

بررسی روش‌های گوگردزدایی از کک نفتی به منظور استفاده در صنایع تولید آلومینیم

حدیث عسکری^۱، فرهاد خراشه^۲، سعید سلطانه‌لی^{۳*}، امین شفقت^۴

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

۳- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

۴- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۶/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۰۳

پیام‌نگار: soltanalis@ripi.ir

چکیده

کک مصرفی در صنایع آلومینیم باید دارای مقدار مشخصی گوگرد (کمتر از ۰.۳٪) باشد. در صنایع آلومینیم، آندهای با گوگرد زیاد دارای طول عمر کمتر، مصرف انرژی بیشتر و همچنین آثار زیست محیطی گسترده‌ای در طول الکترولیز هستند. چندین روش برای حذف گوگرد کک نفتی در دسترس است. هدف اصلی این پژوهش، بررسی انواع روش‌های گوگردزدایی کک نفتی به منظور دستیابی به کک کم گوگرد است. علاوه بر حفظ محیط زیست، اهمیت کاهش گوگرد کک نفتی در تامین خوراک واحدهای آلومینیم‌سازی است. برای جداسازی پیوندهای C-S در کک نفتی از روش‌هایی مانند گوگردزدایی به روش استخراج باحلال، تکلیس، جداسازی با مواد مذاب و تصفیه هیدروژنی استفاده می‌کنند. با بررسی مطالعات انجام‌شده، گوگردزدایی کک به روش استخراج باحلال به حداکثر ۳۵ درصد، تکلیس ۹۰ درصد، جداسازی با مواد مذاب ۹۳ درصد و تصفیه هیدروژنی ۹۰ درصد رسیده است که با توجه به شرایط عملیاتی فرایندها و تغییراتی که در کک ایجاد می‌کنند در نهایت روش گوگردزدایی با تکلیس در مقیاس صنعتی استفاده می‌شود.

کلیدواژه‌ها: کک نفتی، گوگردزدایی، استخراج، تکلیس، نمک مذاب

۱. مقدمه

کک نفتی به نوع خوراکی که در پالایشگاه مصرف می‌شود و نیز به شرایط عملیاتی فرایند کک‌سازی بستگی دارد. ساختار کک، چگالی، مقدار ماده فرار، گوگرد، فلزات و خاکستر کک از پارامترهای مهم کک نفتی محسوب می‌شوند [۴ و ۵]. با توجه به نوع خوراک و روش‌های کک‌سازی، کک به دست آمده انواع مختلفی دارد که کک نفتی پر کیفیت، از خوراک‌هایی با مقادیر

یکی از مهم‌ترین فرایندهای تبدیل پسماند پالایشی به فرآورده‌های مفید، فرایند کک‌سازی تاخیری است. کک به دست آمده در این روش مصارف مختلفی دارد [۱]. یکی از مصرف‌های کک نفتی، استفاده از آن برای تولید آند کربنی در صنایع آلومینیم است [۲ و ۳]. کیفیت

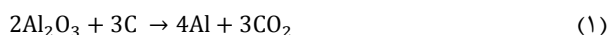
* تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست

قوی در دمای بالای 1400°C آزاد می‌شود [۱۲]. مقدار گوگرد موجود در کک به شدت تابع منبع خوراک واحد کک‌سازی تاخیری و مقدار گوگرد موجود در آن است. به نظر می‌رسد که با افزایش غلظت آسفالتین و مقدار کربن کنرادسون، میزان گوگرد هم افزایش می‌یابد. میزان گوگرد کک‌نفتی از ۰/۵ تا ۱۰ درصد وزنی تغییر می‌کند که به مشخصات خوراک واحد کک‌سازی وابسته است [۱۳]. به‌طور کلی، گوگرد موجود در کک‌نفتی می‌تواند به شکلهای زیر باشد: گوگرد متصل به چارچوب آروماتیک‌ها که بین حلقه‌های آروماتیک قرار گرفته است؛ گوگردی که روی سطح ساختار آروماتیکی قرار گرفته است؛ و گوگردی که متصل به زنجیره‌های کربنی است. جداسازی گوگرد در دو حالت اول بسیار دشوارتر از گوگرد حالت سوم است [۱۴].

۳. تأثیر گوگرد بر محیط زیست و خواص آند

معمولاً کک‌نفتی مصرفی برای تولید کک آندی دارای ۲/۵ تا ۳ درصد وزنی گوگرد است. اما صنایع آلومینیم مقداری از کک‌نفتی پر گوگرد را با کک کم گوگرد مخلوط می‌کنند. اگر میزان گوگرد موجود در کک‌نفتی زیاد باشد، بر فرایند الکترولیز اثر منفی می‌گذارد. بسیاری از پژوهشگران به این نتیجه رسیده‌اند که با افزایش گوگرد موجود در کک‌نفتی، میزان مصرف کک آندی بیشتر می‌شود [۱۵].

کک‌نفتی حاوی گوگرد و ناخالصی اندکی است و به عنوان آند کاهنده در صنایع ذوب فلزات به کار می‌رود. کک آندی باید رسانای جریان الکتریسیته با قابلیت پر چگالی و خلوص بالایی از کربن باشد [۱۶]. آلومینیم با استفاده از الکترولیز آلومینا (Al_2O_3) در کریولیت مذاب (Na_3AlF_6) تولید شده است. این فرایند الکترولیتی را در واکنش زیر مشاهده می‌کنید [۱۷].



در یاخته الکترولیز، یون‌های آلومینیم در Al_2O_3 به آلومینیم به شکل فلز آن کاهش^۴ می‌یابد که به شکل مایع در زیر الکترولیت انباشته می‌شود. بر اثر واکنش یون‌های اکسید با کربن گاز CO_2 تولید می‌شود [۱۷-۱۹]. در خلال الکترولیز، آندهای کربن درون

زیاد هیدروکربن‌های آروماتیک پلی سیلیک تولید شده که مقدار آسفالتین، مواد فلزی و غیر فلزی آن کم باشد [۶]. بر اساس نوع خوراک واحد کک‌سازی تاخیری، کک‌های متفاوتی به دست می‌آیند که شامل انواع دانه‌ای^۱، اسفنجی^۲ و سوزنی^۳ است [۷].

تولید صنایع آلومینیمی از ۱۰ میلیون تن در سال ۲۰۰۹ به ۶۱ میلیون تن در سال ۲۰۱۶ افزایش یافته است. افزایش تولید آلومینیم، نیاز به کک آندی را بیشتر کرده است. میزان گوگرد بالای کک‌نفتی در صنایع آلومینیم سبب کاهش طول عمر آند و نیز پیش آمدن مسائل زیست‌محیطی می‌شود. اما پالایشگاه‌ها مسائل زیست محیطی کک را در نظر نمی‌گیرند، پس باید گوگرد کک را از روش‌های دیگری کاهش داد [۵]. امروزه به دلایل زیست‌محیطی، اغلب صنایع آلومینیمی کک پر گوگرد را به مقدار قابل توجهی مصرف نمی‌کنند، با این حال افزایش نیاز به کک برای صنایع آلومینیمی، برخی از واحدها را مجبور به مخلوط کردن کک پر گوگرد برای تولید کک آندی کرده است [۸]. مشخصات کک آندی در جدول (۱) درج شده است.

جدول ۱. مشخصات کک آندی مورد استفاده در صنعت آلومینیم [۹].

خاکستر (Wt%)	۰/۵
گوگرد (Wt%)	>۳
وانادیم (Wt%)	۰/۰۲۵
نیکل (Wt%)	۰/۰۲۵

در هنگام آماده‌سازی و پخت آند، اگر دما از یک حد مشخص بالاتر برود عمل گوگردزدایی اتفاق می‌افتد، که این حذف گوگرد سبب افزایش تخلخل آند و نیز کاهش چگالی آند می‌شود. این کاهش چگالی، سبب کاهش بازده سل الکترولیز و افزایش گازهای گلخانه‌ای می‌شود [۱۰ و ۱۱].

۲. گوگرد موجود در کک‌نفتی

گوگرد موجود در کک‌نفتی از میان چهار عنصر (H. O. N. S) قوی‌ترین پیوندها را شامل می‌شود که مقدار زیادی از این عنصر

1. Needle Coke
2. Sponge Coke
3. Shot Coke

4. Reduce

چه میزان غلظت فریک کلراید بیشتر باشد به میزان بیشتری گوگردزدایی خواهند رسید. هم‌چنین تأثیر نسبت خوراک به حلال و ابعاد ذرات بررسی کردند. نتایج نشان داد که هر چه نسبت حلال به خوراک بیشتر باشد گوگردزدایی بیشتر و نیز، هر چه ذرات کک بزرگتر باشند گوگردزدایی کاهش می‌یابد [۲۳]. در جدولهای (۲) و (۳) کارهای اخیر و نیز شرایط عملیاتی و نتایج به‌دست آمده درج شده است.

جدول ۲. نتایج حاصل از انواع حلال‌های گوگردزدایی از کک‌نفتی [۲۴].

حلال	گوگردزدایی %
کلروفلن	۲۰
پریدین	۱۹
فنل	۱۴
فورفورال	۱۴
نفتالین	۱۳

همان‌طور که از نتایج برمی‌آید، برای رسیدن به میزان گوگردزدایی بیشتر باید از میزان حلال بیشتری بهره گرفت که این امر موجب تأثیر بر ساختار کک می‌شود زیرا ممکن است پس از شست‌وشو نیز حلال به‌طور کامل از کک‌نفتی جدا نشود؛ حلال‌ها گران هم هستند و مصرف زیاد آن‌ها برای گوگردزدایی از کک‌نفتی مقرون به‌صرفه نخواهند بود. به‌همین علت روش گوگردزدایی با حلال‌ها در ارتباط با کک‌نفتی کارآمد نخواهد بود [۲۴ و ۲۳].

۲-۴ گوگردزدایی به روش تکلیس

در خلال تکلیس، عملیات کاهش گوگرد صورت می‌گیرد و به‌همین دلیل تکلیس را می‌توان یکی از روش‌های گوگردزدایی گرمایی نامید [۱۱] با افزایش دما میزان گوگردزدایی افزایش نمی‌یابد زیرا این امر تحت تأثیر پارامترهای میزان گوگرد اولیه، سرعت گرمادهی، نوع محیط، زمان ماند و اندازه ابعاد قرار دارد. میزان گوگردزدایی به این روش و تأثیرات آن بر چگالی و تخلخل کک‌نفتی به میزان گوگرد و ماده فرار اولیه‌ی کک‌نفتی خام بستگی دارد [۳۰ و ۲۹].

الکترولیت مذاب (مایع) ریخته می‌شود که واکنش‌های الکتروشیمیایی آن را مصرف می‌کنند [۲۰ و ۱۸ و ۱۷]. طول عمر آند، در یاخته الکترولیز نو بین ۲۰ تا ۳۰ روز است و این طول عمر مستقیماً به کیفیت آند ربط دارد [۲۰]. واکنش‌های ثانویه، مصرف کربن را افزایش می‌دهد و سبب افزایش گازهای گلخانه‌ای^۱ نیز خواهد شد [۶ و ۲۱].

در مراجع اشاره شده است که با افزایش ۱ تا ۴ درصد گوگرد کک‌نفتی میزان مصرف آند ۲ تا ۳ درصد افزایش می‌یابد [۱۱]. گوگرد موجود در آندها موجب کاهش جریان در یاخته الکترولیز می‌شود. هم‌چنین، سبب افزایش تولید گازهای گلخانه‌ای مثل هیدروژن سولفید (H_2S)، کربونیل سولفید (COS)، کربن دی‌سولفید (CS_2)، گوگرد دی‌اکسید (SO_2) می‌شود که مشکلات زیست‌محیطی را پدید می‌آورند [۲۲].

۴. گوگردزدایی از کک‌نفتی

۴-۱ گوگردزدایی به روش استخراج با حلال

جداسازی با حلال‌های شیمیایی یکی از ساده‌ترین روش‌های گوگردزدایی کک‌نفتی است. در این روش حلال انتخابی باید بتواند ترکیبات گوگرددار موجود در کک‌نفتی را در خود حل کند. ترکیبات گوگرددار موجود در کک‌نفتی اغلب آروماتیکی‌اند، به‌همین سبب حلال موردنظر باید دارای ساختاری مشابه باشد تا بتواند گوگرد را در خود حل کند. مثلاً، اسیدهای آلی ضعیف مثل فنول‌ها و نیتروبنزن نسبت به دیگر حلال‌های آلی موثرترند. این ترکیبات می‌توانند سولفیدها و دیسولفیدها و احتمالاً برخی از تیوفن‌ها را در خود حل کنند [۱۳]. عملیات استخراج توسط چند حلال را در جدول (۲) درج کرده‌ایم. چاو و فیلیپس [۱۳] پی بردند که افزایش دمای استخراج موجب بهبود گوگردزدایی از ۱۱ درصد در دمای $17^{\circ}C$ به ۲۰ درصد در $157^{\circ}C$ می‌شود. این امر به دلیل افزایش دمای استخراج است که موجب واپسپارش می‌شود [۱۳].

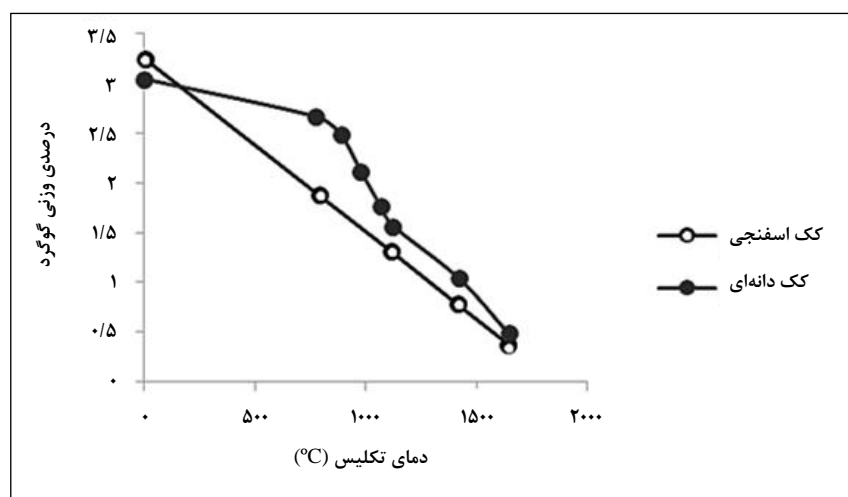
مطالعات زیادی در زمینه جداسازی با حلال‌ها صورت گرفته است. حاج ابراهیم و همکاران [۲۳] از مخلوط فریک کلراید و بنزن به منظور گوگردزدایی از کک‌نفتی بهره برد. در این آزمایشها به ۳۵ درصد گوگردزدایی رسیدند. آنان به این نتیجه رسیدند که هر

جدول ۳. مروری بر مطالعات گوگردزدایی کک نفتی به روش استخراج با حلال.

حلال	گوگرد کک (درصد وزنی)	نسبت حلال به کک نفتی	زمان واکنش (دقیقه)	دمای واکنش (سلسیوس)	ابعاد ذرات (میکرومتر)	گوگردزدایی (درصد)	مرجع
تولون	۵/۸	۲۵۰ میلی لیتر	۲۸۸۰	۲۵	۸۴۱-۱۷۷	۵	[۲۵]
بنزن	۵/۸	۲۵۰ میلی لیتر	۲۸۸۰	۲۵	۸۴۱-۱۷۷	۷/۲	[۲۵]
فریک کلرید + بنزن	۵-۵/۲	۱۰:۱ حجم به وزن	۴۵	۸۰	۲۰۰-۱۰۰	۳۵	[۲۳]
تتراکلرواتیلن	۶/۸	۱۷:۱ حجم به وزن	۱۲۰	۲۵	۲۵۰-۲۱۰	۳۵	[۲۶]
نیتریک اسید	۷/۵	۶ نرمال	۲۴۰	۱۰۲	۵۵-۱۰	۳۰	[۲۷]
زایلن	۵/۸	۲۵۰ میلی لیتر	۲۸۸۰	۲۵	۸۴۱-۱۷۷	۸/۶	[۲۵]
نفتالین	۱/۲۶	گزارش نشده	۱۲۰	۲۵	۲۵۰-۲۱۰	۱۳	[۲۸]
فورفوال	۱/۲۶	گزارش نشده	۲۴۰	۲۵	۲۵۰-۲۱۰	۱۴	[۲۸]
فورفورال	۵/۸	۲۵۰ میلی لیتر	۱۲۰	۲۵	۸۴۱-۱۷۷	۵/۲	[۲۵]

این روش به دلیل دمای عملیاتی بالا و هزینه‌های گزاف تجهیزات، عملاً پرهزینه خواهد بود. از سوی دیگر، گزارش شده است که گوگردزدایی با این روش، امکان افزایش خلل و فرج میکروسکوپی کک را پیش می‌آورد که این امر بر خواص محصول نهایی مانند چگالی و واکنش پذیری آن تأثیر منفی می‌گذارد [۱۱]. تکلیم مراحل مختلفی دارد. در اولین قسمت دما ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس است که در این قسمت رطوبت‌زدایی از کک نفتی اتفاق می‌افتد. پیوندهای گوگرد موجود در سطح کک در دمای ۵۰۰°C دچار تغییرات می‌شوند [۳۱]. همزمان با واکنش‌های کاهش مواد فرار در دمای ۷۰۰°C تا ۱۰۰۰°C واکنش کراکینگ زنجیره‌های کناری هیدروکربن‌های آروماتیکی که حاوی گوگردند، اتفاق می‌افتد و ترکیباتی از جمله: H_2S , H_2 , C_3H_8 , C_2H_6 , CH_4 تولید می‌شوند. مطالعات نشان می‌دهد که ترکیبات گوگردی مانند CS_2 , H_2S , RSH نیز در این مرحله تولید می‌شوند [۳۲]. همان‌طور که از شکل (۱) پیداست، کک نفتی دانه‌ای نسبت به کک نفتی اسفنجی در دماهای متفاوت به گوگردزدایی مقاوم‌تر و درصد گوگرد آن بیشتر است، زیرا کک نفتی دانه‌ای از خوراکی با ترکیبات پیچیده‌تر گوگردی نسبت به کک نفتی اسفنجی تشکیل شده است. در دماهای بالای ۱۳۰۰°C تجزیه برخی ترکیبات گوگردی از جمله تیوفن‌ها اتفاق می‌افتد [۳۳].

این روش به دلیل دمای عملیاتی بالا و هزینه‌های گزاف تجهیزات، عملاً پرهزینه خواهد بود. از سوی دیگر، گزارش شده است که گوگردزدایی با این روش، امکان افزایش خلل و فرج میکروسکوپی کک را پیش می‌آورد که این امر بر خواص محصول نهایی مانند چگالی و واکنش پذیری آن تأثیر منفی می‌گذارد [۱۱]. تکلیم مراحل مختلفی دارد. در اولین قسمت دما ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس است که در این قسمت رطوبت‌زدایی از کک نفتی اتفاق می‌افتد. پیوندهای گوگرد موجود در سطح کک در دمای ۵۰۰°C دچار تغییرات می‌شوند [۳۱]. همزمان با واکنش‌های کاهش مواد فرار در دمای ۷۰۰°C تا ۱۰۰۰°C واکنش کراکینگ



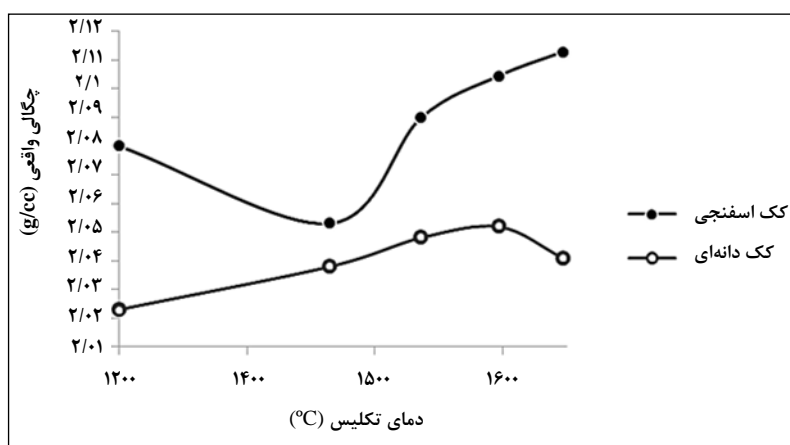
شکل ۱. گوگرد باقیمانده در کک نفتی برحسب دمای تکلیم و نوع کک [۳۳].

پوفینگ اتفاق می‌افتد. به آزاد شدن گوگرد کک‌نفتی در دماهای بالا که سبب افزایش تخلخل کک می‌شود، پدیده پوفینگ گویند. پدیده پوفینگ سبب افزایش تخلخل کک‌نفتی، کاهش چگالی کک، افزایش واکنش‌پذیری با هوا، کاهش مقاومت مکانیکی و الکتریکی و رسانایی گرمایی می‌شود. پدیده پوفینگ اغلب در کک‌های گوگرد بالا اتفاق می‌افتد [۱۸ و ۳۴].

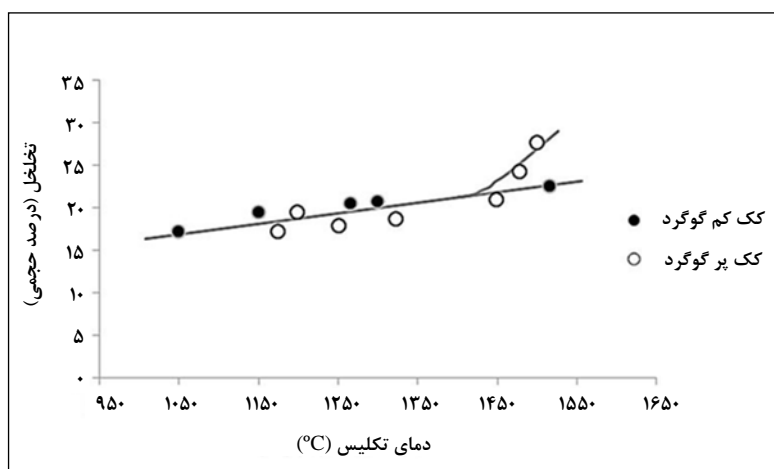
ردی و همکاران [۳۵] تغییرات تخلخل کک را برای دو نمونه کک‌نفتی در حین فرایند تکلیس بررسی کرد و نتایج در شکل (۳) آورده شده است.

محققان بسیاری گوگردزدایی کک‌نفتی را با استفاده از تکلیس بررسی کرده‌اند که نتایج آن به اختصار در جدول (۴) درج شده است.

مطالعه دیگری در زمینه حذف گوگرد در دمای فوق بالا (1600°C) انجام گرفته است [۳۳]. در این بررسی مشاهده شده است که چگالی کک اسفنجی از دمای 1300°C تا دمای 1467°C روند کاهشی داشته، که اثر منفی بر کیفیت کک می‌گذارد ولی از این دما تا 1649°C روند تغییر چگالی روندی افزایشی می‌پیماید که این امر به دلیل گرافیتی شدن است. اما در مورد کک دانه‌ای چنین روندی مشاهده نمی‌شود (شکل (۲)). اگرچه به علت ساختار منحصر به فرد کک دانه‌ای و تخلخل کم آن دسترسی به چگالی بالا بسیار دشوار است، اما تا قبل از دمای 1600°C گوگردزدایی تأثیر منفی بر چگالی آن نمی‌گذارد و از دمای 1600°C به بعد مقدار چگالی روند کاهشی خواهد داشت [۳۳]. با توجه به شکل کک اسفنجی برای تولید آند صنایع آلومینیم مناسب تر است. در عمل تکلیس اگر دما به 1400°C تا 1800°C برسد، پدیده



شکل ۲. تغییرات چگالی واقعی به صورت تابعی از دما و انواع کک اسفنجی و دانه‌ای [۳۳].



شکل ۳. تغییرات تخلخل کک‌نفتی به صورت تابعی از دما [۳۵].

جدول ۴. مروری بر مطالعات گوگردزدایی کک نفتی به روش تکلیس.

مرجع	درصد گوگردزدایی (درصد)	اندازه ذرات (میلی‌متر)	درصد گوگرد کک نفتی (درصد وزنی)	سرعت حرارت دهی (سلسیوس به دقیقه)	دما/زمان ماند
[۳۲]	۳۲/۶	---	۴/۶	---	۱۳۵۰ سلسیوس / ۱۴۵ دقیقه
[۳۲]	۶۰/۹	---	۴/۶	---	۱۳۵۰ سلسیوس / ۳۷۰ دقیقه
[۳۲]	۷۶/۱	---	۴/۶	---	۱۴۵۰ سلسیوس / ۵ ساعت
[۳۶]	۷۳/۸	---	۳/۴۴	۳۰	۱۵۰۰ سلسیوس / ۱ ساعت
[۳۶]	۸۲/۸	---	۳/۴۴	۳۰	۱۵۰۰ سلسیوس / ۲ ساعت
[۳۶]	۵۳/۵	---	۳/۴۴	۳۰	۱۴۰۰ سلسیوس / ۱ ساعت
[۲۹]	۴۸	۶/۷۳	۴/۲	---	۱۲۰۰ تا ۱۵۰۰ سلسیوس
[۳۶]	۶۰	۶/۷۳	۴/۱	---	۱۲۰۰ تا ۱۵۰۰ سلسیوس
[۲۹]	۱۹/۷۵	۶/۷۳	۴/۰۵	۵۵	۱۳۰۰ سلسیوس / ۳۰ دقیقه
[۲۹]	۶۵/۹	۶/۷۳	۴/۰۵	۵۵	۱۵۳۸ سلسیوس / ۳۰ دقیقه
[۳۷]	۶۶/۲	۰/۸۵-۱/۶۰	۷/۷	۳/۵	۱۳۲۷ سلسیوس / ۳ ساعت
[۳۷]	۹۰	۰/۸۵-۱/۶۰	۷/۷	۳/۵	۱۴۲۷ سلسیوس / ۳ ساعت
[۳۸]	۸۰/۵	۰/۸۵-۱/۶۰	۷/۷	۳/۵	۱۳۷۷ سلسیوس / ۳ ساعت
[۳۹]	۲۷/۹	۰-۴	۲/۵۹	---	۱۳۰۰ سلسیوس / ۱ ساعت
[۳۹]	۷۵	۰-۴	۲/۵۹	---	۱۵۰۰ سلسیوس / ۱ ساعت
[۴۰]	۸/۵	۰/۳	۳/۶۱	۵۰	۱۳۰۰ سلسیوس / ۵ دقیقه
[۴۰]	۲۳/۶	۰/۳	۳/۸	۵۰	۱۵۰۰ سلسیوس / ۵ دقیقه
[۲۳]	۶۲/۰۲	پودر	۸	۳/۵	۱۲۷۷ سلسیوس / ۳ ساعت

۳-۴ گوگردزدایی به روش جداسازی با مواد مذاب

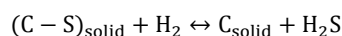
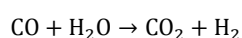
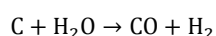
جمله $\text{NaHCO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{KOH}, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{S}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaOH}$

برای روش جداسازی با مواد مذاب استفاده شده است. خلاصه‌ای از مطالعات انجام‌شده در این روش در جدول (۵) درج شده است.

یکی از روش‌های گوگردزدایی از کک نفتی، روش جداسازی با مواد مذاب است. در این روش ابتدا یک ماده شیمیایی را به همراه مقداری کک نفتی خام مخلوط و در فرایند وارد می‌کنند. انواع مختلف از

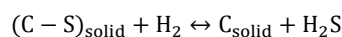
جدول ۵. مروری بر مطالعات گوگردزدایی کک نفتی به روش جداسازی با مواد مذاب.

مرجع	گوگردزدایی (درصد)	اندازه ذرات (میکرومتر)	دمای واکنش (سلسیوس)	زمان واکنش (ساعت)	نسبت ماده به کک	گوگرد کک (درصد وزنی)	نوع ماده
[۴۱]	۹۰	۱۷۷-۲۵۰	۸۵۰	۴	۰/۴	۸/۲	سدیم هیدروکسید
[۴۲]	۶۴	۱۴۹-۲۵۰	۷۶۰	۱	۰/۲	۵/۵۷	سدیم کربنات
[۴۲]	۵۱	۱۴۹-۲۵۰	۷۶۰	۱	۰/۳۱	۵/۶۴	سدیم بی کربنات
[۴۲]	۵۰	۱۴۹-۲۵۰	۷۶۰	۱	۰/۲	۵/۶۴	سدیم کربنات
[۴۲]	۱۰	۱۴۹-۲۵۰	۷۶۰	۱	۰/۳۱	۵/۶۴	سدیم کلرید
[۴۱]	۹۱	۱۷۷-۸۴۱	۷۶۰	۱	۰/۱۷۶	۵/۸	سدیم هیدروکسید
[۴۳]	۹۳	۱۷۷-۸۴۱	۸۷۰	۱	۱	۵/۸	پتاسیم کربنات
[۴۳]	۹۱/۳	۱۷۷-۸۴۱	۸۰۰	۲	۰/۱۸	۵/۸	سدیم سولفید
[۴۳]	۹۱/۳	۱۷۷-۸۴۱	۷۶۰	۱	۰/۱۸	۵/۸	سدیم هیدروکسید
[۴۳]	۹۰	۱۷۷-۸۴۱	۸۷۰	۱	۱	۵/۸	پتاسیم هیدروکسید
[۴۳]	۴۱/۶	۱۷۷-۸۴۱	۷۰۰-۸۰۰	۲	۰/۱۵	۵/۸	سدیم هیدروکسید
[۴۰]	۱۳	۱۰۰-۳۰۰	۴۵۰	۳	۲	۴/۰۳	سدیم کربنات و هیدرو کلریک اسید

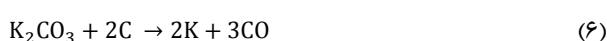
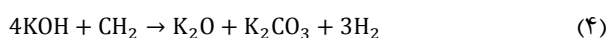


۴-۴ گوگردزدایی کک نفتی به روش هیدروژنی

گوگردزدایی هیدروژنی به طور گسترده در پالایشگاه‌ها برای حذف گوگرد به کار می‌رود ولی هنوز به صورت صنعتی برای گوگردزدایی کک نفتی استفاده نشده است. مزیت این روش نسبت به روش جداسازی با مواد مذاب قلیایی این است که در دمای بالا ساختار کک تغییر چندانی نخواهد کرد. در این روش گاز هیدروژن و یا هوا از روی کک عبور داده و گاز H_2S تولید می‌شود و بسته به نوع برخورد گاز هیدروژن با کک، میزان حذف گوگرد بهبود می‌یابد. سازوکار آن از این قرار است [۴۴]:



همان‌طور که از مطالعات انجام شده در جدول (۵) برمی‌آید، شرایط عملیاتی حاکم بر این فرایند بر میزان درصد گوگردزدایی تأثیر می‌گذارد. مثلاً، سازوکار این روش با ماده پتاسیم هیدروکسید در ادامه آورده شده است. به نظر می‌رسد که پتاسیم هیدروکسید با کک وارد واکنش و پتاسیم سولفید تولید می‌شود. در نتیجه، هرچه میزان پتاسیم هیدروکسید بیشتر باشد، گوگردزدایی بیشتری صورت می‌گیرد. پتاسیم هیدروکسید یک باز قوی است و به پیوند کربن- گوگرد حمله می‌کند. واکنش‌های احتمالی در طی این فرایند از این قرارند:



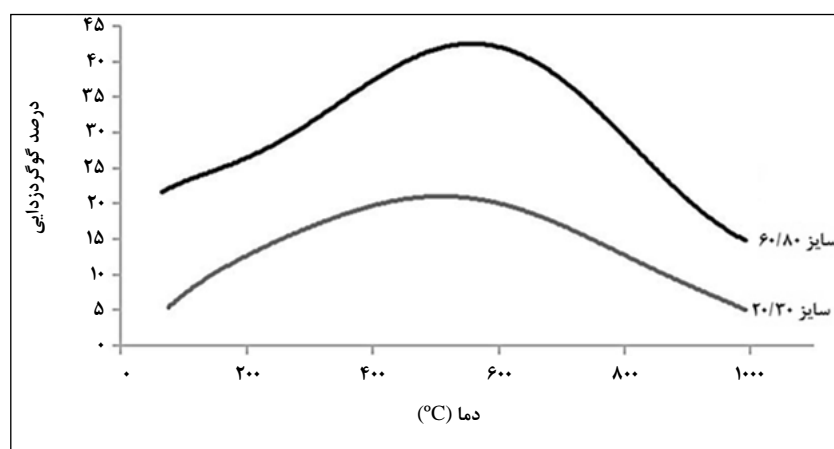
خواهد یافت [۴۱]. در این موارد بیشینه گوگردزدایی در دمای 550°C و 600°C اتفاق افتاده است. دلیل این اتفاق از این قرار است که در دمای بالاتر از آن دمای بخصوص، پدیده کلوخه شدن ذرات اتفاق می‌افتد. تجمع ذرات سبب کاهش سطح خارجی می‌شود و در نتیجه، این امر سبب کاهش نفوذ گاز هیدروژن به لایه‌های درونی کک و کاهش تولید گاز هیدروژن سولفید خواهد شد [۴۵].

ماچیدا و همکاران [۴۶] گوگردزدایی هیدروژنی را برای رسیدن به مشخصات آندی در دماهای 650 و 750°C و در مدت زمان 6 ساعت و اندازه ذرات 10 تا 150 میکرون انجام دادند و به 45 ، 70 و 90 درصد گوگردزدایی دست یافتند. نتایج این تحقیق را در شکل (۵) مشاهده می‌کنید.

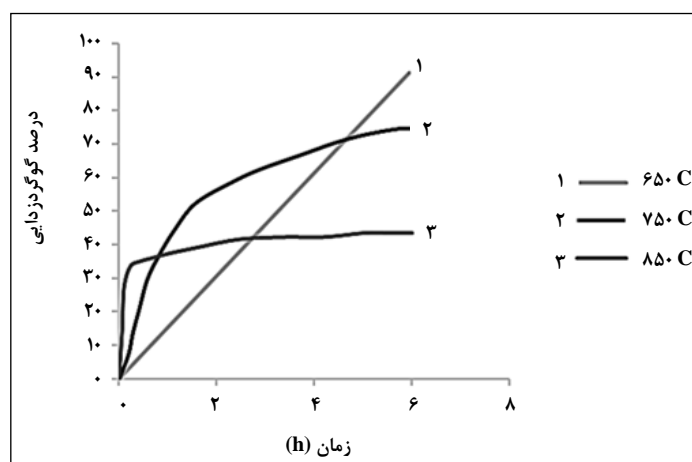
در گوگردزدایی هیدروژنی واکنش بین فاز گاز و جامد اتفاق می‌افتد. در این حالت ترکیبات گوگرددار با هیدروژن واکنش برقرار می‌کند و هیدروژن سولفید بنابر واکنش 10 تولید می‌شود. بعد از تشکیل H_2S ، این ماده از درون حفره‌های کک به سطح کک نفوذ می‌کند و سپس از سطح کک به جریان سیال روی آن نفوذ می‌کند [۴۱ و ۴۴].

جورج و همکاران [۴۱] در دمای 700°C و 72 ساعت زمان واکنش به 80 درصد گوگردزدایی دست یافت. و محمود و همکاران [۴۵] در دمای 600°C و 40 ساعت به 93 درصد گوگردزدایی دست یافت. محققان بسیاری روی گوگردزدایی هیدروژنی کار کرده‌اند و تأثیر دما و اندازه ذرات در شکل (۴) مشاهده می‌شود.

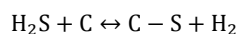
مطابق شکل (۴)، حداکثر گوگردزدایی در یک دمای به خصوص اتفاق افتاده و پس از آن با افزایش دما گوگردزدایی کاهش



شکل ۴. تأثیر دما و اندازه ذرات بر گوگردزدایی هیدروژنی [۴۱].



شکل ۵. گوگردزدایی هیدروژنی کک نفتی در دماهای متفاوت [۴۶].

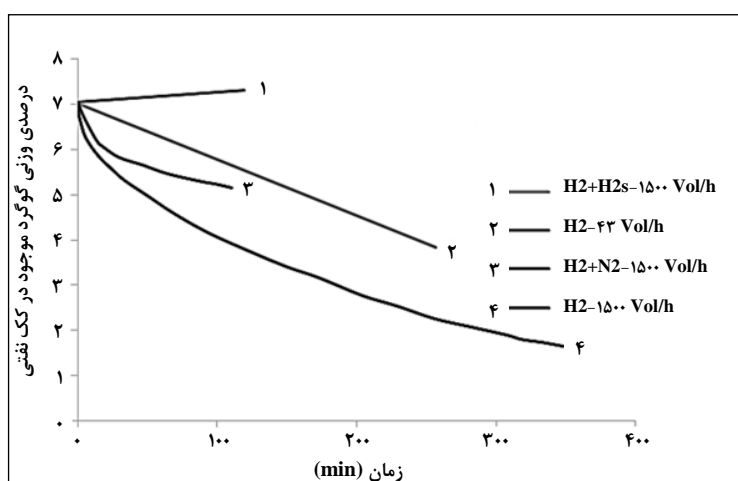


(۳)

که محصول این واکنش پیوندهای جدید و پایدار کربن و گوگرد است [۴۱] تأثیر حضور گاز H_2S در میزان گوگردزایی را در شکل (۶) مشاهده می‌کند.

خلاصه‌ای از مطالعات انجام شده در این روش در جدول (۶) درج شده است.

با افزایش اندازه ذرات کک‌نفتی میزان گوگردزایی از کک‌نفتی به روش هیدروژنی کاهش می‌یابد و علت این امر آن است که با کاهش اندازه ذرات نفوذ هیدروژن سولفید از حفره‌های کک‌نفتی راحت‌تر صورت می‌گیرد؛ همچنین با کاهش اندازه ذرات، سطح خارجی کک‌نفتی افزایش می‌یابد [۲۵]. H_2S موجود در فاز گاز، آثار نامطلوبی بر گوگردزایی هیدروژنی می‌گذارد. با افزایش فشار جزیی H_2S ، میزان گوگردزایی از کک‌نفتی کاهش می‌یابد زیرا در این حالت، H_2S تولیدی دوباره با کک واکنش خواهد داد. واکنش بین کک و H_2S از این قرار است:



شکل ۶. اثر نامطلوب حضور H_2S در گوگردزایی کک‌نفتی [۴۷].

جدول ۶. مروری بر مطالعات گوگردزایی کک‌نفتی به روش هیدروژنی.

مرجع	گوگردزایی (درصد)	دمای واکنش (سلسیوس)	زمان واکنش (ساعت)	شدت جریان گاز (میلی لیتر بر دقیقه)	ابعاد ذرات (میکرومتر)	گوگرد کک (درصد وزنی)
[۴۷]	۵۰	۷۰۴	۵/۸	v/v/h ۱۵۰۰	۵۰-۲۵۰	۷
[۴۸]	۲۷	۵۸۹/۹	۴	---	۱۰-۱۷۰	۵/۸
[۴۶]	۲۳	۷۰۰	۱۰	۴۸	۲۵۰-۴۲۰	۰/۵
[۴۳]	۶۰	۶۵۰	۲۰	۴۸	۲۵۰-۴۲۰	۵/۹۸
[۴۱]	۷۵	۸۵۰	۲/۵	۷۲۰	۲۵۰	۵/۴
[۴۶]	۷۲	۸۵۰	۱	۴۸	۱۰-۱۰۰	۲/۶
[۴۶]	۷۵	۷۵۰	۳	۴۸	۱۰-۱۰۰	۲/۶
[۴۶]	۷۵	۶۵۰	۱	۴۸	۱۰-۱۰۰	۲/۶
[۴۴]	۸۶/۶	۸۰۰	۱/۵	۱۲۶	۴۴	۷/۶۸
[۴۵]	۹۳	۶۰۰	۴۰	۰/۵(L/min)	۳۷۵	۵/۵
[۴۵]	۲۸	۶۰۰	۴	۱(L/min)	۱۲۵-۲۰۰	۵/۵
[۴۶]	۹۰	۶۵۰	۶	۴۸	۱۰-۱۵۰	۵/۹۸
[۴۶]	۷۰	۷۵۰	۶	۴۸	۱۰-۱۵۰	۵/۹۸
[۴۶]	۴۵	۸۵۰	۶	۴۸	۱۰-۱۵۰	۵/۹۸

۵. نتیجه‌گیری کلی

در این پژوهش انواع روش‌های گوگردزدایی کک‌نفتی بررسی شده است. مطالعات انجام شده حول این موضوع نیز به‌طور خلاصه ذکر شد. روش‌های گوگردزدایی کک‌نفتی مانند گوگردزدایی به روش استخراج با حلال، گوگردزدایی به روش تکلیس، گوگردزدایی با بهره‌گیری از مواد مذاب و گوگردزدایی هیدروژنی شرح داده شد. گوگردزدایی به روش جداسازی با مواد مذاب و گوگردزدایی به روش تکلیس، بیشترین درصد گوگردزدایی کک‌نفتی را به خود اختصاص می‌دهند. روش گوگردزدایی با تکلیس با دمای بسیار بالا، در ساختار کک‌های نفتی پر گوگرد تخلخل زیادی ایجاد می‌کند. همچنین، در روش گوگردزدایی با مواد مذاب، ساختار کک‌نفتی دستخوش تغییرات خواهد شد. این در حالی است که روش جداسازی با مواد مذاب، گوگردزدایی را در دمای پایین‌تر امکان‌پذیر می‌کند. با کنترل نوع و مقدار ماده مذاب امکان دستیابی به شرایط بهینه به‌منظور گوگردزدایی بالا و حفظ ساختار وجود دارد. همچنین، روش گوگردزدایی هیدروژنی نسبت به تکلیس کک‌نفتی، حذف گوگرد را در دمای پایین‌تر امکان‌پذیر کرده است. با همه این تفاسیر، امروزه در صنعت برای گوگردزدایی از کک نفتی، از روش تکلیس سود جویند. روش‌های دیگر نیز در حال مطالعه‌اند که بهترین روش با بالاترین بازده و کیفیت کک در صنعت به‌کار گرفته شود.

مراجع

- فرایند نو، صفحات ۳۵-۴۱، (۱۳۸۷).
- [5] Edwards, L., Backhouse, N., Darmstadt, H., Dion, M. J., "Evolution of anode grade coke quality", *Light Metals*, 1207-1212, (2016).
 - [6] Kuang, Z., Thonstad, J., Sørli, M., "Effects of additives on the electrolytic consumption of carbon anodes in aluminium electrolysis", *Carbon N. Y.*, 33(10), 1479-1484, (1995).
 - [7] Ellis, P. J., Paul, C. A., Session, T., "Tutorial: Delayed coking fundamentals", *American Institute of Chemical Engineers*, (1998).
 - [8] Edwards, L., "Impurity level distribution in gpc and cpc and impact on anode properties", *Light Metals*, 1093-1098, (2014).
 - [9] Rohani, A., Sharifi, K., Golpasha, R., "Calcinations of Petroleum Coke ", 3rd International Conference on Chemical Ecology and Environmental Sciences, 100-102, (2014).
 - [10] Lossius, L. P., Neyrey, K. J., Edwards, L. C., "Coke and Anode Desulfurization Studies", *Essential Readings in Light Metals*, 136-141, (2016).
 - [11] Edwards, L. C., Neyrey, K. J., Lossius, L. P., "A Review of Coke and Anode Desulfurization", *Essential Readings in Light Metals*, 4, 130-135, (2013).
 - [12] Jones, S. S., Hildebrandt, R. D., "Green Coke Volatile Emission Spectra", *Light Metals*, 423-440, (1981).
 - [13] Ibrahim, H. Al., Morsi, B. I., "Desulfurization of Petroleum Coke: A Review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31(8), 1835-1840, (1992).
 - [14] Reis, T., "To coke, desulfurize and calcin, coke quality and its control", *Hydrocarb. Process. States*, 54(6), (1975).
 - [15] Jones, S. S., Hildebrandt, R. D., Hedlund, M. C., "Influence of High-Sulfur Cokes on Anode Performance in Alumina Reduction", *JOM*, 31(9), 33-40, (1979).
 - [16] Edwards, L., "The History and Future Challenges of Calcined Petroleum Coke Production and Use in Aluminum Smelting", *JOM*, 67(2), 308-321, (2015).
 - [17] Hulse, K. L., "Anode manufacture: raw materials, formulation and processing parameters", *R & D Carbon Limited*, (2000).
 - [18] Thonstad, J., Sandnes, E., "Formation of CO₂ and CO on Carbon Anodes in Molten Salts", *Molten Salts Chem. Technol.*, 1-8, (2014).
 - [19] Tsai, T., Ali, M. Al., Waddi, S. El., Zarzour, O. A., "Carbon Capture Regulation for The Steel and Aluminum Industries in the UAE", *Energy Procedia*, 37, 7732-7740, (2013).
 - [20] Rhedey, P., "A Review of Factors Affecting Carbon Anode Consumption in the Electrolytic Production of Aluminum", in *Essential Readings in Light Metals*, 611-622, (2016).
 - [1] Sawarkar, A. N., Pandit, A. B., Joshi, J. B., "Studies in coking of Arabian mix vacuum residue", *Chem. Eng. Res. Des.*, 85, 481-491, (2007).
 - [2] Parkash, S., "Petroleum Fuels Manufacturing Handbook: including Specialty Products and Sustainable Manufacturing Techniques", *McGraw Hill Professional*, (2009).
 - [۳] عسکری، ح.، سلطانعلی، س.، طیبی، ش.، "بررسی اثر شرایط عملیاتی و نوع خوراک بر محصولات فرایند کک‌سازی تاخیری"، *مجله تخصصی علمی ترویجی فرایند نو*، (۱۳۹۶).
 - [۴] قاسم زاده، ک.، صادق مقدس، ج.، "تولید آزمایشگاهی و ارزیابی کیفی کک نفتی حاصل از پسماندهای برج تقطیر مجتمع پتروشیمی تبریز"، *مجله تخصصی علمی ترویجی*

- [21] Tan, R. B., Khoo, H. H., "An LCA study of a primary aluminum supply chain", *J. Clean. Prod.*, 13(6), 607–618, (2005).
- [22] Barrillon, E., Pinoir, J., "Use of high-sulfur cokes in the production of prebaked anodes", *Light Metals*, (10), (1977).
- [23] Ibrahim, H. A., "Characterisation and Thermal Treatment of Syrian Petcoke Fines", 1(2), 62–66, (2014).
- [24] Ibrahim, H. A., "Upgrading of Syrian petroleum coke by pre-oxidation", *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 55(1), 21–25, (2011).
- [25] Parmar, B. S., Tollefson, E. L., "Desulfurization of oil sands coke", *Can. J. Chem. Eng.*, 55(2), 185–191, (1977).
- [26] Agarwal, P., Sharma, D. K., "Studies on the desulfurization of petroleum coke by organorefining and other chemical and biochemical techniques under milder ambient pressure conditions", *Pet. Sci. Technol.*, 29(14), 1482–1493, (2011).
- [27] Phillips, C. R., Chao, K. S., "Desulphurization of Athabasca petroleum coke by (a) chemical oxidation and (b) solvent extraction", *Fuel*, 56(1), 70–72, (1977).
- [28] Sabott, F. K., "A study of methods of removing sulfur from petroleum coke", *Colorado School of Mines*, (1952).
- [29] Hardin, E. E., Ellis, P. J., Beilharz, C. L., McCoy, L., "A comprehensive review of the effects of calcination at various temperatures on coke structure and properties", in *Essential Readings in Light Metals*, 73–83, (2016).
- [30] Varfolomeev, D. F., Akhmetov, M. M., Kairudinov, I. R., Mukhametzyanova, R. M., "The nature of the sulfur in petroleum cokes", *Solid Fuel Chem*, 18(4), (1984).
- [31] Vrbannovic, Z., "Thermal desulphurization of petroleum coke", *High Temp. High Press.*, 15(1), 107–112, (1983).
- [32] Syunyaev, Z. I., Voloshin, N. D., "Mechanism of coking and the calcination of petroleum coke", *Chem. Technol. Fuels Oils*, 2(7), 473–476, (1966).
- [33] Paul, C. A., Herrington, L. E., "Desulfurization of petroleum coke beyond 1600 C", *Light Metals*, 597–601, (2001).
- [34] Azari, K., Alamdari, H., Aryanpour, G. D., Picard, D., Fafard, M., "Compaction properties of carbon materials used for prebaked anodes in aluminum production plants", *Powder Technol.*, 246, 650–657, (2013).
- [35] Rhedey, P. J., "Anode Filler Coke Porosity Studies", in *Essential Readings in Light Metals*, 114–118, (2016).
- [36] Akhmetov, M. M., Fryazinov, V. V., Ezhov, B. M., Galeeva, Z. H., Karpinskaya, N. N., "Desulfurization of petroleum coke by means of Elonk process", *Chem. Technol. Fuels Oils*, 16(3), 174–179, (1980).
- [37] Ibrahim, H. A., Ali, M. M., "The effect of increased residence time on the thermal desulphurization of Syrian petroleum coke", *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 48(1), 53, (2004).
- [38] Ibrahim, H. A., "Characterization and thermal treatment of Syrian petcoke fines", 1st International chemical engineering conference, Homs, Syria, 83–93, (2009).
- [39] Chen, W. L., Zhou, X., "Desulfurization during calcination of anode grade petroleum coke", *Glob. Symp. Recycl. waste Treat. clean Technol.*, (2008).
- [40] Gagnon, A., Backhouse, N., Darmstadt, H., Ryan, E., Dyer, L., Dixon, D. G., "Impurity removal from petroleum coke", *Light Metals*, 1057–1062, (2016).
- [41] George, Z. M., "Hydrodesulfurization of Coke from Athabasca Tar Sands Operation", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 14(4), 298–303, (1975).
- [42] Lukasiewicz, S. J., Johnson, G. C., "Desulfurization of petroleum coke", *Ind. Eng. Chem.*, 52(8), 675–677, (1960).
- [43] Hall, E. S., Tollefson, E. L., George, Z. M., Schneider, L., "Upgrading of delayed and fluid cokes from oil sand by desulfurization", *Can. J. Chem. Eng.*, 60(3), 418–424, (1982).
- [44] Saha, C., Tollefson, E. L., "Hydrodesulfurization of athabasca fluid coke conversion and mechanism", *Can. J. Chem. Eng.*, 73(2), 211–219, (1995).
- [45] Mahmoud, B. H., Ayad, S., Ezz, S. Y., "Desulphurization of petroleum coke", *Fuel*, 47(6), 455, (1968).
- [46] Mochida, I., Marutsuka, T., Furuno, T., Korai, Y., Fujitsu, H., "hydrodesulfurization of petroleum cokes", *High Temp. Press.*, 19(5), 545–553, (1987).
- [47] Mason, R. B., "Hydrodesulfurization of Coke", *Ind. Eng. Chem.*, 51(9), 1027–1030, (1959).
- [48] Ellis, P. J., Paul, C. A., "Tutorial: Petroleum coke calcining and uses of calcined petroleum coke", *American Institute of Chemical Engineers*, (2000).