



# Sulfur Recovery

## بازیافت گوگرد

تهیه و تنظیم: مهندس محمدجعفر بیرامی  
زیر نظر تحریریه سفیر امید

### گوگرد

گوگرد (Sulfur) عنصری است دارای رنگ زرد لیمویی روشن، بسیار نرم با ساختار بلوری می‌باشد. گوگرد عنصر شیمیایی با عدد اتمی ۱۶ است که با S نمایش داده می‌شود. گوگرد از عناصر غیر فلزی است که فراوانی آن در پوسته زمین در حدود ۰/۰۵ درصد می‌باشد. آتش فشان‌ها سالیانه حجم زیادی گوگرد به صورت  $SO_2$  به جو زمین وارد می‌کنند. گوگرد دارای هدایت گرمایی پایینی می‌باشد. این عنصر در  $115/21^{\circ}C$  ذوب شده و به آسانی با شعله آبی رنگی می‌سوزد. در هنگام سوختن با اکسیژن هوا ترکیب شده و تشکیل  $SO_2$  می‌دهد. گوگرد قابلیت اتصال به یون‌های فلزی و تشکیل سولفیدهای معدنی مانند سولفید سرب، آهن، مس، روی و... را دارد. این عنصر به آسانی قابلیت اتصال به اکسیژن و تشکیل  $SO_2$  را دارد.

در شرایط عادی اتم‌های گوگرد، مولکول‌های هشت اتمی حلقه‌ای (Cyclic Octatomic) با فرمول شیمیایی  $S_8$  شکل می‌دهند. گوگرد عنصری یک جامد بلوری زرد کم‌رنگ است. از لحاظ شیمیایی گوگرد در واکنش‌ها می‌تواند هم به عنوان عامل اکسایش (Oxidant Agent) و هم به عنوان عامل احیاء (Reducing Agent) شرکت کند. گوگرد اغلب فلزات و تعداد زیادی از غیرفلزات نظیر کربن را اکسید می‌کند. اما گوگرد بسیاری از اکسیدکننده‌های قوی مانند اکسیژن یا فلور را احیاء می‌کند. ترکیبات آلی گوگرد دار را Organosulfur می‌نامند، این ترکیبات نظیر آمینواسیدها (Amino acids) در ساختار موجودات زنده حضور دارند. همچنین ترکیبات گوگرد در پیاز و سیر وجود دارند و عامل سوزش چشم هنگام خرد کردن پیاز نیز تشکیل اسیدسولفوریک ضعیف در اثر واکنش گوگرد موجود در پیاز (Amino Acid Sulphoxides) با اشک [آب] می‌باشد.

در طبیعت، گوگرد را می‌توان به صورت عنصر خالص و یا به صورت ترکیبات معدنی نظیر سولفات باریم ( $BaSO_4$ ) یا باریت (barite)، سولفات استرانسیم ( $SrSO_4$ ) یا Celestite، سولفید جیوه (HgS) یا Cinnabar، سولفید سرب (PbS) یا Galena، سولفید آهن ( $FeS_2$ ) یا پیریت (Pyrites)، سولفید روی (ZnS) یا Sphalerite و سولفید آنتیموان ( $Sb_2S_3$ ) یا Stibnite یافت. علاوه بر ترکیبات معدنی؛ گاز طبیعی، نفت خام، شن‌های نفتی و زغال‌سنگ نیز منبع سرشاری از گوگرد می‌باشند. گوگرد در این منابع به اشکال مختلفی دیده می‌شود. برخی از ترکیبات گوگردی موجود در گاز طبیعی عبارتند از: تراهدروتیوفن (THT)، ترشری‌بوتیل‌مرکاپتان (TBM)، دی‌متیل‌سولفید (DMS)، هیدروژن‌سولفید ( $H_2S$ )، متیل‌مرکاپتان (MTM)، اتیل‌مرکاپتان (ETM)، ایزوپروپیل‌مرکاپتان (IPM)، نرمال پروپیل‌مرکاپتان

امروزه نگرانی زیادی نسبت به آلودگی هوا و تاثیر آن بر سلامتی وجود دارد. با افزایش مصرف سوخت‌های فسیلی، این نگرانی نیز برای انتشار گازهای آلاینده‌ای نظیر  $SO_2$  بیشتر شده است. به همین دلیل سعی می‌شود از انتشار بیشتر این گازها جلوگیری شود.  $SO_2$  غالباً از طریق سوختن  $H_2S$  تولید می‌شود. بنابراین برای کاهش این آلاینده باید این گاز را از سوخت‌های فسیلی جدا نماییم. فرایند کلاوس (Claus) یکی از فرایندهای مناسب جهت جد کردن  $H_2S$  می‌باشد. پیش از پنجاه سال است که جهت بازیابی گوگرد عنصری از جریان‌های گازی حاوی  $H_2S$  از این فرایند استفاده می‌شود. تا مدت‌ها واحدهای کلاوس به عنوان فرایند مورد استفاده جهت کاهش انتشار دی‌اکسید گوگرد به اتمسفر کافی به نظر می‌رسید اما امروزه با توجه به قوانین بازدارنده آلودگی هوا و با توجه به مقدار  $H_2S$  باقی‌مانده، این واحدهای خودشان از مهمترین منابع آلودگی هوا محسوب می‌شوند. برای حل این مشکل از فرایند پاکسازی گازهای باقیمانده TGCU [Tail Gas Clean-up Unit] برای حذف گازهای باقیمانده واحدهای کلاوس استفاده می‌شود. اگرچه هدف نهایی ما معرفی واحد بازیافت گوگرد (Sulfur Recover) در پالایشگاه گازی می‌باشد، اما برای درک بهتر این فرایند لازم است عنصر گوگرد و روش‌های بازیافت گوگرد از گاز طبیعی را به خوبی بشناسیم. به همین جهت واکنش‌های پایه (Basic Reactions)، مراحل فرآورش (Processing Steps) و تجهیزات موجود در واحد کلاوس را به صورت مختصر بررسی می‌کنیم.

(KNO<sub>3</sub>)، ذغال (Charcoal) و گوگرد می‌باشد. تاریخ کشف باروت به روشنی مشخص نیست اما به نظر می‌رسد که آنها از ۲۰۰۰ سال قبل نترات پتاسیم (Salt peter) و گوگرد را می‌شناختند و از آنها برای درمان استفاده می‌کردند. اما مدارک مربوط به شناخت باروت (Gunpowder) به اواسط قرن ۹ میلادی برمی‌گردد. کیمیاگران چینی از روی تجربه همچنین می‌دانستند که عنصر جیوه می‌تواند با گوگرد ترکیب شود. چینی‌ها می‌دانستند که گوگرد را می‌توان از سولفید آهن (FeS) یا همان پیریت (Pyrite) استخراج نمود. پیریت همان شکلی از گوگرد است که در اشعار ایرانی با نام گوگرد سرخ یا احمر یاد شده است، در آن دوره این سنگ را مشابه طلا می‌دانستند و به همین واسطه به Fool's gold نیز شهرت دارد.

در اواخر دهه ۱۷۷۰ میلادی، لاوزیه (Antoine Lavoisier) توانست مجامع علمی را متقاعد کند که گوگرد یک ترکیب شیمیایی نیست و یک عنصر می‌باشد. سرانجام در سال ۱۸۰۹ میلادی گوگرد به عنوان یک عنصر شناخته شد. در سال ۱۸۰۰ میلادی هرمن فراش (Herman Frasch) فرایند استخراج گوگرد از منابع زیرزمینی را ابداع نمود. این فرایند هنوز



شکل ۱: فرم معمول و جامد گوگرد با رنگ زردلیمویی



شکل ۲:

گوگرد در ۱۱۵/۲۱°C به صورت مایع زردرنگ رقیق ذوب می‌شود. در ۲۰۰°C به مایع غلیظ قرمز متمایل به قهوه‌ای تبدیل می‌شود. گوگرد در دمای بالاتر مجدداً به مایع رقیق تبدیل می‌شود.



شکل ۳: اغلب سولفیدهای فلزی، سنگ‌های معدنی با ارزشی می‌باشند. در شکل به ترتیب: Galena, PbS(s), Cinnabar, HgS(s), Iron Pyrite, FeS<sub>2</sub>(s), and Sphalerite, ZnS(s)

(NPM) و گوگرد (S)، نفت خام نیز حاوی ترکیبات متنوعی از ترکیبات آلی نظیر تیول‌ها (Thiols)، سولفیدها و دی‌سولفیدهای آلکیل و آریل، تیوفن‌ها (Thiophenes) و ترکیبات پیچیده مایعات آروماتیک هتروسیکلیک گوگرد (Complex Condensed Aromatic Heterocyclic Sulfur Compounds) می‌باشند. در شن‌های نفتی و زغال‌سنگ نیز گوگرد و ترکیبات گوگردی مشابه ترکیبات اشاره شده دیده می‌شوند. بزرگترین تولیدکنندگان گوگرد در حال حاضر آمریکا، کانادا، عربستان، امارات متحده عربی، چین، روسیه و ژاپن می‌باشند. ایران به عنوان دارنده دومین جایگاه منابع گاز طبیعی و جایگاه چهارم نفت خام در جهان تنها ۴٪ بازار گوگرد را در اختیار دارد این در حالی است که ۲۷/۱٪ درصد گوگرد تولیدی جهان از گاز طبیعی و ۲۵/۱٪ از نفت خام [آمار سال ۲۰۱۱] استحصال می‌شود. گوگرد عنصری حیاتی است که در بخش‌های کشاورزی و صنعت در تمامی کشورهای جهان مصارف گوناگون دارد. دوازده کشور عمده مصرف کننده عبارت‌اند از: ایالات متحده، چین، مراکش، روسیه، هندوستان، برزیل، تونس، کانادا، ژاپن، مکزیک، آلمان و استرالیا که در مجموع ۷۰ درصد گوگرد جهان را در ۳ سال گذشته مصرف کرده‌اند. ایران با مصرف ۲۷۶ هزار تن گوگرد در سال ۱۳۸۱ در رده ۲۱ فهرست کشورهای مصرف کننده گوگرد قرار دارد.

ترکیبات گوگرددار از یک طرف برای محیط زیست آلاینده محسوب می‌شوند و از طرف دیگر غالباً سمی، بدبو و آزاردهنده می‌باشند. H<sub>2</sub>S گازی بدبو با بوی تخم‌مرغ گندیده، سمی و قابل انفجار می‌باشد که استنشاق از ۲۰ ppm به بالای این گاز خطرناک می‌باشد و استنشاق ۱۰۰۰ ppm از آن مرگ‌آور می‌باشد. این گاز با نام گاز فاضلاب، گاز ترش، اسید هیدروسولفوریک، اسید سولفیدریک و هیدروژن سولفور نیز شناخته می‌شود. SO<sub>2</sub> ترکیب خطرناک دیگری از گوگرد می‌باشد. استنشاق ۵ ppm از آن خطر جدی در پی دارد. این گاز که با نام بی‌سولفیت یا سولفورو هم شناخته می‌شود به راحتی با آب واکنش می‌دهد و اسید سولفوریک تولید می‌کند. سایر ترکیبات گوگرد دار نظیر دی‌سولفید کربن، سولفید کربونیل، متیل مرکاپتان، اتیل مرکاپتان و... نیز سمی و خطرناک می‌باشند و از استنشاق، تماس با چشم و پوست به ویژه در دوز بالا جداً باید اجتناب نمود.

#### تاریخچه

نام لاتین این ترکیب Sulphur می‌باشد و زمان‌های باستان شناخته شده است و با نام Brimstone در تورات (Torah) آمده است. هومر نیز نام گوگرد حشره کش را در قرن ۹ قبل از میلاد ذکر کرده است. در سال ۴۲۴ قبل از میلاد قبیله Bootier دیوارهای یک شهر را با سوزاندن مخلوطی از زغال و گوگرد سوزانده و خراب کردند. در متون قدیمی ایرانی به زبان پهلوی از این عنصر با نام "گوگرد" یاد شده است. همچنین شاعران متعددی منجمله فردوسی شاعر بزرگ فارسی از این عنصر به صورت "همی ریخت گوگردش اندر میان چنین باشد افسون و رای کسان" یاد کرده است. ناصر خسرو در سفرنامه‌اش نوشته است: "گویند بر سر دماوند چاهی است که نشادر و کبریت (گوگرد) از آن گیرند." همچنین کاشف اسید سولفوریک یا همان جوهر گوگرد دانشمند شهر ایرانی زکریای رازی در قرن سوم هجری می‌باشد. جابر بن حیان دیگر دانشمند بزرگ ایرانی تحقیقات زیادی پیرامون کاربرد و استفاده گوگرد در علم پزشکی دارد.

چینی‌ها باروت را کشف نمودند، باروت مخلوطی از نترات پتاسیم

نیز به نام این دانشمند معروف می باشد. در این فرایند آب داغ به درون معدن گوگرد هدایت شده و باعث ذوب شدن گوگرد می شود. گوگرد مذاب به سمت بالا رانده شده که پس از سرد شدن به صورت گوگرد جامد نگهداری می شود.

در سال های بعد، از گوگرد در ساخت چراغ های فتیله ای و کبریت استفاده شد. در سال ۱۸۲۶ میلادی شیمیدان انگلیسی John Walker کبریت را بر اساس استفاده از گوگرد و نیروی اصطکاک ابداع نمود. در سال هفتمین سال Eilhard Mitscherlich شیمیدان آلمانی آلوتروپ های گوگرد را کشف کرد. یکی از کاربردهای مهم گوگرد، استفاده از آن در ولکانیزه کردن (Vulcanization) لاستیک به منظور سخت و بادوام نمودن لاستیک (Rubber) می باشد. گودیر (Charles Goodyear) در سال ۱۸۳۹ میلادی این فرایند را ابداع نمود اما تا چندسال بعد عملاً این روش به کار گرفته نشد. در سال ۱۸۸۳ میلادی فرایند گوگردزدایی گاز طبیعی توسط Carl Friedrich Claus ابداع گردید. از این دوره به بعد از یک طرف کاربردهای گوگرد به سرعت گسترش یافت و از طرف دیگر تولید گوگرد در سطح جهان به میزان زیادی افزایش یافت. در حال حاضر ۵۷/۵ میلیون تن گوگرد در سطح جهان تولید می شود که بیش از ۸۵٪ از آن برای تولید اسیدسولفوریک مصرف می شود. جالب است که بدانیم در گذشته میزان مصرف اسیدسولفوریک نشانگر میزان صنعتی بودن آن کشور تلقی می شد.

### مشخصات گوگرد

از نظر شیمیایی گوگرد، عنصری بسیار پیچیده است. گوگرد، هم در فاز مایع و هم در فاز گازی، می تواند به اشکال (Forms) متعددی وجود داشته باشد. هر گونه تلاشی برای شناخت تولید گوگرد مستلزم بعضی مطالعات و حداقل پیش زمینه های لازم در مورد علم شیمی است تا بتوان رفتار گونه های متعدد گوگرد (Behavior of the Various Sulfur Species) را درک نمود. در ادامه این مبحث به صورت مختصر مشخصات فیزیکی و شیمیایی گوگرد را بررسی می کنیم.

### ۱) مشخصات فیزیکی گوگرد

گوگرد به شکل مولکول های چند اتمی (Polyatomic) با فرمول های متفاوت شیمیایی وجود دارد، شناخته ترین آلوتروپ آن از هشت اتم حلقوی (Cyclo-S8) تشکیل شده است. گوگرد هشت اتمی یک ماده جامد نرم، به رنگ زرد روشن و کم بو است. گوگرد در دمای  $115/21^{\circ}\text{C}$  ذوب، در دمای  $444/72^{\circ}\text{C}$  جوشیده و سپس تبخیر می شود. گوگرد همچنین می تواند تصعید شود. در دمای  $95/2^{\circ}\text{C}$ ، پایین تر از دمای ذوب، گوگرد هشت اتمی حلقوی از شکل  $\alpha$ -Octasulfur به  $\beta$ -Polymorph تغییر شکل می دهد. مابین دماهای ذوب و جوش گوگرد، آلوتروپ های آن دوباره تغییر می کند و از شکل  $\beta$ -Octasulfur به  $\gamma$ -Sulfur تبدیل می شود که به علت تشکیل پلیمر، دانسیته آن کاهش و ویسکوزیته آن افزایش می یابد. در دماهای بالاتر، همچنان که گوگرد از حالت پلیمری خارج می شود (Depolymerization) ویسکوزیته آن کاهش می یابد. گوگرد مذاب در دمای بالاتر از  $200^{\circ}\text{C}$  به رنگ قرمز تیره در می آید. دانسیته گوگرد بسته به نوع آلوتروپ موجود در آن در حدود  $2\text{gr}/\text{cm}^3$  است. گوگرد در آب نامحلول است ولی به درجات متفاوتی در بسیاری از حلال های آلی مانند دی سولفید کربن ( $\text{CS}_2$ )، بنزن ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )، آنیلین گرم ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ )، تتراکلرید کربن ( $\text{CCl}_4$ ) گرم و آمونیاک ( $\text{NH}_3$ ) مایع حل می شود.

### ۲) مشخصات شیمیایی گوگرد

گوگرد در حضور اکسیژن یا هوای خشک با شعله آبی می سوزد و دی اکسید گوگرد به همراه بوی خفه کننده خاصی تولید می کند. وقتی گوگرد در هوای مرطوب بسوزد، Sulfurous Acid و Sulfuric Acid به آرامی تولید می شود. هنگامیکه گوگرد در حضور اسید سولفوریک غلیظ تا دمای  $200^{\circ}\text{C}$  گرم شود، بیشتر دی اکسید گوگرد تشکیل می گردد. گوگرد در دمای  $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$  به طور مستقیم با هیدروژن واکنش داده و سولفید هیدروژن تولید می شود. همچنین گوگرد مذاب با هیدروژن واکنش داده و پلی سولفیدهای هیدروژن تشکیل می گردند.

گوگرد یکی از فعال ترین عناصر از لحاظ واکنش است؛ مستقیماً با بسیاری از عناصر به غیر از ید، طلا، پلاتین و گازهای نجیب واکنش می دهد. گوگرد با دانه های بسیار ریز با پودر فلزات واکنش می دهد، این واکنش اغلب گرمازا است و سولفید فلزات نظیر سولفید آهن، سولفید روی و سولفید مس تولید می شود. گوگرد با نیتروژن نیز ترکیب شده و انواع متفاوت ترکیبات گوگرد- نیتروژن از آن بدست می آید. تعداد بسیار زیادی از ترکیبات آلی گوگردی وجود دارند، که بعضی از آنها برای زندگی



شکل ۴: استخراج گوگرد از معادن واقع در تگزاس به روش فراش

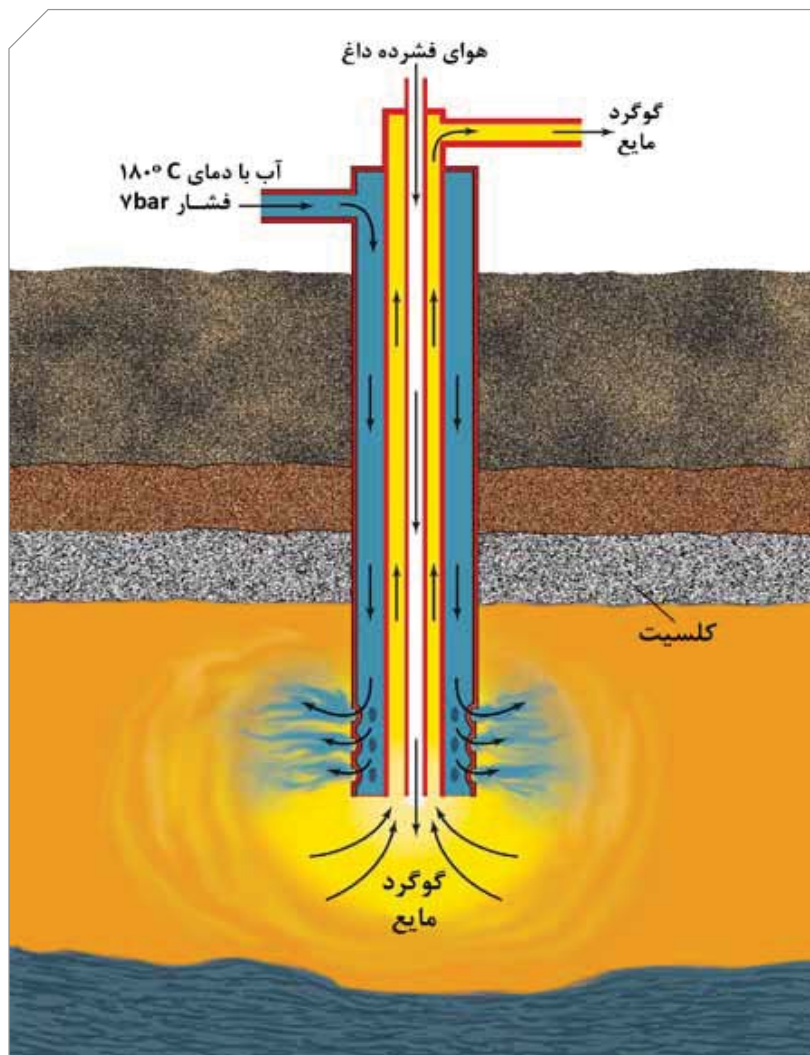


شکل ۵: سنگ گچ (Gypsum) معروف به رز صحرا



شکل ۶: با سرد کردن سریع گوگرد مایع دارای دمای  $200^{\circ}\text{C}$  توسط آب، نوعی گوگرد به نام گوگرد لاستیکی شکل می گیرد.





شکل ۷: نحوه استخراج گوگرد به روش فراش

نامشخص است. تعداد آلوتروپ‌های موجود در یک نمونه تا حدود زیادی به تاریخچه حرارتی (Thermal History) آن، نوع و مقدار ناخالصی‌های موجود در آن و طول مدت زمانی که جهت رسیدن به حالت تعادل صرف شده است، بستگی دارد.

#### ۵ «ایزوتوپهای گوگرد»

گوگرد ۲۵ ایزوتوپ (Isotope) شناخته شده دارد که چهار تا از آنها پایدار هستند:  $^{32}\text{S}$  (۹۵/۰۲٪)،  $^{33}\text{S}$  (۴/۲۱٪) و  $^{34}\text{S}$  (۰/۷۵٪) و  $^{36}\text{S}$  (۰/۰۲٪)، ایزوتوپ‌های رادیواکتیو گوگرد طول عمر کوتاهی دارند.

#### ۶ «ویسکوزیته گوگرد»

ترکیب مولکولی گوگرد مایع با تغییرات دمایی، دچار تغییرات مهم و قابل بازگشتی می‌شود. درک این تغییرات با مشاهده وابستگی دمایی خواص فیزیکی گوگرد به راحتی امکان‌پذیر است. در مطالعات خواص گوگرد مایع، در دمای  $160^\circ\text{C}$  می‌توان تغییرات بسیار شدیدی را مشاهده نمود. به عنوان مثال، ویسکوزیته گوگرد خالص، که در دمای  $120^\circ\text{C}$  حدود  $11\text{MPa}\cdot\text{s}$  ( $=\text{Cp}$ ) است، در حدود دمای  $157^\circ\text{C}$  به یک مینیمم  $6/7\text{MPa}\cdot\text{s}$  میرسد و سپس شروع به افزایش می‌کند. در دمای  $160^\circ\text{C}$  تا  $159^\circ\text{C}$ ، ویسکوزیته (Viscosity) گوگرد مایع به شدت افزایش می‌یابد و در  $160^\circ\text{C}$  به  $30\text{MPa}\cdot\text{s}$  رسیده، در دمای  $187^\circ\text{C}$  به حداکثری در حدود  $93\text{MPa}\cdot\text{s}$  می‌رسد. در دمای بالاتر از  $187^\circ\text{C}$  ویسکوزیته دوباره به آرامی کاهش می‌یابد به شکلی که در دمای  $306^\circ\text{C}$  ویسکوزیته به  $2\text{MPa}\cdot\text{s}$  ( $P=20$ ) می‌رسد. در تشریح کیفی از این تغییرات ویسکوزیته بر اساس آلوتروپی، باید گفت که در دمای کمتر از  $159^\circ\text{C}$ ، گوگرد عمدتاً شامل حلقه‌های  $S_8$  است و کاهش عادی ویسکوزیته با افزایش دما مشاهده

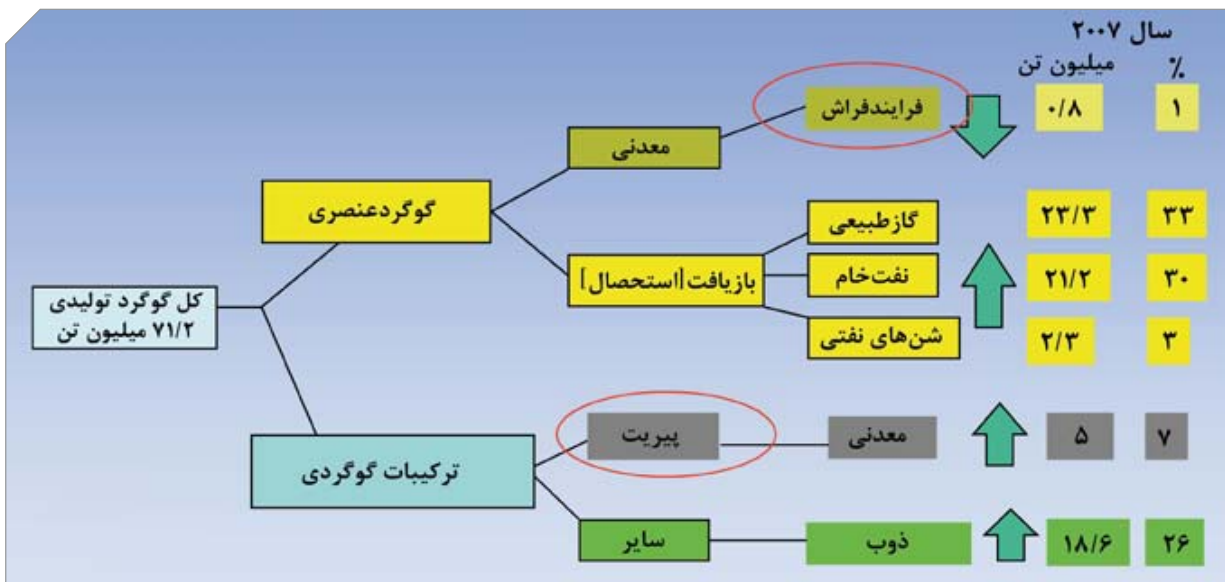
ارگانیزم‌ها ضروری هستند. عنصر گوگرد برای بسیاری از مواد حالت خوردگی ندارد. گوگرد مذاب خشک در تجهیزاتی از جنس Mild Steel و Cast Iron براحتی می‌تواند جریان داشته باشد. با در تماس قرار گرفتن گوگرد با رطوبت یا هوا، اسیدهایی تشکیل می‌شوند که به بسیاری از فلزات حمله می‌کنند. برای مقابله با چنین مشکلاتی می‌توان از پوشش‌های محافظتی (Protective Coatings) از جنس ترکیبات آلی، سیمان یا پاشش فلزات مقاوم (Sprayed Resistant Metals) در سطوح در معرض تماس با این ترکیبات مانند لوله‌ها و تجهیزات حاوی گوگرد مایع استفاده نمود.

#### ۳ «گوگرد پلیمری»

گوگرد بی‌ریخت (Amorphous Sulfur) یا پلاستیکی با خنک کردن سریع گوگرد مذاب نظیر ریختن آن درون آب تولید می‌شود. مطالعات کریستالوگرافی X-ray نشان می‌دهد که شکل بی‌ریخت (Amorphous Form) گوگرد ساختار پیچشی (Helical) دارد که در هر دور آن هشت اتم گوگرد وجود دارد. مولکول‌های پلیمری پیچشی با زنجیره بلند (Long Coiled Polymeric Molecules) باعث می‌شود که این ماده قهوه‌ای رنگ حالت الاستیک پیدا کند که شکل توده آن شبیه به لاستیک خام است. این شکل از گوگرد ثابت کمی (Metastable) در دمای محیط دارد و به تدریج به آلوتروپ مولکولی بلوری (Crystalline Molecular Allotrope) تبدیل می‌شود که دیگر حالت الاستیک ندارد. این فرایند می‌تواند ساعت‌ها و یا حتی روزها طول بکشد ولی می‌توان سرعت این تبدیل را با استفاده از کاتالیست افزایش داد.

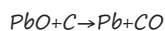
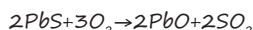
#### ۴ «آلوتروپ‌های گوگرد»

گوگرد بیش از ۳۰ آلوتروپ (Allotropes) جامد دارد که این تنوع در سایر عناصر مشاهده نمی‌گردد. گوگرد به اشکال مختلف آلوتروپی وجود دارد، به این معنا که گوگرد می‌تواند به شکل ترکیبات مولکولی متفاوتی وجود داشته باشد که در حلالیت (Solubility)، جرم مخصوص، شکل بلوری (Crystalline Form) و سایر مشخصات با یکدیگر تفاوت دارند. مانند بسیار مواد دیگر، گوگرد می‌تواند به شکل آلوتروپی دینامیک (Dynamic Allotropy) نیز وجود داشته باشد، یعنی آلوتروپ‌های متفاوت در حالت تعادل با یکدیگر با نسبت‌های مشخصی که تابعی از دما و فشار است، هم‌زمان در یک مخلوط گوگردی حضور داشته باشند. فرمول‌های مولکولی آلوتروپ‌های متفاوت به صورت  $S_n$  هستند که در آن  $n$  یک عدد بزرگ و به عنوان مثال  $n \geq 10^6$  ولی



شکل ۸: میزان تولید گوگرد و روش های تولید

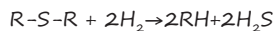
می شود. افزایش ناگهانی ویسکوزیته گوگرد در بالاتر از ۱۵۹°C مربوط به تشکیل مولکول های زنجیره ای گوگرد پلیمری است. پس از آن با افزایش بیشتر دما، غلظت گوگرد پلیمری افزایش می یابد، ولی اثر معکوس کاهش طول زنجیره قطع پیوند گوگرد-گوگرد ناشی از حرارت، باعث کاهش تدریجی ویسکوزیته در محدوده دمایی بین ۱۸۷°C تا نقطه جوش گوگرد می گردد. تعادل شیمیایی بین اشکال مختلف گوگرد در حالت مذاب به شکل وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است.



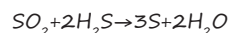
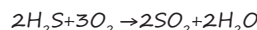
ترکیب مولکولی بخار گوگرد تابع پیچیده ای از دما و فشار است. اطلاعات اسپکترومتری جرمی بخار گوگرد نشان دهنده آن است که حضور اشکال مختلف  $S_8$  از  $S_2$  تا  $S_8$  امکان پذیر است و غلظت  $S_2$  و  $S_4$  بسیار کم است. به طور کلی باید گفت که گوگرد هشت اتمی، شکل غالب مولکولی بخار گوگرد در دماهای پایین است، ولی با افزایش دما و کاهش فشار، تعادل به سمت تشکیل گونه های مولکولی کوچکتر گوگرد پیش می رود.

اسیدسولفوریک را می توان از طریق فرایند کنتاکت Contact Process (DC/DA (Double Contact/Double Absorption)) یا از فرایند WSA (Wet Sulfuric Acid) بدست آورد، در فرایند DC/DA، گوگرد در حضور اکسیژن سوزانده می شود و  $SO_3$  بدست آمده در نهایت در حضور کاتالیزور پنتااکسیدوانادیم ( $V_2O_5$ ) به  $SO_3$  و در نهایت به اسیدسولفوریک تبدیل می شود. در این فرایند از ترکیب اسیدسولفوریک و  $SO_3$  اسید پیروسولفوریک ( $H_2S_2O_7$ ) که با نام های Oleum و Fuming Sulfuric Acid نیز شناخته می شود. در حالت عادی و دمایی کمتر از ۳۶°C جامد می باشد. بنابراین در تبدیل و استحصال ترکیبات معدنی گوگرد نیاز به تولید گوگرد نمی باشد و مستقیماً می توان از  $SO_3$  به عنوان ماده اولیه تولید اسیدسولفوریک استفاده نمود. تولید اسیدسولفوریک با این روش، کنترل پذیرتر از تولید مستقیم اسیدسولفوریک از واکنش آب و  $SO_3$  می باشد. برای بدست آوردن اسیدسولفوریک با غلظت مورد نیاز، Oleum را با نسبت مناسب با آب ترکیب می نمایند. روش دوم WSA process می باشد، این فرایند علاوه بر اینکه روشی برای تولید اسیدسولفوریک محسوب

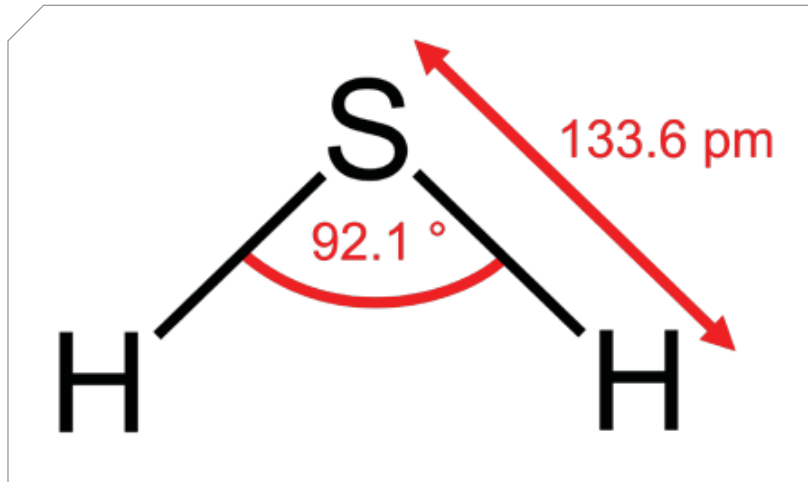
است. امروزه گوگرد از نفت خام، گاز طبیعی و شن های نفتی استحصال شده یا از معادن حاوی گوگرد استخراج می شود. شکل ۸ نسبت تولید گوگرد از منابع مختلف در سال ۲۰۰۷ را نشان می دهد. در این شکل مشاهده می کنید که بخش عمده گوگرد تولیدی یعنی در حدود ۶۶٪ از منابع فسیلی استخراج می شود. در منابع فسیلی غالباً گوگرد به صورت سولفید هیدروژن گازی وجود دارد. همچنین پیوندهای کربن-گوگرد (C-S) ترکیبات آلی گوگرد (Organosulfur Compounds)، که به عنوان ناخالصی های نامطلوب موجود در نفت خام شناخته می شوند با استفاده از فرایند "سولفورزدایی با هیدروژن Hydrodesulfurization" شکسته می شوند:



سولفید هیدروژنی که از این فرایند بدست می آید و همچنین سولفید هیدروژنی که در گاز طبیعی موجود است، توسط فرایند کلاوس (Claus Process) به گوگرد عنصری تبدیل می گردد. در این فرایند بخشی از سولفید هیدروژن توسط اکسیداسیون به دی اکسید گوگرد تبدیل می شود و با واکنش سولفید هیدروژن و دی اکسید گوگرد، گوگرد عنصری بدست می آید:



استخراج و جداسازی گوگرد از معادن به روش های متفاوتی نسبت به آنچه گفته شد انجام می شود. پرکاربردترین روش در سال ۱۸۸۷ میلادی توسط شیمیدان آلمانی-آمریکایی Herman Frasch ابداع گردید. این روش به افتخار او به نام روش "فراش" شناخته می شود. با استفاده از این روش حدود ۱٪ از گوگرد جهانی تولید می شود. بخش دیگری از گوگرد از معادن سولفید یا سولفات نظیر باریت یا پیریت بدست می آیند. استحصال گوگرد از این منابع، علاوه بر تولید گوگرد منجر به تولید برخی فلزات با ارزش نیز می شود. سولفات باریم ( $BaSO_4$ )، سولفات استرانسیم ( $SrSO_4$ )، سولفید جیوه (HgS)، سولفید سرب (PbS)، سولفید آهن ( $FeS_2$ )، سولفید روی



شکل ۸: مولکول سولفید هیدروژن

برش های سنگین به محصولات سبک، ترکیبات آلی حاوی گوگرد عمدتاً به سولفید هیدروژن تبدیل می گردند. سولفید هیدروژن حاصل از این فرایندها همراه با مواد گازی دیگری از این فرایندها خارج می شوند. بخشی از سولفید هیدروژن حاصل از فرآورش برش های سنگین جذب مایعات هیدروکربنی حاوی آب (Aqueous Condensates) و پساب تجهیزات شستشودهنده گاز (Scrubbers Effluents) می شوند که به همراه خود آمونیاک محلول ناشی از تجزیه ترکیبات آلی حاوی نیتروژن (Organic Nitrogen Compounds) را دارند، این مسئله باعث تشکیل پسابی به نام سولفیدهای آمونیاک می شود. این پساب به نام "آب ترش (Sour Water)" جمع آوری می گردند.

به دلایل اقتصادی، در حال حاضر فقط مقادیر بسیار کمی از زغال سنگ، پالایش شده و با استفاده از فرایندهای خاصی به سوخت های پاک تر مایع یا جامد تبدیل می شوند. [بخش اعظم زغال سنگ در تاسیسات بزرگی مانند نیروگاه های برق سوزانده می شود و از آنجا که محدودیت های زیادی در مورد انتشار گازهای آلاینده در مورد این تولیدکننده های انبوه سولفید هیدروژن وجود دارد، گازهای خروجی از این تاسیسات توسط مایعاتی شستشو داده می شوند در غیر این صورت فرایندهای خاصی در مورد حذف گازهای آلاینده خروجی اعمال می گردد.] در بعضی از تاسیسات، زغال سنگ جهت تولید سوخت گازی (Fuel Gas) یا تولید گاز سنتز برای فرایندهای

شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد، در این تاسیسات اکسیداسیون جزئی (Partial Oxidation) بر روی زغال سنگ انجام می شود. همچنین مقدار قابل توجهی از زغال سنگ جهت تولید کک (Coke) و محصولات جانبی در صنایع

فولادسازی و صنایع دیگر استفاده می شود. در هر دو این موارد گوگرد به شکل سولفید هیدروژن در سوخت گازی و به شکل ترکیبات سولفیدهای آمونیوم (Ammonium Sulfides) در آب ترش وجود دارد.

می شود، می تواند در پالایشگاه گاز برای شیرین سازی (Gas Sweetening) جانشین آمین در حذف  $H_2S$  شود. با توجه به اینکه محور بحث ما تولید گوگرد از گاز طبیعی می باشد و عمده گوگرد قابل بازیافت در گاز طبیعی به شکل سولفید هیدروژن می باشد. در این قسمت منابع سولفید هیدروژن را بررسی می کنیم.

### منابع سولفید هیدروژن

سولفید هیدروژن به مقادیر کم در فرآورش مواد شیمیایی استفاده می شود. اگرچه سولفید هیدروژن در فرآورش سوختن یک محصول فرعی (Byproduct) می باشد، اما غالباً یک محصول جانبی فرآورش محسوب نمی شود. بیشتر منابع انرژی فسیلی نظیر زغال سنگ، نفت خام و گاز طبیعی و شن های نفتی (Sands oil & Shale oil) دارای ترکیبات حاوی گوگرد هستند. در گاز طبیعی گوگرد عمدتاً به صورت سولفید هیدروژن وجود دارد و به مقادیر کمی ترکیبات آلی گوگردی نیز دیده می شود. نفت خام حاوی ترکیبات متنوعی از ترکیبات آلی نظیر تیول ها، سولفیدها و دی سولفیدهای آلکیل و آریل، تیوفن ها و ترکیبات پیچیده مایعات آروماتیک هتروسیکلیک گوگرد می باشد. در زغال سنگ نیز گوگرد و ترکیبات گوگردی دیده می شوند.

هنگامی که نفت خام در پالایشگاه وارد واحد تقطیر می شود، گوگرد بین برش های محصولات متفاوت به نسبت دانسیته نسبی شان تقسیم می گردد و مقادیر بسیار کمی وارد برش های سبکتر می شود و در عین حال برش های سنگین فرایند تقطیر و پسماند پایین

برج تقطیر (Residue) در مقایسه با نفت خام ورودی حاوی نسبت بیشتری از گوگرد می باشد. این ترکیبات در گذشته به عنوان

سوخت صنعتی مصرف می شدند، این کار باعث می شد مقادیر زیادی دی اکسید گوگرد حاصل از سوختن ترکیبات گوگردی

وارد جو شده و آلودگی زیادی ایجاد کند. هم اکنون کشورهای صنعتی قوانینی وضع نموده اند که برطبق آنها حداکثر مقدار مجاز محتوای گوگرد انواع سوخت و یا حداکثر مقدار گوگرد مجاز برای ورود به هوا تعیین شده است. در واقع استفاده از سوخت حاوی مقادیر زیاد گوگرد از نظر قانونی منع شده است و سوخت در پالایشگاه بایستی مطابق استاندارد تعیین شده سولفورزدایی شود.

در فرایند گوگردزدایی از نفت و در فرایندهای تبدیل

### سرعت فضایی

سرعت فضایی (Space Velocity) نشان دهنده رابطه میان جریان حجمی سیال و حجم راکتور می باشد و بر حسب  $time^{-1}$  اندازه گیری می شود:

$$SV = \text{Volumetric flow} / \text{Reactor volume} = 1/t$$

می توان گفت سرعت فضایی نشان دهنده زمان ماند در راکتور می باشد، بنابراین سرعت فضایی  $5 \text{ hr}^{-1}$  به معنای حجم خوراک وارد شده به راکتور به اندازه پنج برابر حجم راکتور می باشد.

### کاربردهای گوگرد

هم اکنون حدود ۵۰٪ از گوگرد پس از تبدیل به اسید سولفوریک، در نهایت به کود شیمیایی تبدیل می شود و ۳۵٪ پس از تبدیل به اسید سولفوریک جهت تولید مواد صنعتی مختلف مصرف می شود. در واقع بیش از ۸۵٪ از کل تولید جهانی گوگرد، صرف تبدیل آن به اسید سولفوریک می شود. به واسطه اهمیت اسید سولفوریک در اغلب صنایع، مقدار تولید و مصرف این اسید را نشانه صنعتی بودن یک کشور می دانند. ۱۵٪ باقیمانده گوگرد نیز پس از تبدیل به دی اکسید گوگرد، سولفات آلومینیوم، سولفات آمونیوم و سولفات سدیم برای تولید محصولات صنعتی یا کشاورزی مصرف می شود. گوگرد و ترکیبات آن به ویژه اسید سولفوریک در صنایع نظامی نیز کاربرد فراوانی دارد. جدول ۱ برخی از کاربردهای اصلی گوگرد نظیر تولید کود شیمیایی، مواد منفجره، حشره کش، باتری و سایر کاربردها را با اشاره به نوع ترکیب بکاررفته نشان می دهد.





شکل ۹: کودشیمیایی مایع حاوی گوگرد

### ۳ تغذیه و سلامتی انسان

بخش‌های مختلف بدن انسان نظیر آنزیم‌ها، انسولین، هپارین، هموگلوبین، ویتامین‌ها، آمینواسیدها، هورمون‌ها، بیوتین و ... همگی از گوگرد به عنوان یک عنصر مهم استفاده می‌کنند. علاوه بر کاربردهای بنیادی اشاره شده، گوگرد در تولید کلاژن که برای لطافت و جوانی پوست اهمیت دارد، نیز شرکت دارد. همچنین وجود گوگرد در بدن به پوست، ناخن و موها استحکام می‌بخشد.



شکل ۱۱: MSM به صورت کپسول خوراکی

### کاربرد

ترکیب	کاربرد
اسیدسولفوریک $H_2SO_4$	تولید کودشیمیایی، رنگدانه‌ها، موادمنفجره، تولید فولاد، تولید سائیراسیدها، صنعت نفت، متالورژی و تولید پلاستیک‌ها
دی‌اکسید گوگرد $SO_2$	صنایع غذایی و تولید روغن، تولید کاغذ و پارچه، تولید حشره کش و مواد ضد عفونی کننده و مواد محافظ
سولفات آلومینیوم $Al_2(SO_4)_3$	دباغی کردن چرم، فرآوری کاغذ، ضدآب و ضدآتش کردن پارچه، تصفیه روغن‌های خوراکی، تصفیه آب شرب، رنگ‌زدایی و بوزدایی
سولفات آمونیوم $(NH_4)_2SO_4$	تولید کودشیمیایی، تصفیه آب، دباغی و ضدآتش کردن
سولفات سدیم $Na_2SO_4$	تولید کاغذ و شیشه، تولید پارچه، رنگدانه‌ها، لعاب سرامیک‌ها، دارو و ساخت باتری‌های ذخیره انرژی خورشیدی

### جدول ۱: کاربردهای گوگرد

### ۱ صنعت

گوگرد به صورت اسیدسولفوریک یا ترکیبات دیگر کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف دارد. اسیدسولفوریک در تولید اسیدهای دیگر به ویژه اسید فسفریک ( $H_3PO_4$ )، تولید کاتالیست‌های مورد استفاده در صنایع نفتی (Petroleum Catalyst) نظیر کاتالیست‌های مورد نیاز جهت تولید Isooctane و افزایش اکتان بنزین، پتروشیمی و تولید پلاستیک‌ها، تولید فولاد و رنگ‌زدایی در صنایع فولاد و خودروسازی، تولید فلزات غیر آهنی (Nonferrous Metal Production)، تولید مواد منفجره، ساخت شوینده‌ها (Detergents)، تولید مواد دارویی (Pharmaceuticals)، ساخت رزین‌های سنتزی (Synthetic Resins) و رنگدانه‌ها (Dyes) و رنگ‌ها (Paints)، تولید استات‌ها (Acetates) و بسیاری از صنایع دیگر کاربرد دارد. باتری‌های سرب-اسید (Lead Acid) به صورت گسترده جهت ذخیره انرژی الکتریکی در خودروها، سیستم‌های برق اضطراری، سیستم‌های UPS صنعتی و ذخیره انرژی در نیروگاه‌های خورشیدی، کاربرد دارند. اگرچه در سال‌های اخیر باتری‌های قلبی و انواع باتری دیگر تا حدودی جایگزین باتری‌های اسیدی شده‌اند، اما به عنوان یک باتری با مقاومت داخلی پایین، هنوز باتری‌های اسیدی کاربرد گسترده‌ای داشته و برخی از معایب نسل اول این باتری‌ها نیز برطرف گردیده است. علاوه بر کاربردهای اسیدی گوگرد، تولید و آهار کاغذ، پارچه و ضدآب و ضدآتش کردن آنها، تولید شیشه، لخته‌سازی در تصفیه آب، دباغی چرم، رنگ‌زدایی و بوزدایی، تولید انواع حشره کش، تصفیه روغن و سایر صنایع غذایی و تولید دارو، از جمله کاربردهای دیگر گوگرد می‌باشند.

### ۲ کشاورزی

گوگرد بعد از نیتروژن، فسفر و پتاسیم چهارمین عنصر مهم در تغذیه کننده گیاهان (Plant Nutrition) می‌باشد. به همین لحاظ وجود آن برای رشد محصولات کشاورزی ضروری است و در صورت عدم وجود مقدار مناسب این ماده در خاک کشاورزی از طریق کودشیمیایی (Fertilizer) مقدار مورد نیاز را برای تغذیه گیاهان به خاک اضافه می‌نمایند. گوگرد مقدار نیتروژن غیر پروتئینی و نترات را کاهش می‌دهد و در ضمن برای تشکیل کلروفیل، آنزیم‌ها و ویتامین‌ها نیز ضروری است. کاربرد دیگر گوگرد در حوزه کشاورزی، تولید قارچ کش‌ها و سموم دفع آفات (Fungicides and Pesticides) می‌باشد. به علت پیشرفت‌های اخیر در مورد قارچ‌کش‌های آلی بسیار موثر، استفاده از گوگرد در این زمینه تاحدی کاهش یافته است. با این وجود گوگرد، که اغلب به روش پاششی (Spraying) بکار میرود، این مزیت را داراست که سم توسط گیاهان جذب نمی‌شود و مقدار باقیمانده آن بر روی گیاهان نیز بر اثر بارش باران شسته شده و به عنوان ماده مغذی به صورت کود شیمیایی به خاک وارد می‌شود.

معمولی (Conventional Zinc-Carbon) دارد. اما هنوز قیمت این نوع باتری اقتصادی نمی‌باشد. باتری‌های سدیدم-گوگرد ظرفیت ذخیره‌ای بیشتری نسبت به باتری‌های اسیدی (Lead-Acid Battery) دارند. با توجه به نسبت ظرفیت به وزن مناسب این نوع باتری، به نظر می‌رسد در آینده از این نوع باتری به عنوان یک منبع احتمالی انرژی برای خودروهای الکتریکی استفاده شود.

#### ۶- ولکانیزاسیون گوگرد

ولکانیزاسیون گوگرد (Sulfur Vulcanization)، یک فرایند شیمیایی است که در آن از گوگرد یا مواد دیگر جهت ایجاد پیوندهای عرضی (Cross-Links) در الاستومرها استفاده شود. با این عمل خواص مکانیکی پلیمر بهبود یافت و دوام و سختی آن نیز افزایش می‌یابد. ولکانیزاسیون گوگرد واکنش پیچیده‌ای است که در طی آن پیوندهای عرضی که به طور مداوم (Continuously) از لحاظ تعداد (Number of Cross-Links) که تاثیر مستقیمی بر دانسیته پلیمر دارد و از لحاظ نوع (Type of Cross-Links) بر ساختار (Structure) پلیمر تاثیر گذار است، تغییر کرده و شکل می‌گیرند. ساختارهای شیمیایی شکل گرفته در مدت زمان واکنش ممکن است باعث شوند بعضی از خواص مکانیکی پلیمر مانند Tear Strength بهبود یابند در حالی که بهینه‌سازی بر روی سایر خواص مکانیکی پلیمر مانند Hysteresis و Compression انجام نمی‌شود. گوگرد پرکاربردترین عامل ولکانیزاسیون برای الاستومرها دارای پیوندهای سه‌گانه (Diene-Containing Elastomers) است. لاستیک طبیعی، [SBR (Styrene-Butadiene Rubber) پلی‌بوتادین (Polybutadiene)] مثال‌هایی از این نوع الاستومرها هستند. گوگرد مورد استفاده تولیدکنندگان لاستیک شکل لوزی (Rhombic Form) گوگرد با ساختارهای حلقوی Cyclic Structure یا همان حلقه هشت‌تایی (Eight-Member Ring Structure) می‌باشد. این نوع گوگرد، نامحلول (Insoluble Sulfur) به شکل پلیمری نامریخت (Amorphous Polymeric Form) با وزن مولکولی‌های ۳۰۰,۰۰۰ ~ ۱۰۰,۰۰۰ می‌باشد. از آنجا که این ماده در لاستیک حل نمی‌گردد، در برابر نفوذ به سطح لاستیک پیش از فرایند پخت (Cure) مقاومت می‌کند و این کار باعث می‌شود زیگزاک بلوکی همچنان باقی بماند و پیوستگی بین ترکیبات Component-Component Adhesion بهتر شود. مواد شیمیایی حاوی گوگرد مانند DTDM [Dimorpholinyl Disulfide] و Accelerator TMTD [Tetramethylthiuram Disulfide] نه تنها به عنوان شتابدهنده فرایندها استفاده می‌شود، بلکه خود ترکیباتی هستند که به آنها Sulfur Donor می‌گویند و منظور ترکیباتی است که گوگرد بیشتری برای استفاده در فرایند مهیا می‌کنند. همچنین این مواد کنترل‌کننده تعداد پیوندهای عرضی Sulfur Cross-Link Length نیز می‌باشند، بدین شکل که پیوندهای اولیه تک سولفیدی (Monosulfide Cross-Links) و پیوندهای عرضی دو سولفیدی (Disulfide Cross-Links) را تشکیل می‌دهند. این پیوندهای عرضی از لحاظ حرارتی پایدارتر از پیوندهای عرضی شکل گرفته در یک پخت متداول (Conventional Sulfur Curing) هستند و در نتیجه لاستیک را مقاوم‌تر می‌سازند.

#### ۷- فرایند بازیابی گوگرد

فرایندهای متعددی جهت بازیابی گوگرد (Sulfur recovery process) از سولفید هیدروژن وجود دارد. بعضی از این فرایندها به منظور تولید گوگرد و بعضی دیگر با هدف اولیه جداسازی سولفید هیدروژن از جریان گاز، ابداع شده‌اند. فرایندهای مورد بحث در این مقاله منحصر به فرایندهای اصلی است که در پالایشگاه‌های گازی جهت بازیابی گوگرد از سولفید هیدروژن گازی استفاده می‌شود. در این مقاله فرایندهای بازیابی گوگرد از فاز مایع مورد مطالعه قرار نمی‌گیرند. به صورت کلی فرایندهای موجود و مرتبط با بازیابی گوگرد شامل فرایندهای اکسیداسیون مستقیم و فرایندهای اکسیداسیون-جذب مایع می‌باشند. باید توجه کرد که همه فرایندها جنبه تجاری ندارند و برخی از آنها برای شرایط خاص طراحی شده‌اند، به همین دلیل فقط به عنوان فرایندهای مختلف اشاره می‌کنیم. این فرایندها عبارتند از: فرایند Ferrox، فرایند Gluud، فرایند Manchester، فرایند Stretford A.D.A، فرایند Takahax، فرایند Thylox، فرایند Perox، فرایند Alternat، فرایند Shell Sulfolane، فرایند Freeport sulfur، فرایند Giammarco-Vetrocoke

علیرغم سمی بودن گوگرد و ترکیبات آن، اما گوگرد به بدن برای مقاومت در مقابل سموم مختلف کمک می‌کند. بدن گوگرد را از منابعی نظیر سیر، پیاز، مارچوبه، سبوس گندم، شیر، ماهیچه، مرغ و ماهی، لوبیا، نخود و ... بدست می‌آورد. متیل سولفونیل متان [MSM (Methyl Sulfonyl Methane)] با فرمول شیمیایی  $SO_2$ ،  $CH_3$  منبع مهمی برای تأمین گوگرد در بدن انسان و حیوانات می‌باشد. این ترکیب به صورت طبیعی در بدن انسان وجود دارد. ۳۴٪ وزن MSM را گوگرد تشکیل می‌دهد. علاوه بر نیاز بدن، گوگرد در ساخت پمادهای ضدخارش، ضد التهاب و ضد آگزما نیز کاربرد دارد.

#### ۴- مصالح ساختمانی

از گوگرد برای تولید آسفالت‌های بادوام و مقاوم استفاده می‌شود. کاربرد گوگرد به عنوان پیونددهنده‌های آسفالتی (Asphaltic Binders)، جهت کمک به بهبود خواص آنها، بیش از صد سال است که شناخته شده است. افزودن گوگرد به ترکیبات آسفالتی باعث افزایش مقاومت آن را در برابر فرسودگی (Wear) و دوام بیشتر در برابر خرابی ناشی از سوخت دیزل (Diesel Fuel) و بنزین (Gasoline) می‌ی. و اسکوزیته مخلوط گوگرد و قیر (Sulfur-Bitumen Mix) کمتر از قیر خالص است، در نتیجه پخش آسفالت را روی سطوح آسانتر می‌سازد. علاوه بر آسفالت، بتن گوگردی نیز دارای ویژگی‌های بسیار عالی به ویژه برای استفاده در محیط‌های خورنده می‌باشد، گوگرد کمک می‌کند تا بتن به سرعت شکل بگیرد و می‌تواند در مناطق بسیار سرد (Freezing Conditions) کیفیت و دوام بتن را افزایش دهد. به صورت عملی دونوع بتن گوگردی مورد استفاده قرار می‌گیرد. نوع اول بتن حاوی گوگرد (Sulfur-Containing Concrete) می‌باشد، در این نوع بتن، بتن گوگردی به طور ناگهانی و داغ با بتن داغ مخلوط (Hot Mixed / Hot Poured) Sulfur Concrete می‌شود که در آن گوگرد (Plasticized) بجای سیمان



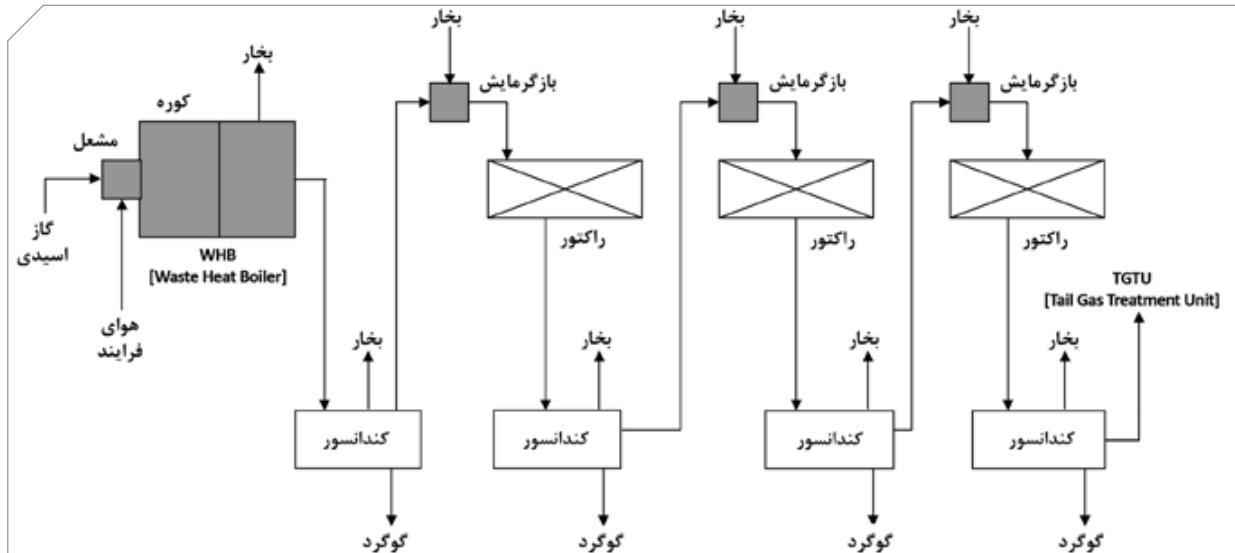
شکل ۱۰: باتری حاوی گوگرد

پورتلند به عنوان پیونددهنده (Binder) عمل خواهد نمود. سپس مواد معمول (Conventional Materials)، ماسه و مصالح دانه‌بندی شده درشت (Coarse Aggregates) به آن افزوده می‌شوند. نوع دوم بتن گوگردی، بتن آغشته به گوگرد (Sulfur-Impregnated Concrete) است که در آن گوگرد مایع به مخلوط آب و سیمان درشت (Coarse Cement-Water-Aggregate) افزوده می‌شود، این کار باعث افزایش استحکام و مقاومت بتن در برابر خوردگی می‌گردد.

#### ۵- باتری‌های حاوی گوگرد

باتری لیتیوم-دی‌اکسید گوگرد (Lithium-Sulfur Diiodide) مزایای زیادی نسبت به باتری‌های روی-کربن





شکل ۱۲: فرایند کلاوس

(Flame) و بویلر گاز هدررفتگی و سپس از یک کندانسور گوگرد، بهبود یافت. این مدل به عنوان فرایند کلاوس بهبود یافته (Modified Claus Process) شناخته می‌شود. هم اکنون مقررات ایمنی و زیست محیطی اقتضا می‌کند که گوگرد با زده بازیابی بالایی در بسیاری از محدوده‌های قدیمی غلظت گوگرد که خیلی غلیظ و یا خیلی رقیق نامیده می‌شدند، از جریان‌های گازی جدا شوند. از آنجا که واکنش‌های فرایند کلاوس هیچگاه به طور کامل صورت نمی‌گیرند، رسیدن به مقادیر بسیار بالای بازیابی گوگرد بدون استفاده از یک واحد خاص گاز باقیمانده (Special Tail gas Unit) امکانپذیر نیست. [منظور از گازهای باقیمانده (Tail Gas)، گازهای حاوی ترکیبات گوگردی است که گوگردشان به صورت عنصری در فرایند کلاوس تبدیل نشده‌اند].

## ۲- شرح کلی یک واحد بازیابی گوگرد کلاوس

واحد بازیابی گوگرد (Sulfur Recovery Unit) SRU از نوع کلاوس را می‌توان به دو بخش کلی زیر تقسیم کرد:

الف- بخش حرارتی (Thermal Section)، در این بخش بدون کمک کاتالیست و در دماهای بالا (بیشتر از ۱۸۰۰°F) (۱۸۰۰°F) به گوگرد عنصری تبدیل می‌گردد.

ب- بخش کاتالیستی (Catalytic Section)، در این بخش با استفاده از کاتالیست آلومینا (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) در دماهای بسیار پایینتر (بین ۴۰۰°F تا ۶۵۰°F) گوگرد تولید می‌شود. ادامه دارد



flow، فرایند Amoco، فرایند Selectox و فرایند Claus، ادامه بحث را به روش پر کاربرد کلاوس اختصاص می‌دهیم.

### ۱- فرایند کلاوس Claus process

فرایند کلاوس، احتمالاً شناخته شده‌ترین و پرکاربردترین فرایند تولید گوگرد در صنعت گاز طبیعی می‌باشد. این فرایند در شیرین‌سازی گاز طبیعی نقش‌ی نداشته و خوراک خود را به شکل جریان گاز اسیدی غلیظ (Acid Gas Rich Stream) از دیگر فرایندهای شیرین‌سازی گاز طبیعی دریافت می‌کند. در این بخش هدف ما بازیابی گوگرد می‌باشد به همین دلیل به فرایندهای شیرین‌سازی گاز طبیعی که خوراک این فرایند را تامین می‌کنند، پرداخته نمی‌شود. شکل ۱۲ فرایند کلاوس را نشان می‌دهد.

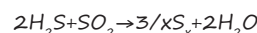
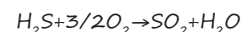
#### «تاریخچه»

در سال ۱۸۸۳ میلادی کارل فردریش کلاوس (Carl Friedrich Claus) دانشمند انگلیسی فرایند بازیابی گوگرد را به ثبت رساند. اولین بار از این فرایند برای دفع سولفید هیدروژن تولید شده در فرایندهای بازیابی سولفات آمونیاک (Ammonium Sulfate) استفاده شد. امروزه، با انجام اصلاحات (Modification) متفاوت توسط شرکت‌های مختلف در فرایند اصلی (Original Process) از آن به عنوان مبنای فرایند صدها واحد بازیابی گوگرد در سطح جهانی استفاده می‌شود. این واحدها خوراک خود را از منابع متفاوتی دریافت می‌کنند، بعضی از این خوراک‌ها از صنایع شیمیایی بدست می‌آیند، ولی بخش اعظم آن خوراک خود را از فرایندهای پالایشگاه‌های نفت و گاز و مجتمع‌های زغال‌سنگ تامین می‌کنند.

#### «تئوری»

در فرایند اولیه، واکنش کلاوس با گذر از روی یک کاتالیست انجام می‌شود. از آنجا که گرمای واکنش فقط از طریق تشعشع (Radiation) آزاد می‌شود، بازیابی گوگرد ۸۰-۹۰٪ در صورتی که سرعت فضایی (Space Velocity) سولفید هیدروژن کم باشد، امکان‌پذیر است.

تلاش برای افزایش ظرفیت فرآورش، نه با نصب کویل‌های خنک کننده داخل بستر کاتالیستی و نه با بازگردانی (Recycling) گازهای خنک هدر رفته، افزایش نیافت تا اینکه در دهه ۱۹۳۰ میلادی شرکت آلمانی IG Farbenindustrie بهبود قابل توجهی در فرایند اولیه بوجود آورد. این ابداع بدین صورت بود که ابتدا یک سوم سولفید هیدروژن ورودی بطور جداگانه درون یک شعله با نسبت استوکیومتری (Stoichiometry) هوا به طور کامل سوزانده می‌شد تا دی اکسید گوگرد تشکیل شود، گازهای داغ خروجی از مرحله اول یک بویلر گازی هدر رفتگی (Waste Heat Boiler) عبور کرده تا بخار آب تولید شود. این گاز نسبتاً خنک با دو سوم باقیمانده سولفید هیدروژن در یک راکتور [واکنشگاه] کاتالیستی (Catalytic Reactor) در دمای ۲۰۰-۳۰۰°C ترکیب شده تا واکنش‌های زیر صورت گیرد.



این فرایند سپس با عبور دادن کل سولفید هیدروژن، به همراه مقدار استوکیومتریک از هوا، از درون شعله