

## بررسی تئوری - تجربی آلاینده‌گی CO در یک کوره نمونه پس‌سوز

مسعود دربندی<sup>۱</sup>، باقر ابرار<sup>۲</sup>، محسن خدادادی یزدی<sup>۳</sup>، محمدباقر بارزبان<sup>۴\*</sup>، حسین قناتی<sup>۵</sup>

تهران، خیابان آزادی، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی هوافضا

(محمدباقر بارزبان: barezban@gmail.com)

### چکیده

در این پژوهش، آلودگی هوای ناشی از یک کوره پس‌سوز پسماندهای نفتی حاصل از فرآیندهای پالایشگاهی مورد بررسی تئوری و تجربی قرار گرفته است. غلظت کربن منواکسید (CO) موجود در گازهای داغ خروجی از دودکش این کوره بسیار فراتر از حد مجاز است. این موضوع علاوه بر ایجاد مشکلات زیست محیطی، جریمه‌های مالی سازمان محیط زیست را هم در پی دارد. در اینجا، ابتدا تئوری اکسیداسیون CO و پارامترهای مهم در آن شامل دما و زمان اقامت مورد بررسی قرار می‌گیرد. افزایش هر دو این پارامترها سبب بهبود عملکرد کوره‌های پس‌سوز می‌شود. برای افزایش مدت زمان اقامت، نیاز به ایجاد تغییراتی در ساختار کوره است. اما افزایش دمای کوره با افزایش سوخت ورودی صورت می‌پذیرد و نیازی به تغییرات ساختاری ندارد. لذا در اولین مرحله از طرح‌های اصلاحی کوره، موضوع افزایش دما به صورت عملی و در شرایط بهره‌برداری مورد آزمایش تجربی و داده‌برداری قرار گرفته است. آزمایشات در دو دمای کاری ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتی-گراد انجام شده‌اند. پس از انجام آزمایشات مشخص شد که افزایش دمای کاری کوره به ۷۵۰ درجه سانتیگراد به همراه بستن شیر پروانه‌ای مسیر کنارگذر گاز پسماند، سبب کاهش آلودگی CO و رسیدن آن به محدوده استاندارد محیط زیست می‌شود.

واژه‌های کلیدی: آلودگی هوا - کربن منواکسید- تست تجربی- کوره پس‌سوز- واحد قیرسازی.

### ۱- مقدمه

در واحدهای قیرسازی<sup>۶</sup>، انواع مختلف قیر تولید می‌شود. باقیمانده حاصل از پایین برج تقطیر<sup>۷</sup> (VB) که متشکل از طیف وسیعی از انواع هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک است به صورت مایعی لزج به راکتورهای هوادهی واحد قیرسازی وارد می‌شود. این راکتورها در واقع نوعی راکتور ستون حبابی<sup>۸</sup> بوده که در آن هیدروکربن‌های موجود در VB به کمک اکسیژن هوا به صورت جزئی اکسایش یافته و پلیمریزه می‌گردند [۱]. در اثر هوادهی به VB، مقاومت مکانیکی و مقاومت آن در برابر شرایط جوی مانند هوا و رطوبت بهبود می‌یابد به صورتی که می‌توان از آن به منظور آسفالت جاده‌ها، قیرگونی بام منازل و کف استخرها و غیره استفاده نمود.

darbandi@sharif.edu

bagher\_abrar@ae.sharif.edu

mohsen.khodadadiyazdi@gmail.com

barezabn@gmail.com

h-ghanati@pasargadoil.com

<sup>۶</sup>Asphalt Plant

<sup>۷</sup>Vacuum bottom

<sup>۸</sup>Bubble column

<sup>۱</sup>استاد و عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی هوافضا دانشگاه صنعتی شریف

<sup>۲</sup>دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی هوافضا دانشگاه صنعتی شریف

کارشناس ارشد مهندسی شیمی دانشگاه شریف

<sup>۴</sup>دانشجوی کاشناسی ارشد مهندسی هوافضا، دانشگاه صنعتی شریف

<sup>۵</sup>مدیر کارخانه اراک، شرکت نفت پاسارگاد

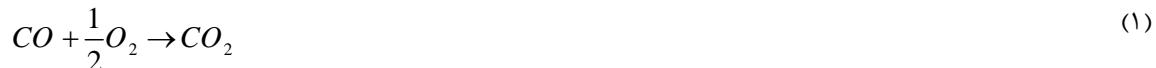
گازهای پسماند خروجی از راکتورهای هوادهی عمدتاً شامل نیتروژن، بخار آب و اکسیژن است. همچنین، گاز پسماند حاوی ذرات هیدروکربنی و مقادیر قابل توجهی از گاز سمی CO نیز می‌باشد. در حقیقت، CO محصول واکنش‌های اکسیداسیون جزئی داخل راکتورهای هوادهی است. مطابق استاندارد، گازهای پسماند بایستی در یک کوره پس‌سوز به نحو مناسبی سوزانده شود تا غلظت CO در گازهای خروجی از دودکش کوره به زیر 150 ppm برسد [۲].

در تست‌های مختلفی که قبلاً توسط آزمایشگاه‌های معتمد محیط زیست انجام گردیده، مقدار CO خروجی از دودکش کوره پس‌سوز نمونه بیش از 5000 ppm نیز گزارش شده‌است. با توجه به این گزارش‌ها، تلاش‌های گسترده‌ای برای رفع مشکل آلایندهی این کوره پس‌سوز انجام شده‌است. در همکاری مشترکی که مابین تیمی از متخصصان دانشگاه صنعتی شریف با شرکت نفت پاسارگاد انجام گردید، موضوع ارائه یک طرح اجرایی برای کاهش آلایندهی کوره پس‌سوز در دستور کار قرار گرفت. در این همکاری مشترک، مطالعات همه‌جانبه‌ای مشتمل بر فعالیت‌های داده‌برداری تجربی، محاسبات مهندسی و شبیه‌سازی عددی جریان احتراقی صورت پذیرفته‌است. بر مبنای این فعالیت‌ها، مشکل آلایندهی کوره به‌صورت ریشه‌ای مورد بررسی قرار گرفته و علل اصلی و پارامترهای موثر در کنترل آن مشخص گردیده‌است. در نتیجه این بررسی‌ها، یک طرح جامع و اجرایی برای بهینه‌سازی و ارتقای کوره و رفع مشکل آلایندهی آن ارائه شده‌است که هم‌اکنون در مراحل اجرا و تست قرار دارد. مقاله حاضر به ارائه بخشی از فعالیت‌های تجربی انجام شده در این پروژه اختصاص یافته‌است.

در فعالیت تجربی موضوع این پژوهش سعی شده تا با بستن مسیر کنارگذر گاز پسماند و افزایش دمای عملیاتی کوره، مقدار آلایندهی کوره کاهش یافته و به محدوده استاندارد رسانده شود. برای این منظور آزمایش‌های مختلفی انجام شده است که نتایج حاصل از داده‌برداری در ادامه ارائه می‌شود.

## ۲- بررسی سینتیک اکسیداسیون CO

معادله واکنش شیمیایی اکسیداسیون CO به‌صورت رابطه (۱) و معادله سرعت آن به‌صورت رابطه (۲) می‌باشد:



$$R_{CO} = -\frac{dX_{CO}}{dt} = k \times X_{CO}^a \times X_{O_2}^b \times X_{H_2O}^c \quad (2)$$

در روابط فوق، X کسر مولی اجزاء، t زمان، پارامترهای a، b و c اعداد ثابت و k ثابت سرعت معادله واکنش شیمیایی است. ثابت سرعت به‌صورت آرنیوسی زیر به دما وابسته است:

$$k = A \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3)$$

در رابطه فوق، E انرژی فعالسازی واکنش، R ثابت گازها، T دمای مطلق و A ضریب قبل از جمله نمایی<sup>۱</sup> است که مقادیر آنها در جدول ۱ ارائه شده است. همانطور که در رابطه (۳) دیده می‌شود، سرعت اکسیداسیون CO علاوه بر غلظت مواد اولیه O<sub>2</sub> و CO به غلظت H<sub>2</sub>O نیز بستگی دارد. دلیل این موضوع، اهمیت رادیکال هیدروکسیل (OH) در مکانیزم جزئی اکسیداسیون CO است [۵]. یکی از پارامترهای بسیار مهم در سرعت واکنش اکسیداسیون CO دما است. با افزایش دما، مقدار k طبق معادله (۳) افزایش یافته و بر اساس رابطه (۲) سرعت واکنش نیز افزایش می‌یابد.

<sup>1</sup> Waste Gas

<sup>2</sup> Incinerator

<sup>3</sup> Pre-exponential Factor

جدول ۱: مقدار پارامترهای ثابت در معادله آرنیوسی سرعت اکسیداسیون CO [۳ و ۴]

Parameter	Ref. [4]	Ref. [3]	
		$T > 1150 K$	$T < 1150 K$
A	2.24E+12	6.52E+12	2.61E+12
E	40000	15968	45566
a	1	1	1
b	0.5	0.5	0.5
c	0.25	0.25	0.25
Units: $m^3$ , kg-mol, sec, K, Kcal			

با توجه به رابطه (۳)، ثابت سرعت واکنش اکسیداسیون CO (k) به صورت نمایی به دما وابسته است. لذا، با فرض ثابت بودن مقادیر E و R رابطه زیر برای بدست می آید:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E}{R} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (۴)$$

با استفاده از رابطه فوق می توان اثر دما روی سرعت واکنش اکسیداسیون CO را بدست آورد. به عنوان مثال، نسبت سرعت واکنش در دو دمای ۷۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتی گراد با یکسان در نظر گرفتن غلظت اجزاء برابر نسبت k در این دو دما خواهد بود. در این مورد با توجه به رابطه (۴) خواهیم داشت:

$$\ln\left(\frac{k_{750}}{k_{700}}\right) = -22955 \times \left(\frac{1}{750+273} - \frac{1}{700+273}\right) = 1.15 \quad (۵)$$

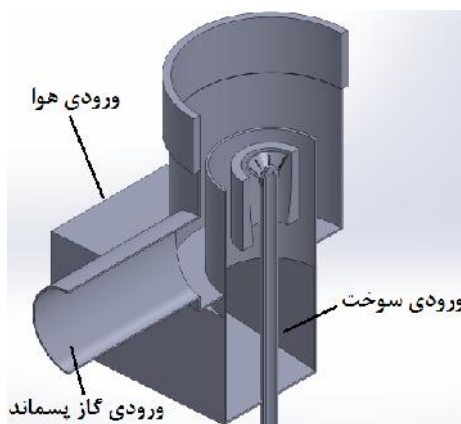
$$\rightarrow \frac{k_{750}}{k_{700}} = \exp(1.15) = 3.17$$

رابطه (۵) نشان می دهد که سرعت اکسیداسیون CO در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد حدود ۳.۱۷ برابر سرعت اکسیداسیون CO در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد است. این محاسبات نشان دهنده تاثیر مثبت و قابل ملاحظه افزایش دما بر افزایش سرعت واکنش اکسیداسیون CO می باشد. لذا به نظر می رسد افزایش دما مهمترین راهکار برای افزایش نرخ اکسیداسیون CO و کاهش سطح آلودگی در این نوع از کوره های پس سوز باشد. از طرف دیگر با توجه به رابطه (۲)، سرعت واکنش به صورت تغییرات لحظه ای غلظت O در زمان dt تعریف می شود. این رابطه نشان می دهد که در یک سرعت واکنش معین، با افزایش زمان انجام واکنش، میزان کاهش غلظت CO به صورت خطی افزایش می یابد. به عبارت دیگر، با افزایش زمان اقامت گاز پسماند در دمای بالای محفظه آتش کوره پس سوز، درصد تبدیل CO به CO<sub>2</sub> افزایش می یابد.

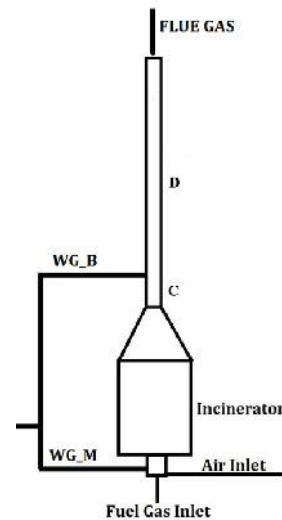
با توجه به مباحث تئوری مطرح شده، پارامترهای مهم و تاثیرگذار در بهبود عملکرد کوره پس سوز به لحاظ کاهش آلاینده گی، دمای کوره و مدت زمان اقامت گاز پسماند در آن است. افزایش دمای کوره با افزایش مقدار سوخت ورودی به آن امکان پذیر است. با این وجود، افزایش زمان اقامت گاز پسماند در کوره نیازمند ایجاد تغییراتی در ساختار فیزیکی کوره می باشد که در صورت لزوم بایستی در زمان اورهال واحد قیرسازی انجام شود. لذا به عنوان اولین مرحله از طرح های ارتقای کوره، موضوع افزایش دمای کاری آن مورد تست تجربی قرار گرفته است.

### ۳- مشخصات کوره پس سوز مورد بررسی

شماتیک کوره مورد بررسی در شکل ۱ و ۲ ارائه شده است. قطر محفظه آتش<sup>۱</sup> و دودکش کوره پس سوز به ترتیب ۲.۱۳ و ۱.۳ متر و ارتفاع کل کوره و دودکش از سطح حدود ۷۴ متر است. جریان هوا، سوخت و گاز پسماند هر سه از پایین کوره وارد می شوند و کوره به صورت مکش طبیعی عمل می کند. مشعل به همراه پیلوت در مرکز کف کوره قرار دارند. برای تنظیم دمای کوره، مقدار دبی سوخت توسط یک سیستم کنترلی تنظیم می شود. ترموکوپل های سیستم کنترلی در جداره نیم مخروطی کوره و در ارتفاع حدود ۷ متری تعبیه شده اند. هوا از طریق کانالی وارد کوره شده و در فضای اطراف شعله توزیع می گردد. دریچه های کنترلی برای تنظیم مقدار هوا در کانال ورودی تعبیه شده است. این دریچه ها عموماً در شرایط کاملاً باز قرار دارد. گاز پسماند توسط لوله ای حلقوی از حول لوله ورود هوا وارد شده و در اطراف شعله پخش می شود. با ورود گاز پسماند به محفظه آتش کوره، CO موجود در آن در اثر حرارت بالا با اکسیژن هوا واکنش داده و به گاز بی خطر CO<sub>2</sub> تبدیل می شود. در ارتفاع حدود ۹ متری دودکش، یک ورودی به عنوان کنارگذر<sup>۲</sup> برای گاز پسماند در نظر گرفته شده است. در مواقع خاموش شدن ناگهانی مشعل، گاز پسماند با استفاده از این مسیر وارد دودکش شده و تخلیه می شود. در طرح اصلی کوره، شیر پروانه ای موجود در مسیر کنارگذر به صورت دستی است. با توجه به تجربه رخداد خاموش شدن شعله در شرایط تولید با ظرفیت بالاتر از طراحی، در دستورالعمل بهره برداری فعلی همواره شیر پروانه ای مسیر کنارگذر به صورت نیمه باز قرار دارد. لذا مقداری از گاز پسماند از طریق این مسیر مستقیماً به دودکش تخلیه می شود. بر روی دودکش کوره دو پورت دسترسی به منظور نمونه گیری از جریان گازهای خروجی از کوره تعبیه شده است. پورت نمونه گیری اول (نقطه C) حدود ۵۰ سانتیمتر پایین تر از لوله کنارگذر قرار دارد در حالی که پورت نمونه گیری دوم (نقطه D) در ارتفاع ۲۳ متری از سطح زمین تعبیه شده است.



شکل ۲- محل ورود جریان ها به کوره



شکل ۱- شماتیک کوره پس سوز

### ۴- تجهیزات و روش داده برداری

به منظور تعیین غلظت آلاینده های خروجی از دودکش کوره، از دستگاه آنالیزور گازی پرتابل ساخت شرکت تستو با گواهی کالیبراسیون معتبر استفاده شده است (شکل ۳). در این دستگاه، مقدار دمای گازهای احتراقی و غلظت گونه هایی مانند CO<sub>2</sub>، CO و غیره اندازه گیری شده و به صورت آنالیز خشک ارائه می شود.

<sup>1</sup> Fireplace

<sup>2</sup> Bypass

<sup>3</sup> Gas analyzer

<sup>4</sup> Testo



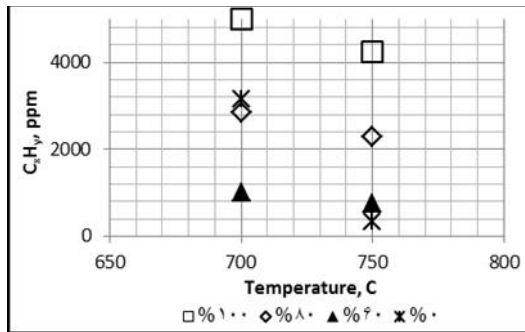
شکل ۳- دستگاه آنالیزور گازی پرتابل تستو

در آنالیزورهای گازی پرتابل از روش‌های الکتروشیمیایی به منظور اندازه‌گیری غلظت گونه‌های گازی استفاده می‌شود [۶]. در اینجا قبل از انجام هر تست، دمای کوره توسط سیستم کنترل در مقدار مطلوب تنظیم می‌گردد. آزمایش‌ها در دو دمای کاری ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده‌است. در هر کدام از این دماها، درصد بازبودن شیر پروانه‌ای تغییر یافته‌است. پس از اینکه کوره به حالت پایا رسید، پروب مکش نمونه دستگاه، از طریق پورت تعبیه شده روی جداره دودکش درون جریان گازهای احتراقی وارد می‌شود. با ثابت شدن شرایط اندازه‌گیری، اعداد حاصله گزارش می‌شود.

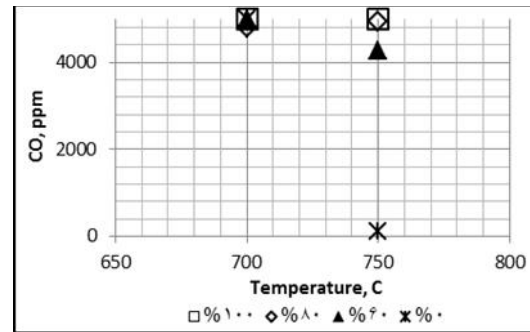
#### ۵- نتایج و بحث

در فعالیت‌های صورت گرفته، داده‌برداری‌های زیادی از نقاط C و D (شکل ۱) در شرایط کاری مختلف کوره انجام شده‌است. لازم به ذکر است که تست‌های استاندارد که توسط آزمایشگاه‌های معتمد محیط زیست انجام می‌شوند، در نقطه D است. لذا نتایج بدست آمده در این نقطه اهمیت بیشتری داشته و در این پژوهش مورد توجه قرار گرفته است. اندازه‌گیری در شرایط کاری کوره با دشواری‌های مختلفی همراه است. به‌عنوان مثال، در طی انجام تست‌ها مشخص شد که وزش باد روی داده‌های حاصله اثرگذار است. همچنین شرایط فرآیندی کوره نیز با توجه به نیازمندی‌های تولید تغییر می‌یابد. مواردی از این دست بر پیچیدگی‌های کار تجربی می‌افزاید و روی دقت کار نیز اثر دارد. در اینجا سعی شده تا از میان داده‌های مختلف ثبت شده، مواردی ارائه گردد که در شرایط نسبتاً پایدار جوی بوده و تغییرات آنها معنادار باشد و امکان تحلیل را فراهم آورد.

در شکل ۴، مقادیر ثبت شده برای CO در تست‌های مختلف ارائه شده‌است. همانگونه که مشاهده می‌شود، در دمای کاری ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار CO بسیار بالا است. با افزایش دمای کاری کوره به ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد، انتظار می‌رود که کاهش معناداری در مقدار CO پدیدار شود. نتایج داده‌برداری در شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش دما، چنانچه شیر پروانه‌ای مسیر بایپس در حالت‌های باز و نیمه‌باز باشد، مقدار CO کماکان بالاتر از حد مجاز خواهد بود. اما در دمای ۷۵۰ درجه سانی‌گراد در حالتی که شیر پروانه‌ای مسیر بایپس در حالت کاملاً بسته قرار داشته باشد، مقدار CO به 121 ppm کاهش می‌یابد که در محدوده مجاز استاندارد محیط زیست قرار می‌گیرد. در شکل ۵، مقادیر ثبت شده برای غلظت کل هیدروکربن‌های موجود در گازهای خروجی ( $C_xH_y$ ) در تست‌های مختلف ارائه شده‌است. مشاهده می‌شود که با افزایش دما به‌صورت کلی مقدار  $C_xH_y$  کاهش می‌یابد. همینطور، بسته بودن شیر پروانه‌ای مسیر کنارگذر گاز پسماند در کاهش بیشتر مقدار  $C_xH_y$  موثر است.



(ب)



(الف)

شکل ۴- تغییرات مقدار CO (الف) و C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (ب) با دمای کاری کوره در مقادیر مختلف بازبودن شیر پروانه‌ای مسیر کنارگذر گاز پسماند

## ۶- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، به بررسی تئوری و تجربی آلاینده‌گی CO در کوره پس‌سوز کارخانه قیرسازی پرداخته شده است. تئوری‌های مرتبط با اکسیداسیون CO نشان می‌دهند که در نتیجه افزایش دما، سرعت واکنش اکسیداسیون کوره به صورت نمایی افزایش خواهد یافت. در عمل، با توجه به طراحی کوره و شرایط بهره‌برداری از آن، همواری مقداری از گاز پسماند از طریق مسیر کنارگذر به صورت مستقیم وارد دودکش می‌شود. به همین دلیل، افزایش دمای کوره به تنهایی برای کاهش مقدار CO کفایت نمی‌کند. نتایج تست نشان می‌دهد که در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد، چنانچه شیر پروانه‌ای مسیر بایپس به صورت کامل بسته باشد، CO خروجی در محدوده استاندارد محیط زیست خواهد بود. با توجه به این نتایج، می‌بایست شرایطی فراهم گردد تا امکان بهره‌برداری از کوره در شرایط فرآیندی مختلف ضمن بسته بودن شیر پروانه‌ای مسیر کنارگذر گاز پسماند فراهم شود. این کار با ارتقای تجهیزاتی کوره و اصلاح دستورالعمل بهره‌برداری آن امکان پذیر است. این موضوع هم‌اکنون در دستور کار اجرایی کارخانه قرار دارد.

## مراجع

- 1- D. B. Smith, "Heat of reaction of processing asphalt", PhD Thesis, University of Florida, 1964
- ۲- استانداردهای خروجی از کارخانجات و کارگاههای صنعتی، موضوع ماده ۱۵ قانون نحوه جلوگیری از آلودگی هوا مصوب ۱۳۷۴/۲/۳ مجلس شورای اسلامی.
- 3- B. R. Adams, M. A. Cremer, D. H. Wang, "Modeling non-equilibrium CO oxidation in combustion systems", Proceedings of the ASME Heat Transfer Division 366-5 (2000) 29-34
- 4- F. L. Dryer, "High temperature oxidation of carbon monoxide and methane in a turbulent flow reactor", Scientific research, Princeton university, 1972
- 5- J. J. Saastamoinen, "New Simplified Rate Equation for Gas-Phase CO Oxidation at Combustion", Energy & Fuels 14 (2000) 1156-1160
- 6- Instruction manual for testo 350 Combustion & Emission Analyzer, Testo Corporation