)	Natural Mixture	86% $CH_4$ (gas metano)+14% $N_2$ (azoto)	7000 kcal/m <sup>3</sup> 29. 30 MJ/m <sup>3</sup> 8.14 kWh/m <sup>3</sup>	0.691
G30 (IT-SP)	Butane	$C_4H_{10}$ 100%	27745 kcal/m <sup>3</sup> 116.09 MJ/m <sup>3</sup> 32.27 kWh/m <sup>3</sup>	2.075
G31 (IT-SP)	Propane	$C_3H_8$ 100%	21032 kcal/m <sup>3</sup> 88 MJ/m <sup>3</sup> 24.46 kWh/m <sup>3</sup>	1.550
Aria/Propano (IT)	Air/Propane Mixture	50% aria+50% propano $C_3H_8$	10516 kcal/m <sup>3</sup> 44.00 MJ/m <sup>3</sup> 12.23 kWh/m <sup>3</sup>	1.275
GZ 35 (PL)	Natural Mixture	72% $CH_4$ (gas metano)+28% $N_2$ (azoto)	6170 kcal/m <sup>3</sup> 25.82 MJ/m <sup>3</sup> 7.17 kWh/m <sup>3</sup>	0.669
G 110 (China)	City Gas Mixture	26% $CH_4$ (gas metano)+50% $H_2$ (Idrogeno)+ 24% $N_2$ (azoto)	3334 kcal/m <sup>3</sup> 13.95 MJ/m <sup>3</sup> 3.87 kWh/m <sup>3</sup>	0.411

هدف اصلی یک پکیج (بویلر) ایجاد و کنترل فرایند احتراق و انتقال گرمای حاصل از آن به یک سیال (معمولا آب) می باشد. واکنش ساده احتراق به صورت ذیل تعریف می گردد:



$$\begin{array}{cccccc} 1 \text{ m}^3 & 9.52 \text{ m}^3 & 8.52 \text{ m}^3 & 2 \text{ m}^3 & 31.65 \text{ MJ - LHV} & \\ & & & 1.6 \text{ L} & 35.16 \text{ MJ - HHV} & \end{array}$$

بر اساس محتوای انرژی، سوخت به دو حد پایین (LHV) و بالا (HHV) ارزش خود تقسیم می شود. حد پایین (lower heating value) زمانی استفاده می شود که مقدار گرمای آزاد شده در یک احتراق کامل زمانیکه واکنش دهنده ها و محصولات دمای یکسانی داشته باشند و آبی که حاصل می شود به صورت بخار باشند. در حد بالا (higher heating value) آب حاصل شده به عنوان محصول احتراقی، در حالت مایع است. پکیج های چگالشی گرمای نهان درون جریان گاز را با کندانس آن (میعان) قابل استفاده می سازند و دلیل داشتن بازدهی بالاتر از صد نیز همین مسئله می باشد.

$$\text{HHV} / \text{LHV} = 35.16 / 31.65 = 1.11 \rightarrow 11\%$$

کندانس آب زمانی شروع می شود که بخار اشباع در گازهای خروجی سرد شود و به نقطه شبنم (dew point) برسد. در نقطه شبنم، فشار بخار بافشار بخار آب برابر است و به صورت تقریبی در فشارهای کمتر از ۱۰ بار، تنها به دما وابسته است. در سوخت ها، فشار بخار جزئی به ترکیب سوخت (از لحاظ محتوای هیدروژن) و نسبت هوا و سوخت و به درصد کمی به رطوبت نسبی محیط وابستگی دارد (جدول شماره ۲). همانطور که از جدول مشخص می شود با داشتن درصد اکسیژن ۳ تا در نهایت کمتر از ۶ درصد، راندمان حرارتی پکیج در بالاترین میزان خود خواهد بود. در سوخت های دارای گوگرد، تری اکسید گوگرد آبدوست ( $\text{SO}_3$ )، در جریان گازهای احتراق به صورت هسته برای رشد کندانس در آمده و نقطه شبنم را بالا می برد [۵].

در رابطه زیر، شیوه بدست آوردن بازدهی با در نظر گرفتن حد پایین و حد بالای ارزش حرارتی سوخت تعریف شده است (آنچه از رابطه فوق نتیجه می شود):

$$\eta = \frac{\text{Useful heat}}{\text{LHV}} = \frac{\text{Useful heat}}{\text{HHV}} \times 1,11$$

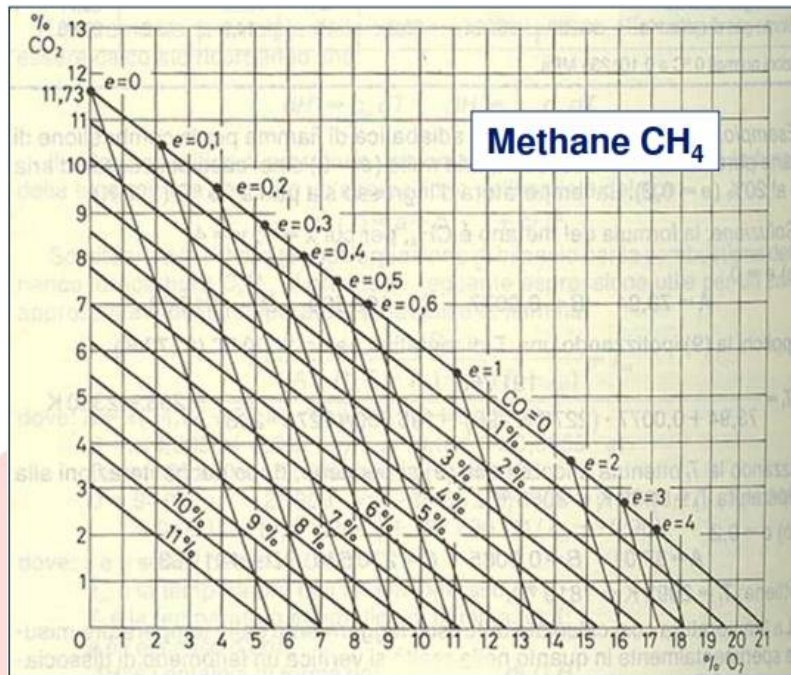
جدول ۲، ارتباط درصد اکسیژن و نقطه شبنم [۴]

O2	0%	3%	6%	9%
efficiency	97,51%	97,20%	96,76%	96,10%
Tdp	59,2 °C	56,2 °C	52,6 °C	48,1 °C

هوای مورد نیاز برای سوخت متان از شکل ۱ قابل دستیابی است. برای سوخت های جامد و یا مایع، هوای اضافه بیشتری مورد نیاز است.

پس برای داشتن یک احتراق کامل، باید همیشه درصدی اکسیژن وجود داشته باشد اما این درصد در حداقل مقدار خود باشد.

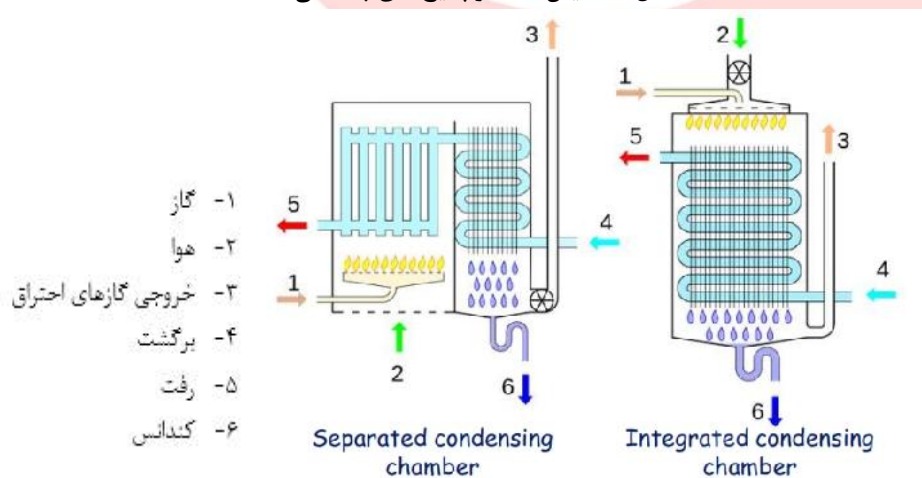
شکل ۱، هوای مورد نیاز در احتراق



البته بازدهی فرایندهای کندانس متفاوت بوده و بستگی به دمای آب برگشتی به بویلر دارد. اما در شرایط برابر همیشه بازدهی بویلرهای چگالشی اگر بیشتر از پکیج های معمولی نباشد، کمتر نیست. زمانیکه پکیج چگالشی برای سیستم گرمایش از کف ( دمای برگشتی پایین تر) استفاده شود راندمان بالاتری خواهد داشت. ویژگی کندانس تولید در پکیج های چگالشی معمول، اسیدی بودن آن است. پس باید از مواد مقاوم در برابر خوردگی مانند آلیاژهای آلومینیوم سیلیکون و یا فولاد ضدزنگ استفاده نمود. در قسمت های با دمای پایین تر از پلاستیک هایی چون پلی وینیل کلراید (UPVC) و پلی پروپیلن می توان استفاده نمود که همگی در قیمت نهایی پکیج تاثیر گذارند [۶]. اما با خنثی سازی کندانس در بسیاری از این موارد، مواد ارزان تر قابل انتخاب و کاربرد هستند.

دو طراحی مختلف برای پکیج های چگالشی مرسوم در شکل ۲ نشان داده شده است. تفاوت دو طرح در این است که محفظه کندانس به صورت مجزا و یا به همراه محفظه احتراق می باشد.

شکل ۲، نمایش ساختار پکیج های چگالشی [۴]



### ۳- جداسازی اکسیدهای گوگرد از گازهای احتراق

گوگرد موجود در جریان گاز طبیعی با اکسیژن ترکیب شده و دی اکسید گوگرد را بوجود می آورد که مجدداً با اکسیژن ترکیب و تبدیل به تری اکسید گوگرد می گردد ( مطابق واکنش تعادلی زیر):



در دمای گاز طبیعی بالاتر از ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد، هیچ اکسیداسیون صورت نمی گیرد (به دلیل تعادل). همچنین با سرد نمودن گاز خروجی حاصل از احتراق به دلیل کند بودن سرعت واکنش فوق، هیچ اکسیداسیونی رخ نمی دهد.  $\text{SO}_3$  حلالیت خوبی در آب نشان می دهد و به اسیدسولفوریک تبدیل می شود. در نتیجه ته نشینی و جدایش  $\text{SO}_2$  مسئله اصلی می باشد که به مراحل شستشو، جذب و خشک کردن تقسیم می گردد [۷ و ۸].

مرحله شستشو عموماً با اکسید کلسیم معلق ( $\text{CaO}$ )، هیدروکسید کلسیم ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) و یا کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ ) انجام می گیرد. محصول اولیه تولید شده  $\text{CaSO}_3$  می باشد. گاهی اوقات از محلول آمونیم برای این کار استفاده و محصول نمک آمونیوم سولفات  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  می باشد.

در مرحله جذب (یا مخلوط کردن)، هیدروکسید کلسیم به درون جریان داغ گازهای خروجی اسپری می گردد؛ در نتیجه آب حاصل تبخیر شده و ذرات جامد نمک تشکیل شده ته نشین می گردند. این روش نسبت به جداسازی مرطوب دارای دو عیب عمده است: نمک حاصله ته نشین شده و نیاز به جداسازی دارد و همچنین مصرف هیدروکسید کلسیم بالا و بیش از رابطه استوکیومتری مورد نیاز در واکنش است.

در مرحله خشک کردن، علاوه بر کلسیم سولفات، مقدار اضافی هیدروکسید نیز از صافی ها عبور کرده و ته نشین می گردند.

در جداسازی گاز  $\text{SO}_2$  به روش مرطوب، گازهای حاصل از احتراق به درون یک مایع وارد شده و واکنش های مختلف فیزیکی و شیمیایی رخ می دهد. برای جذب دی اکسید گوگرد در آب ابتدا یک آبیوشی فیزیکی رخ می دهد:



سپس واکنش شیمیایی با آب اتفاق می افتد:



$$K = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{C_{\text{SO}_2 (\text{aq})} * C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

ثابت تعادل واکنش فوق، به دو مرحله وابسته است. در مرحله اول اسید سولفورو حاصل و سپس یون های آزاد سولفیت حاصل می شوند:



با اضافه کردن هیدروکسید به محلول، خنثی سازی صورت می گیرد:

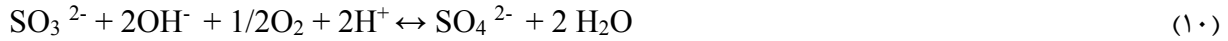


برای به تعادل رسیدن واکنش های فوق، گاز  $\text{SO}_2$  به صورت مداوم جذب می شود. اگر مجموع غلظت کلیه فرم های  $\text{SO}_2$  را در نظر بگیریم، این غلظت تا رسیدن به حالت اشباع برای نمک  $\text{M}_2\text{SO}_3$  ادامه می یابد و پس از آن این نمک به صورت جامد ته نشین می شود.

در طول مدت ته نشینی، یون سولفیت می تواند با اکسیژن واکنش داده و یون سولفات را آزاد کند.



در دمایی که پکیج های چگالشی کار می کنند، واکنش فوق به سمت محصول است. در محلول های اسیدی و یا قلیایی، به دلیل نداشتن یون آزاد، واکنش ردوکس (redox) زیر صورت می گیرد:



با جذب دی اکسید سولفور و یا دیگر گازهای اسیدی، pH کاهش می یابد و جاذب به سرعت اشباع می شود. اما خنثی سازی و افزایش pH به حدود ناحیه خنثی، سبب پیشرفت واکنش به سمت جذب بیشتر دی اکسید گوگرد خواهد شد. ماده خنثی کننده نیز باید به صورت مداوم به محیط اضافه شود و یا در مقادیر اضافی و زیاد موجود باشد.

ماده خنثی کننده باید، حاوی یون هیدروکسید باشد و یا این یون را در محیط آبی تولید کند که با یون هیدروژن واکنش خنثی شدن را تشکیل دهد. برای انتخاب خنثی کننده باید به سمیت آن، سهولت استفاده و ارزان بودن توجه نمود. تعداد زیادی از مواد اکسید، هیدروکسید و کربنات های سدیم، منیزیم و کلسیم برای این منظور وجود دارند. هیدروکسید و کربنات ها به دلیل پایداری خود به صورت جزئی در آب حل می شوند اما اکسیدها به خوبی آب پوشیده می گردند.

اکسیدهای کلسیم و منیزیم می توانند هیدروکسید فلز خود را ایجاد کنند که از این میان، هیدروکسید کلسیم حلالیت بیشتری داشته و می تواند pH را بیشتر افزایش دهد. هیدروکسید سدیم یک قلیلی قوی است پس کار با آن خطرناک است [۹]. اگر کربنات ها به محیط اضافه شوند، وابسته به pH محیط چند فرم مختلف شامل CO<sub>2</sub>، اسید کربنیک، هیدروژن کربنات و یون کربنات را ایجاد می کنند. با اضافه شدن یک اسید قویتر مانند اسید سولفور یا اسید سولفوریک به محیط، دی اکسید کربن آزاد شده و محلول بافر بدست می آید که pH آن ثابت است.



کربنات های منیزیم و کلسیم به سختی در آب حل می شود اما کربنات سدیم انحلال پذیری بیشتری داشته و مضرات آن کمتر از هیدروکسید سدیم می باشد.

با در نظر گرفتن موارد فوق، عموماً از هیدروکسید کلسیم به دلیل قیمت پایین تر استفاده می شود از جهت دیگر ترکیبات سدیم و منیزیم در صورت استفاده به عنوان خنثی کننده تشکیل مواد جامد نمی دهند.

#### ۴- جداسازی مرطوب اکسیدهای نیتروژن از گازهای احتراق

با سوختن سوخت های فسیلی، ترکیبات NO و NO<sub>x</sub> آزاد می شوند که همگی با نام کلی NO<sub>x</sub> شناخته شده اند. واکنش زیر گرمازا است و در بالاتر از ۶۵۰ درجه سانتی گراد انجام نمی شود [۱۰]:



به دلیل ساختار خطی NO و با توجه به اختلاف قطبیت با مولکول های آب، انحلال پذیری مونوکسید نیتروژن در آب کم است. با افزایش دما تا ۸۱ درجه سانتی گراد، این انحلال پذیری کاهش یافته و پس از آن با بالا رفتن دما به صورت آرام افزایش می یابد.

دی اکسید نیتروژن به دلیل ساختار زاویه ای آن در آب بهتر حل می شود و در تعادل با ترکیب دایمر خود است:



سپس در محیط های آبی، اسید نیتریک حاصل می شود:

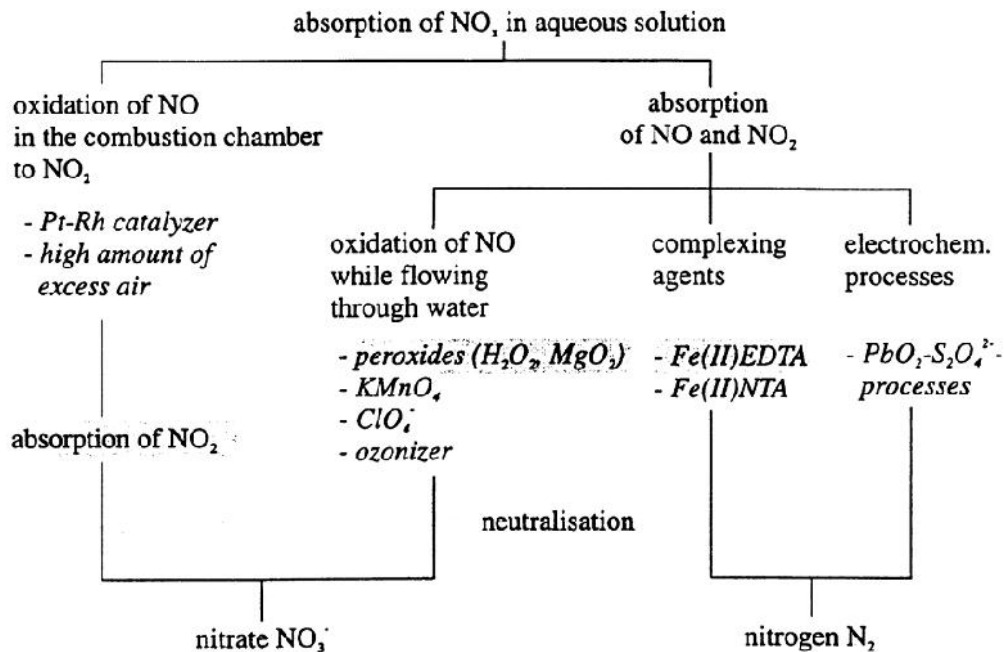


در حضور اکسیژن، تنها محصول واکنش اسید نیتریک است:



شکل ۳، روش های مختلف جذب اکسیدهای نیتروژن را با در نظر گرفتن تکنیک جذب در یک محلول آبی برای استفاده در پکیج های چگالشی نشان می دهد.

شکل ۳، روشهای مختلف جذب اکسیدهای نیتروژن در محیط آبی

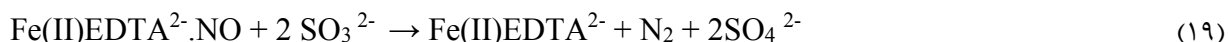


با افزودن مواد اکسنده قوی مانند پرمنگنات ( $KMnO_4$ )، می توانیم کلیه اکسیدهای نیتروژن را به صورت اسید نیتریک درآوریم. البته پرمنگنات پتاسیم تنها در سیستم های بسته قابل استفاده است، پس در کندانس گازهای احتراق در پکیج های چگالشی قابل کاربرد نمی باشد.

یک عامل اکسنده قابل استفاده، پراکسید هیدروژن و یا پراکسید منیزیم ( $MgO_2$ ) می باشد. این ماده با آب واکنش داده و پراکسید هیدروژن را تولید می نماید:

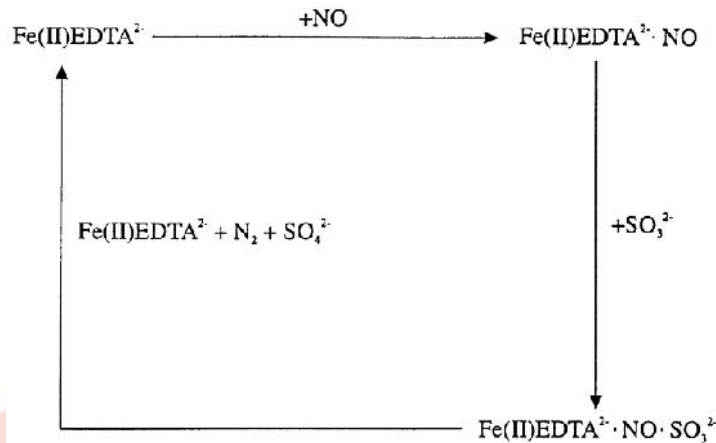


برای جذب و کاهش (احیاء) اکسیدهای نیتروژن، یک راه ساده و ارزان استفاده از عوامل کمپلکس دهنده یا کیلیت ها است. کیلیت هایی چون اتیلن دی آمین تترا استات (EDTA) و یا نیتریلوتری استات (NTA)، به آب اضافه می شوند تا NO که با گازهای خروجی در پیوند است را به صورت معکوس به کیلیت پیوند دهد. این کیلیت ها به صورت کمپلکس هایی از آهن (II) هستند. پس از آن این کمپلکس با یون سولفیت ( حاصل از انحلال  $SO_2$  احتراقی در آب )، واکنش داده و یک کمپلکس آهن آزاد را مجدداً بوجود می آورد که قابل پیوند یا یک مولکول NO دیگر است. واکنش های اصلی در ذیل آمده است و چرخه جذب و احیای اکسیدهای نیتروژن در شکل ۴ ترسیم شده است.



در ضمن این واکنش ها، عامل کیلیت دهنده مصرف نمی شود و فقط تغییرات فرم می دهد. از سوی دیگر به دلیل اینکه EDTA با بسیاری از فلزات تشکیل کمپلکس می دهد و سپس آن ها را آزاد می کند؛ این فلزات سنگین می توانند از طریق سیفون تخلیه پکیج کندانسینگ وارد آب های رودخانه و یا طبیعت شوند و ایجاد آلودگی نمایند. در نتیجه با وجود بازدهی بالاتر EDTA، بهتر است که از NTA استفاده شود.

شکل ۴، شماتیک واکنش های جذب و احیا NO

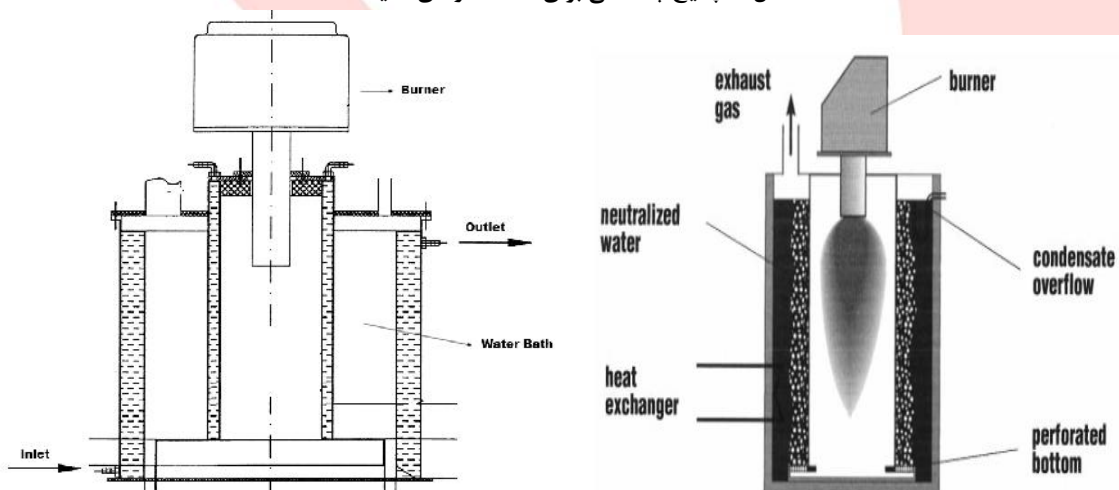


### ۵- طرح بویلر (پکیج) چگالشی مورد آزمون

در پکیج های چگالشی مرسوم، کندانس به دلیل انحلال اکسیدهای نیتروژن و گوگرد خاصیت اسیدی داشته و pH آن حدود ۲-۵ می باشد. در زمان تخلیه کندانس اسیدی از راه سیفون (drain)، می توان با نصب یک خنثی کننده ابتدا pH را به حدود ۷ رساند و سپس تخلیه به فاضلاب را انجام داد. برای این کار می توان از دانه های (granulate) کلسیم و یا منیزیم (سنگ آهک و یا سنگ مرمر) استفاده نمود. اما با توجه به اسیدی بودن کندانس و احتمال خوردگی در اجزای مختلف پکیج، چنانچه فلزات خورده شده در کندانس وجود داشته باشند، به سادگی سطح فعال این دانه ها را از بین می برند و آن ها را غیر فعال می نمایند. لذا استفاده از یک ستون مبادله کننده های یونی قبل از این خنثی سازها، می تواند عملکرد و دوام آن ها را بهبود بخشد. در کار حاضر کندانس علاوه بر جذب آلاینده ها در ابتدای تولید، خنثی سازی می گردد و مشکل خوردگی وجود نخواهد داشت.

برای انجام آزمایشات جذب و خنثی سازی SO<sub>2</sub> و NO<sub>x</sub>، طرح ساده بویلر بکار رفته در شکل ۵ نمایش داده شده است.

شکل ۵، پکیج چگالشی برای حذف گازهای آلاینده



در طرح نمایش داده شده، برنر و محفظه احتراق به صورت عمودی قرار دارند و گازهای حاصل از احتراق از طریق یک صفحه (سینی) از انتهای حمام آب، وارد آن می شوند. گازها در طول حرکت در حمام آب و تا هم دما شدن با آن، به شکل حباب خود را نمایش داده و با اختلاط بسیار خوب (انتقال جرم)، اکسیدهای نیتروژن و سولفور خود را به آب منتقل کرده و در



خروجی کندانس حاصل، تقریباً خنثی با pH حدود ۷-۸ خارج خواهد شد. در این سیستم، محفظه احتراق توسط حمام اطراف آن، سرد می گردد.

پکیج های مورد آزمون، تولید شرکت Baxi ایتالیا می باشد که مطابق قرارداد مشترک شرکت گرم ایران با کمپانی Baxi، تولید انواع پکیج با ظرفیت های مختلف در شرکت تولیدی صنعتی گرم ایران صورت می گیرد. انواع پکیج های زمینی، دیواری از نوع چگالشی و معمول به صورت محصول مشترک با Baxi ایتالیا تولید و با دستگاه های تست چون Micoplan تست می گردد.

### ۶- پارامترهای اندازه گیری شده

در پژوهش انجام شده از اکسید منیزیم برای جذب و خنثی سازی  $SO_2$  و از پراکسید منیزیم برای اکسید و خنثی سازی NO موجود در گازهای حاصل از احتراق استفاده شده است. نسبت هیدروکسید منیزیم (۱) به اکسید منیزیم (۲) به صورت ۱:۲ در نظر گرفته شده است.

آنالیز گازهای خروجی از دودکش و pH سیفون برای بویلر کندانسینگ عادی و نمونه آزمایشی تهیه شده، اندازه گیری و در جدول ۳ نشان داده شده است.

دستگاه های مورد استفاده عبارتند از:

- pH متر مورد استفاده، از نوع پرتابل ( pH متر، هدایت سنج و سختی سنج ) ساخت کمپانی MIC تایوان با کد ۹۹۷۲۰ با دقت ۰/۱ جهت اندازه گیری pH کندانس (در ظرف جمع آوری و سر ریز کندانس قرار داده می شود)
  - آنالیزور گاز دستگاه testo 330-2 LL با دقت ۰/۱ درصد و ۱ppm، در خروجی دودکش جهت آنالیز گازهای خروجی قرار می گیرد
- کلیه موارد شیمیایی استفاده شده از شرکت merck (آلمانی) می باشند.

جدول ۳. نتایج تجربی

ردیف	پارامتر اندازه گیری شده	پکیج چگالشی مرسوم	پکیج مورد آزمون
۱	آنالیز گازهای خروجی از دودکش		
	CO <sub>2</sub> %	۵/۷۳	۶/۲۹
	CO ppm	۷۱	۶۳
	NO <sub>x</sub> ppm	۷۴	۵۸
۲	pH کندانس در تخلیه	۲/۹	۷/۵

اندازه گیری گاز  $SO_2$  و در ارتباط با pH محیط بررسی شده و کندانس حاصل به آزمایشگاه جهت سنجش با روش اسپکتروسکوپی زیر قرمز (IR) ارسال شد. غلظت  $SO_2$  در کندانس قبل از استفاده از حمام آب که غالباً به فرم  $HSO_3^-$  می باشد و در pH حدود ۳-۲/۵، حدود ۳۸ ppm و در زمان استفاده از حمام آب و خنثی سازی، به حد پایدار ۱۰۰ ppm می رسد. در این حالت، کلیه فرم های  $SO_3^{2-}$ ،  $H_2SO_3$ ،  $HSO_3^-$  و  $SO_2(aq)$  و در pH حدود ۷ وجود دارند که نشانگر افزایش جذب اکسیدهای گوگرد از گازهای حاصل از احتراق می باشد.

### ۷- نتیجه گیری

تمامی منابع انرژی مانند انواع سوخت های جامد، مایع و گاز حاوی ترکیباتی در ساختار شیمیایی خود هستند که پس از احتراق، تمایل به تشکیل ترکیبات اسیدی می دهند. این مواد اسیدی تمایل به جذب در کندانس حاصل در بویلرهای

(پکیج های) چگالشی دارند که به شدت خورنده هستند. همین مسئله سبب استفاده از موارد مقاوم در برابر خوردگی مانند آلیاژهای سیلیکون آلومینیوم در ساختار این پکیج ها شده است که قیمت تمام شده پکیج های چگالشی را برای مشتری به شدت افزایش داده است. از سوی دیگر به دلیل اینکه مقدار کمی کندانس نیز ممکن است علاوه بر محفظه احتراق در دودکش و یا مسیرهای قبل از آن تشکیل گردد، لذا علاوه بر قیمت بالای تجهیزات مورد استفاده، سبب سختی در جایگزینی این پکیج ها با پکیج های معمول می گردد. علاوه بر این درصدی از گازهای آلاینده نیز هنوز ممکن است از طریق دودکش به اتمسفر انتقال یابد. در کار حاضر سعی شده است ایده ای برای جذب گازهای خورنده و خنثی سازی کندانس درون محفظه احتراق ارائه شود.

اصول کار بر اساس ایده استفاده از یک مایع برای شستشوی جریان گاز طبیعی (سوخت) می باشد. جریان گاز به درون یک حمام آب وارد شده و تا رسیدن به نقطه شبنم در تماس مداوم با کندانس خنثی کننده قرار می گیرد و جداسازی مرطوب با بالاترین راندمان صورت می گیرد.

با استفاده از ترکیبات منیزم، روش های گرانیتمی برای جداسازی و خنثی سازی ترکیبات  $SO_2$  و  $NO_x$  مورد نیاز نخواهد بود. به دلیل حلالیت پایین هیدروکسید منیزم در مقایسه با حلالیت بالای نمک های  $MgSO_3$ ،  $MgSO_4$  و  $MgNO_3$ ، اجازه دفع و خروج نمک های حاصل همراه کندانس میسر است. همچنین با افزودن مقدار بیش از حد نیاز خنثی کننده و معلق بودن آن در آب، نیاز به شارژ مداوم آن وجود ندارد.

مطابق اندازه گیری های صورت گرفته، pH کندانس به حدود خنثی رسیده و غلظت گازهای  $SO_2$  و  $NO_x$  در خروجی دودکش به ترتیب حدود ۶۲ و ۲۲ درصد کاهش یافته است.

## تشکر و قدردانی

در پایان لازم است از مدیریت محترم عامل شرکت تولیدی و صنعتی گرم ایران، جناب آقای مهندس حسین رای رامش که موجبات اجرای این مطالعه را فراهم نموده اند، کمال سپاسگزاری و قدردانی صورت گیرد.

## مراجع

- 1- Tonse, S.R., Moriarty, N.W., Frenklach, M., and Brown, N.J., "Computational economy improvements in PRISM", Int. J. Chim. Kin., 35:438-452, 2003.
- 2- Kiehl, J.T., and Briegleb, B.P., "The relative roles of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing", The American Association for the Advancement of Science, pp. 311, 1993.
- 3- Moron, W., and Rybak, W., "NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions of coals, biomass and their blends under different oxy-fuel atmospheres", Atmospheric Environment, 116: 65-71, 2015.
- 4- G. Taglioli, "2<sup>nd</sup> Condensing boilers training course", Baxi & Garmiran Co., Mashhad, 30 Nov. – 1 Dec. 2015.
- 5- Barros, J.P., Azevedo, J.L.T., and Monteiro, L., "Effect of relative humidity in the efficiency of condensing gas water heater appliance", Applied Thermal Engineering, 65:66-73, 2014.
- 6- اسداللهی، ا. و ابوالفضل اصفهانی، ج.، "بررسی تاثیر تغییرات دما و گردش گاز حاصل از احتراق سوخت در بویلرهای چگالشی"، دومین همایش ملی انتقال حرارت و جرم ایران، ۲۸-۲۹ آبان، ۱۳۹۳.
- 7- Haase, F., Kohne, H., and Graf von Schewinitz, H., "Reduction of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> at oil-fired condensing boiler", Proceeding of First European Conference on Small Burner Technology and Heat Equipment (ECSBT), PP. 425-432, 1996.
- 8- Van Dierendonck, L.L., Wilinon, P.M., Doldersum, B., and Creamers, PHMR, "The kinetics of uncatalyzed sodium sulfite oxidation", Chemical Engineering Science, 48: 933, 1993.
- 9- Greenwood, N., and Earnshaw, N., "Chemistry of the elements", 2<sup>nd</sup>, 1999.
- 10- Haffel, J.W., "NO<sub>x</sub> emission reduction in a hydrogen fueled internal; combustion engine at 3000rpm using exhaust gas recirculation", Int. J. Hydrog Energy, 28: 1285-1292, 2003.