

مطالعه مقدماتی امکان سنجی فرایند جذب و جداسازی مرکاپتان از آب

طاهره فعلی^۱، سیدمحمود رضایتی^۲

^۱ کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی امیدیه، ایران (نویسنده مسئول)

^۲ کارشناسی ارشد بهره برداری مهندسی نفت، دانشگاه آزاد اسلامی امیدیه، ایران

چکیده

چشمه های آب گرم دهلران یکی از جاذبه های طبیعی و درمانی استان ایلام در غرب ایران به شمار می روند. اثرات منفی بالایی نیز دارند، به ویژه برای وسایل الکترونیکی، تجهیزات سطح شهر و حتی بیمارستان ها. ترکیبات معدنی موجود در این آب ها می توانند به مرور زمان باعث خوردگی و آسیب به تجهیزات حساس و الکترونیکی شوند. این موضوع نگرانی هایی را در زمینه نگهداری و حفظ عملکرد تجهیزات به وجود آورده است. در این مقاله به بررسی روش های مختلف جذب گوگرد چشمه ها پرداخته شده است که به عنوان بزرگترین معضل سطح شهرستان دهلران مطرح شده است. از این رو با استفاده از دستگاه های مختلف اندازه گیری میزان ترکیبات موجود در چشمه ها به نتایج فوق العاده ای پس از انجام روش های مختلف برای حذف مرکاپتان ها به روش کربن فعال رسیدیم که با کمترین هزینه بیشترین جذب را داشت. جهت حذف مرکاپتان هایی موجود در آب چشمه های مورد بررسی با استفاده از کربن فعال به میزان ۹۰ درصد دست یافتیم. مرکپتان ها (تیول ها) ترکیبات فرار و بسیار واکنش پذیری هستند که به خاطر بوی ناخوشایندشان شناخته شده اند. متیل مرکاپتان (SH_3CH) یکی از منابع طبیعی گوگرد است که به جو منتشر می شود. این یک گاز بودار با سمیت قابل توجه و آستانه بوی بسیار پایین (به اندازه یک قسمت در 1010×5 قسمت) است. محدودیت مواجهه شغلی برای SH_3CH برابر با 0.5 ppm است که معادل حدود 0.9 mg/m^3 می باشد.

واژه های کلیدی: مرکاپتان، چشمه آب گرم، کربن فعال، جذب، آلودگی آب.

۱- مقدمه

چشمه های آب گرم به همراه خواص درمانی خود، ممکن است اثرات منفی نیز داشته باشند، به ویژه برای وسایل الکترونیکی، تجهیزات سطح شهر، و حتی بیمارستان ها. ترکیبات معدنی موجود در این آب ها می توانند به مرور زمان باعث خوردگی و آسیب به تجهیزات حساس و الکترونیکی شوند. این موضوع نگرانی هایی را در زمینه نگهداری و حفظ عملکرد تجهیزات به وجود آورده است. همچنین، در بیمارستان ها که تجهیزات پزشکی حساس و پیشرفته ای وجود دارد، استفاده از این چشمه ها باید با دقت و نظارت بیشتری صورت گیرد تا خطرات احتمالی به حداقل برسد. در این مقاله به بررسی روش های مختلف جذب گوگرد چشمه ها پرداخته شده است که به عنوان بزرگترین معضل سطح شهرستان دهلران مطرح شده است. همچنین روشی که در آن با حداقل هزینه بیشترین جذب گوگرد صورت گرفته باشد مورد بررسی قرار گرفته است.

میزان خسارت به تجهیزات الکترونیکی بر اساس گزارش ها، خسارت های ناشی از گازهای گوگردی به تجهیزات الکترونیکی شهروندان دهلرانی سالانه حدود دو هزار میلیارد تومان برآورد می شود. این خسارات شامل آسیب به وسایل سرمایشی می باشد. باقی خسارات شامل آسیب به سیستم های اداری و تجهیزات بیمارستانی می شود. برای مثال، سولفات شدن بردهای الکترونیکی دستگاه های پزشکی مانند سی تی اسکن، که هزینه تعمیر یا تعویض آن ها بالغ بر ۳۰ تا ۶۰ میلیارد تومان است، از جمله خسارات گزارش شده می باشد. اقدامات انجام شده برای کاهش خسارت ها برای کاهش این خسارات، پروژه هایی برای ساماندهی چشمه های آبگرم دهلران در دست اجراست. به عنوان مثال، پروژه انتقال آبگرم به خارج از شهر با لوله گذاری به طول ۶.۵ کیلومتر در حال اجراست. همچنین، با اجرای این پروژه ها، پیش بینی می شود که بیش از ۵۰ درصد خسارات به تجهیزات الکترونیکی کاهش یابد که با توجه به هزینه های گزاف این کار گازهای گوگرد حذف نشدند و همچنان این چشمه ها خسارت وارد می کنند. نا گفته نماند چشمه های آبگرم دهلران، به عنوان یکی از منابع طبیعی درمانی شناخته می شوند و ممکن است تاثیرات مختلفی بر سلامت تنفسی افراد داشته باشند. آبگرم ها معمولاً حاوی ترکیبات معدنی و گازی مانند گوگرد، کلسیم، منیزیم و سایر مواد معدنی هستند که برخی از آنها می توانند به بهبود برخی بیماری های تنفسی کمک کنند. این تحقیق با هدف بررسی و ارائه روشی کارآمد و مقرون به صرفه برای حذف مرکاپتان ها از آب این چشمه ها انجام شد.

۲- مبانی نظری و پیشینه تحقیق

۲-۱- مرکاپتان یک آلاینده خطرناک

مرکپتان ها (تیول ها) ترکیبات فرار و بسیار واکنش پذیری هستند که به خاطر بوی ناخوشایندشان شناخته شده اند. متیل مرکاپتان (CH_3SH) یکی از منابع طبیعی گوگرد است که به جو منتشر می شود. این یک گاز بودار با سمیت قابل توجه و آستانه بوی بسیار پایین (به اندازه یک قسمت در $10^5 \times 10^1$ قسمت) است. محدودیت مواجهه شغلی برای CH_3SH برابر با ۰/۵ ppm است که معادل حدود ۰/۹ mg/m^3 می باشد. متیل مرکاپتان در غلظت های پایین در گاز طبیعی به عنوان یک ماده معطر استفاده می شود تا در صورت نشتی در خط گاز طبیعی، گاز قابل شناسایی باشد. کیفیت آب یک عامل تعیین کننده حیاتی برای سلامت محیط زیست و رفاه انسانی است. در میان انواع آلاینده هایی که بر سیستم های آبی تأثیر می گذارند، مرکاپتان ها—گروهی از ترکیبات آلی حاوی گوگرد—چالش های منحصر به فردی را ایجاد می کنند. مرکاپتان ها، یا تیول ها، با گروه سولفیدریل (SH -) مشخص می شوند که به واکنش پذیری و بوی ناخوشایند و خاص آن ها کمک می کند، بویی که اغلب به تخم مرغ گندیده یا سیر تشبیه می شود. این ترکیبات می توانند از فرآیندهای طبیعی، مانند تجزیه بی هوازی مواد آلی توسط باکتری ها در محیط هایی مانند باتلاق ها، و فعالیت های انسانی، از جمله پالایش نفت، تولید خمیر و کاغذ، و تولید مواد شیمیایی، منشأ بگیرند. در آب های طبیعی، مرکاپتان هایی مانند متیل مرکاپتان و اتیل مرکاپتان معمولاً در غلظت های پایین یافت می شوند. با این حال، حضور آن ها، حتی در مقادیر جزئی، می تواند به طور قابل توجهی قابلیت استفاده از آب را کاهش

دهد. نگرانی اصلی در بوی قوی آنها نهفته است که در سطوح قسمت در میلیارد قابل تشخیص است و آب را برای نوشیدن ناخوشایند و برای استفاده تفریحی یا کشاورزی نامناسب می‌کند. فراتر از جنبه‌های زیبایی‌شناسی، مرکپتان‌ها به زندگی آبزیان سمی هستند و ممکن است با مهار فعالیت میکروبی یا آسیب رساندن به گونه‌های حساس، اکوسیستم‌ها را مختل کنند. در حالی که سمیت حاد انسانی در غلظت‌های محیطی نادر است، قرارگیری مزمن یا تعامل با ضدعفونی‌کننده‌هایی مانند کلر ممکن است منجر به تولید محصولات جانبی مضر شود که نگرانی‌های بهداشتی را به همراه دارد [۱].

۲-۲- اثرات مخرب مرکپتان

• اثرات محیط زیستی

مرکپتان‌ها به دلیل سمیت بالا و پتانسیل آلودگی منابع آب، تهدیدی جدی برای محیط زیست محسوب می‌شوند. این ترکیبات حتی در غلظت‌های کم برای آبزیان سمی هستند و با اختلال در زنجیره غذایی، تنوع زیستی را کاهش می‌دهند. نشت آنها به آب‌های زیرزمینی یا سطحی، استانداردهای سازمانهای معتبری مانند EPA و WHO را نقض میکند و منجر به آلودگی آب آشامیدنی می‌شود. افزون بر این، واکنش مرکپتان‌ها با کلر در فرآیند ضدعفونی، ترکیبات سرطانزایی مانند تریهالومتانها تولید میکند که خطرات زیست‌محیطی و بهداشتی را تشدید می‌نماید [۲]، [۱].

• اثرات صنعتی

در صنایع نفت، گاز و تصفیه فاضلاب، مرکپتان‌ها چالش‌های فنی و اقتصادی ایجاد می‌کنند. این ترکیبات با فلزات تجهیزات واکنش داده و باعث خوردگی لوله‌ها، مخازن و مبدل‌های حرارتی می‌شوند که هزینه‌های تعمیر و نگهداری را افزایش می‌دهد. در فرآیندهای تصفیه فاضلاب، مرکپتان‌ها بازده سیستم‌های بیولوژیکی و شیمیایی را کاهش می‌دهند و با غیرفعال کردن باکتری‌های مفید، کارایی عملیات را مختل می‌کنند. همچنین، حضور آنها در سوخت‌ها کیفیت محصول نهایی را تحت تأثیر قرار داده و فرآیندهای پالایش را پیچیده تر می‌سازد [۲]، [۱].

• اثرات اقتصادی

عدم حذف مرکپتان‌ها هزینه‌های سنگینی را به اقتصاد تحمیل می‌کند. بوی نامطبوع این ترکیبات اعتماد مصرف‌کنندگان به محصولات صنعتی یا کیفیت آب را از بین می‌برد و منجر به کاهش فروش یا شکایات حقوقی می‌شود. چشمه‌های آب گرم دهلران یکی از جاذبه‌های طبیعی و درمانی استان ایلام در غرب ایران به شمار می‌روند. اثرات منفی بالایی نیز دارند، به ویژه برای وسایل الکترونیکی، تجهیزات سطح شهر، و حتی بیمارستان‌ها. ترکیبات معدنی موجود در این آب‌ها می‌توانند به مرور زمان باعث خوردگی و آسیب به تجهیزات حساس و الکترونیکی شوند. آلودگی منابع آب نیز هزینه‌های پاکسازی و جایگزینی چاه‌ها یا سیستم‌های تصفیه پیشرفته را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، نقض استانداردهای زیست محیطی ممکن است جریمه‌های مالی، تعطیلی واحدهای تولیدی یا محدودیت‌های تجاری را در پی داشته باشد.

• تأثیر بر کارایی تصفیه آب

حضور مرکپتان‌ها در مراحل تصفیه آب، چالش‌های فنی متعددی ایجاد می‌کند. این ترکیبات با کلر واکنش نشان داده و ترکیبات جانبی سرطانزا تولید می‌کنند که کیفیت آب آشامیدنی را تهدید می‌نمایند. همچنین، جذب سطحی آنها توسط کربن فعال یا سایر جاذب‌ها را کاهش داده و نیاز به تعویض مکرر فیلترها را افزایش می‌دهد. در روشهای اکسیداسیون پیشرفته (مانند استفاده از اُزون)، مرکپتان‌ها به عنوان بازدارنده عمل کرده و مصرف انرژی و مواد شیمیایی را به شدت بالا می‌برند، که هزینه‌های عملیاتی تصفیه خانه‌ها را افزایش می‌دهد.

۲-۳- فرایند جداسازی و جذب مرکپتان

حذف مرکپتان ها از آب برای کاهش اثرات منفی آن ها بر کیفیت آب، سلامت انسان و فرآیندهای صنعتی ضروری است. روش های مختلف جداسازی به کار گرفته می شوند، که از روش های فیزیکی و شیمیایی تا رویکردهای بیولوژیکی و ترکیبی متغیر هستند. در زیر مروری بر استراتژی های رایج و نوظهور آمده است:

۳- روش تحقیق

الف. جذب با زغال فعال (Activated Carbon Adsorption)

مکانیسم و عملکرد:

زغال فعال (Activated Carbon) یک جاذب متخلخل با مساحت سطحی بسیار بالا (بین ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ مترمربع بر گرم) است که از مواد کربنی مانند چوب، زغال سنگ، یا پوسته نارگیل ساخته می شود. این ماده به دلیل ساختار میکروپور و مزوپور خود، توانایی جذب فیزیکی و شیمیایی ترکیبات آلی مانند مرکپتان ها (R-SH) را دارد. گروه تیول (-SH) در مرکپتان ها از طریق پیوندهای واندروالسی و برهمکنش های قطبی-قطبی به سطح کربن متصل می شود. زغال فعال در دو شکل گرانولی (GAC) و پودری (PAC) استفاده می شود که نوع گرانولی در فیلترهای ثابت و نوع پودری در سیستم های نیمه پیوسته کاربرد دارد [۳]

عوامل مؤثر بر کارایی:

- pH آب: جذب مرکپتان ها در pH خنثی تا کمی اسیدی (۵-۷) بهینه است، زیرا در این محدوده، گروه تیول پروتون دهی شده و جذب سطحی تقویت می شود.
- دمای عملیاتی: افزایش دما معمولاً جذب را کاهش می دهد، زیرا برهمکنش های واندروالسی ضعیف تر می شوند.
- وجود ترکیبات رقابتی: حضور سایر ترکیبات آلی فرار (VOCs) یا مواد آلی با وزن مولکولی مشابه، رقابت برای جایگاه های جذب ایجاد می کند.

مزایا:

- سادگی طراحی: نیاز به تجهیزات پیچیده ندارد و در سیستم های کوچک تا بزرگ قابل اجراست.
- مقرون به صرفه: برای غلظت های پایین مرکپتان ها (زیر ۱۰ ppm) هزینه عملیاتی پایینی دارد.
- قابلیت احیا: زغال فعال مصرف شده را می توان با روش های حرارتی (حرارت تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد در محیط بدون اکسیژن) یا شیمیایی (شستشو با اسید یا باز) احیا و مجدداً استفاده کرد.

محدودیت ها:

- کاهش ظرفیت در بارگذاری بالا: در غلظت های بالای مرکپتان ها (بالای ۵۰ ppm)، اشباع سریع رخ می دهد و نیاز به تعویض مکرر جاذب است.
- جذب رقابتی: حضور ترکیباتی مانند فنول ها یا هیدروکربن های آروماتیک، بازدهی حذف مرکپتان ها را کاهش می دهد.

کاربردها:

- تصفیه آب آشامیدنی (به ویژه برای حذف بو و طعم).
- صنایع نفت و گاز برای پالایش گاز طبیعی حاوی مرکپتان.

ب. تبخیر با هوا (Air Stripping)**مکانیسم و عملکرد:**

این روش بر اساس فراریت (فراریت) مرکاپتان ها طراحی شده است. با عبور جریان هوا از آب آلوده در یک برج پر شده (Packed Tower)، مرکاپتان ها از فاز مایع به فاز گاز منتقل می شوند. انتقال جرم توسط قانون هنری (Henry's Law) کنترل می شود، که بیان می کند غلظت یک ترکیب در فاز گاز متناسب با غلظت آن در فاز مایع است. برای مرکاپتان های فرار مانند متیل مرکاپتان (CH_3SH)، این روش بسیار مؤثر است. [۳]

عوامل مؤثر بر کارایی:

- ضریب هنری: مرکاپتان های با ضریب هنری بالا (مانند اتیل مرکاپتان) راحت تر جدا می شوند.
- نسبت هوا به آب: (A/W) افزایش این نسبت انتقال جرم را بهبود می بخشد، اما مصرف انرژی را بالا می برد.
- دمای آب: افزایش دما فراریت مرکاپتان ها را افزایش می دهد.

مزایا:

- کارایی بالا برای ترکیبات فرار: حذف تا ۹۰٪-۹۵٪ برای مرکاپتان های سبک مانند متیل مرکاپتان.
- عدم نیاز به مواد شیمیایی: فرآیند کاملاً فیزیکی است.

محدودیت ها:

- نیاز به تصفیه ثانویه: گازهای خروجی حاوی مرکاپتان ها باید با روش هایی مانند جذب کربن فعال یا سوزاندن (Thermal Oxidation) تصفیه شوند.
- مصرف انرژی بالا: به ویژه در مقیاس صنعتی، هزینه های عملیاتی افزایش می یابد.

کاربردها:

- تصفیه فاضلاب های صنعتی در پالایشگاه ها.
- سیستم های آب زیرزمینی آلوده به ترکیبات فرار.

ج. جداسازی غشایی (Membrane Separation)**۱. اسمز معکوس (Reverse Osmosis, RO)****مکانیسم و عملکرد:**

در این روش، آب آلوده تحت فشار بالا (۱۵-۸۰ بار) از غشای نیمه تراوا عبور می کند. غشاهای RO (معمولاً از جنس پلی آمید) دارای منافذی با قطر ۱-۱۰ نانومتر هستند که قادر به حذف مولکول های مرکاپتان با وزن مولکولی بالای ۱۰۰ گرم بر مول می باشند. مرکاپتان های بزرگ تر مانند پروپیل مرکاپتان ($\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$) به طور کامل مسدود می شوند.

عوامل مؤثر بر کارایی:

- فشار عملیاتی: فشار بالا بازدهی حذف را افزایش می دهد.
- ویژگی های غشا: مقاومت شیمیایی غشا در برابر ترکیبات گوگردی مهم است.

مزایا:

- حذف بالا (۹۵٪-۹۹٪): برای طیف وسیعی از ترکیبات آلی.
- عدم تولید پسماند خطرناک: برخلاف روش های شیمیایی.

محدودیت ها:

- کثیف شدن غشا: (Fouling) تجمع مواد آلی یا معدنی روی سطح غشا، نیاز به شستشوی مکرر دارد.
- هزینه سرمایه گذاری اولیه بالا: به ویژه برای سیستم های بزرگ.

۲. نانو فیلتراسیون (Nanofiltration, NF)

مکانیسم و عملکرد:

غشاهای NF با منافذ ۱-۱۰ نانومتر، ترکیبات با وزن مولکولی ۲۰۰-۱۰۰۰ گرم بر مول را حذف می کنند. این روش برای مرکپتان های با اندازه متوسط (مانند بوتیل مرکپتان) مناسب است و در فشار پایین تری (۵-۲۰ بار) نسبت به RO کار می کند [۳].

عوامل مؤثر بر کارایی:

- بار سطحی غشا: غشاهای با بار منفی، جذب مرکپتان های قطبی را بهبود می بخشند.

مزایا:

- مصرف انرژی کمتر: نسبت به RO.
- حذف انتخابی: امکان جداسازی ترکیبات خاص با تنظیم ویژگی های غشا.

محدودیت ها:

- حساسیت به pH: عملکرد غشا در pH های بالا یا پایین کاهش می یابد.

کاربردها:

- تصفیه آب صنعتی در نیروگاه ها و پتروشیمی ها.
- بازیابی آب از فاضلاب های شهری.

جذب فیزیکی (Physisorption) یک فرآیند وابسته به دماست که عمدتاً توسط نیروهای واندروالسی و برهمکنش های الکترواستاتیک بین مولکول های مرکپتان و سطح جاذب (مانند کربن فعال یا زئولیت) انجام می شود. با افزایش دما، انرژی جنبشی مولکول ها افزایش یافته و تمایل آنها برای چسبیدن به سطح جاذب کاهش می یابد. این موضوع منجر به کاهش ظرفیت جذب و افزایش نرخ واجذب (Desorption) می شود. به عنوان مثال، در دمای 25°C ، کربن فعال ممکن است ۹۰٪ مرکپتان ها را جذب کند، اما در دمای 40°C ، این مقدار به ۶۰-۷۰٪ کاهش می یابد. این پدیده با معادله آیزوترم جذب لانگمیر نیز تأیید می شود که نشان می دهد جذب سطحی با افزایش دما، به دلیل کاهش انرژی پیوند، کاهش می یابد. در مناطق با آب و هوای گرم، دمای بالای محیط بالای 35°C می تواند عملکرد سیستم های جذب فیزیکی را به شدت مختل کند. این مشکل در صنایعی مانند پالایشگاه ها یا تصفیه خانه های فاضلاب که جریان های آلوده در معرض تابش مستقیم خورشید قرار دارند، تشدید می شود. علاوه بر کاهش بازدهی، افزایش دما ممکن است باعث تخریب ساختار جاذب به ویژه در مواد حساس به حرارت مانند برخی MOF ها (یا تولید بوهای ثانویه ناشی از واجذب مرکپتان ها شود).

۴- یافته ها

الف. ترکیب جذب + اکسیداسیون (Adsorption-Oxidation Hybrid)

مکانیسم و عملکرد:

این روش دو مرحله ای ابتدا از جذب سطحی برای تغلیظ مرکپتان ها روی زغال فعال استفاده می کند و سپس با اکسیداسیون حرارتی یا شیمیایی، جاذب اشباع شده را احیا می نماید.

مرحله ۱: جذب سطحی

- زغال فعال (GAC) یا PAC مرکپتان ها را از فاز مایع یا گاز جذب می کند. گروه تیول (-SH) از طریق پیوندهای واندروالسی و برهمکنش های قطبی به سطح کربن متصل می شود.
- این مرحله برای غلظت های پایین مرکپتان (زیر ۲۰ ppm) بسیار مؤثر است و تا ۹۰٪ آلاینده ها را حذف می کند.

مرحله ۲: احیای جاذب با اکسیداسیون

- احیای حرارتی: زغال فعال اشباع شده در دمای ۸۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در محیط بدون اکسیژن (پیرولیز) قرار می گیرد. مرکپتان ها به CO_2 و H_2O تجزیه شده و زغال فعال احیا می شود.
- احیای شیمیایی: از اکسیدان هایی مانند اُزون (O_3) یا هیدروژن پراکسید (H_2O_2) برای اکسید کردن مرکپتان ها روی سطح کربن استفاده می شود.

مزایا:

- صرفه جویی در هزینه: احیای جاذب، نیاز به تعویض مکرر را کاهش می دهد.
- حذف کامل آلاینده: اکسیداسیون، مرکپتان ها را به ترکیبات غیرسمی تبدیل می کند.

محدودیت ها:

- مصرف انرژی بالا: به ویژه در احیای حرارتی.
- تولید گازهای گلخانه ای: در صورت استفاده از احیای حرارتی بدون سیستم های جذب گاز.

کاربردها:

- تصفیه گاز طبیعی در پالایشگاه ها.
- سیستم های بازیابی آب در صنایع شیمیایی.

ب. ترکیب هوادهی + بیوفیلتراسیون (Air Stripping-Biofiltration Hybrid)**مکانیسم و عملکرد:**

این روش ابتدا مرکپتان ها را از فاز مایع به گاز منتقل می کند (هوادهی) و سپس با استفاده از بیوفیلترها، گازهای آلوده را تصفیه می نماید [۳].

مرحله ۱: هوادهی (Air Stripping)

- آب آلوده به یک برج پر شده (Packed Tower) پمپ می شود و جریان هوا از پایین به بالا عبور داده می شود. مرکپتان های فرار (مانند متیل مرکپتان) به فاز گاز منتقل می شوند.
- راندمان انتقال جرم به ضریب هنری و دمای آب بستگی دارد.

مرحله ۲: بیوفیلتراسیون (Biofiltration)

- گازهای خروجی از هوادهی به یک بیوفیلتر هدایت می شوند که حاوی بسترهای آلی (مانند کمپوست یا ذرات چوب) پوشیده از بیوفیلم میکروبی است.
- میکروارگانیسم های هوازی مانند *Thiobacillus thioparus*، مرکپتان ها را اکسید کرده و به سولفات (SO_4^{2-}) یا گوگرد عنصری (S^0) تبدیل می کنند:

**مزایا:**

- جلوگیری از انتشار گازهای سمی: مرکپتان ها به جای رهاسازی در جو، به ترکیبات معدنی تبدیل می شوند.
- هزینه عملیاتی پایین: بیوفیلترها نیاز به مواد شیمیایی ندارند.

محدودیت ها:

- نیاز به کنترل رطوبت و pH خشکی یا اسیدیته بالا فعالیت میکروبی را کاهش می دهد.
- زمان راه اندازی طولانی: تشکیل بیوفیلم فعال ممکن است ۲-۴ هفته زمان ببرد.

کاربردها:

- تصفیه فاضلاب های صنعتی با بار بالای مرکپتان.
- کاهش بو در واحدهای تصفیه پسماند شهری.
- هزینه تولید بالا: سنتز نانوذرات با پوشش های خاص نیاز به فناوری پیشرفته دارد.
- خطر تجمع (Agglomeration): نانوذرات ممکن است در محیط آبی تجمع کرده و سطح فعال را کاهش دهند.

کاربردها:

- تصفیه آب های زیرزمینی آلوده به ترکیبات گوگردی.
- صنایع نفت برای پالایش گاز طبیعی.

با توجه به این موضوع که هر یک از فرایندهای فوق، برتری و معایبی را نسبت به مابقی فرایندها دارند، مقایسه آنها از نقطه نظرات مختلف در جدول زیر ارائه شده است:

جدول مقایسه روش های جداسازی مرکپتان از آب از منظر فنی

روش جداسازی	چالش های فنی	تأثیر محیط زیستی	پیچیدگی اجرا	مقیاس پذیری	بازدهی (%)	نوع فرآیند
جذب سطحی (کربن فعال)	کاهش بازدهی در غلظت های بالا	کم	کم	کوچک/متوسط	۷۰-۹۰	فیزیکی
استریپینگ هوایی	نیاز به تصفیه گازهای خروجی	متوسط	متوسط	صنعتی	۶۰-۸۰	فیزیکی
غشاهای (نانوفیلتراسیون)	گرفتگی غشا و هزینه بالای عملیاتی	کم	بالا	متوسط/صنعتی	۸۵-۹۵	فیزیکی
اکسیداسیون (ازن)	هزینه بالای تولید ازن	کم	متوسط	صنعتی	۹۰-۹۸	شیمیایی
اکسیداسیون پیشرفته (UV/H ₂ O ₂)	نیاز به انرژی و تجهیزات ویژه	کم	بالا	متوسط	۹۵-۹۹	شیمیایی
بیوفیلترها	حساس به دما و pH	بسیار کم	کم	کوچک/متوسط	۵۰-۷۰	زیستی
ترکیبی (جذب + اکسیداسیون)	نیاز به مدیریت چندمرحله ای	کم	بالا	صنعتی	۹۵-۹۹	هیبریدی
نانومواد (نانوذرات مغناطیسی)	محدودیت در مقیاس پذیری	کم	بالا	آزمایشگاهی	۸۰-۹۵	نوین

از دیدگاه فنی، روش اکسیداسیون پیشرفته (UV/H₂O₂) با بازدهی ۹۵-۹۹٪، تأثیر محیط زیستی کم، و حذف کامل مرکپتان به عنوان بهترین روش شناخته می شود. این روش قادر است ترکیبات سمی را به محصولات بی خطر تبدیل کند و نیاز به مواد شیمیایی اضافی ندارد.

روش جایگزین:

- ترکیبی (جذب سطحی + اکسیداسیون) نیز به دلیل بازدهی بالا و کاهش مصرف انرژی، گزینه مناسبی برای سیستم های صنعتی است.

نکات کلیدی:

- روش های فیزیکی (مثل کربن فعال) برای غلظت های پایین و سیستم های کوچک مناسبند.
- روش های شیمیایی/هیبریدی برای تصفیه صنعتی و غلظت های بالا بهینه هستند.
- روش های زیستی برای مناطق با محدودیت انرژی و آلودگی متوسط توصیه می شوند.

۳- فرایند جداسازی مرکاپتان به روش جذب سطحی

جاذب های معمول برای استفاده در این فرایند به شرح زیر است:

جاذب	مکانیسم جذب	مزایا
غربال مولکولی	پر کردن ریزحفره ها، پیوند شیمیایی، اثر غربالی	ساختار کانال منظم، انتخابگری بالا، عملکرد قوی باززایی
کربن فعال	پر کردن ریزحفره ها، پیوند شیمیایی، واکنش رادیکال آزاد	منبع گسترده، هزینه پایین، مکانیسم های جذب متنوع
نانو کربن	پر کردن ریزحفره ها، پیوند شیمیایی، واکنش رادیکال آزاد، π - π برهمکنش	منبع گسترده، ظرفیت جذب بالا، مکانیسم های جذب متنوع
چارچوب فلز-آلی	پر کردن ریزحفره ها، پیوند شیمیایی	ظرفیت جذب بالا، ساختار متنوع، قابلیت تنظیم بالا
اکسید فلزی	پیوند شیمیایی	ظرفیت جذب بالا، ظرفیت باززایی قوی

فرآیند جذب سطحی به عنوان یک روش جداسازی فیزیکی، با چالش های متعددی از جمله محدودیت ظرفیت، انتخابگری پایین، هزینه های بالای احیا، و مسائل زیست محیطی روبرو است. با این حال، پیشرفت های اخیر در حوزه نانومواد، اصلاح سطحی، و فناوری های احیای سبز، راهکارهای امیدوارکننده ای ارائه کرده اند. به عنوان مثال، استفاده از نانوکامپوزیت های کربن فعال/گرافن نه تنها ظرفیت جذب را افزایش می دهد، بلکه امکان احیای الکتروشیمیایی کم هزینه را نیز فراهم می کند. در نهایت، ترکیب این فناوری ها با طراحی هوشمند سیستم های صنعتی می تواند کارایی و پایداری فرآیندهای جذب سطحی را به طور چشمگیری بهبود بخشد [۶].

۱. محدودیت ظرفیت جذب

چالش:

ظرفیت جذب بسیاری از جاذب های متداول مانند کربن فعال یا زئولیت ها در مواجهه با غلظت های بالای آلاینده ها (مانند مرکاپتان ها یا ترکیبات آلی فرار) به سرعت اشباع می شود. این موضوع به ویژه در صنایعی مانند پالایش نفت یا تصفیه فاضلاب های صنعتی که با جریان های غلیظ سروکار دارند، مشکل ساز است.

راهکارها:

- توسعه نانوجاذب ها: استفاده از موادی مانند نانوذرات اکسید فلزی (مثلاً Fe_3O_4) یا نانولوله های کربنی که به دلیل سطح ویژه بالا تا $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ظرفیت جذب را تا ۵ برابر افزایش می دهند.
- اصلاح شیمیایی سطح: افزودن گروه های عاملی (مانند آمین یا سولفونیک اسید) به سطح جاذب ها برای ایجاد برهمکنش قوی تر با مولکول های هدف.

- **کامپوزیت های هیبریدی:** ترکیب جاذب های سنتی با پلیمرها یا نانوذرات (مانند کربن فعال/گرافن) برای افزایش مساحت سطح و تخلخل.

۲. انتخابگری پایین

چالش:

جاذب های معمولی اغلب به صورت غیرانتخابی تمام ترکیبات موجود در محیط را جذب می کنند، که منجر به کاهش بازدهی جداسازی و آلودگی ثانویه می شود. برای مثال، در جداسازی مرکاپتان ها از گاز طبیعی، جذب همزمان CO_2 یا هیدروکربن ها چالش ایجاد می کند.

راهکارها:

- **طراحی جاذب های مولکولی:** استفاده از چارچوب های فلز-آلی (MOFs) با حفره های اندازه گیری شده که تنها مولکول های خاصی را جذب می کنند.
- **پوشش دهی انتخابی:** اصلاح سطح جاذب با لیگاند های اختصاصی (مانند تیول برای جذب مرکاپتان ها).
- **استفاده از میزبان های ماکروسیکلک:** مانند کالیکسارن ها که قادر به تشخیص شکل و اندازه مولکول ها هستند.

۳. مشکل احیای جاذب

چالش:

فرآیند احیای جاذب های اشباع شده (مانند کربن فعال) اغلب انرژی بر و پرهزینه است. روش های رایج مانند احیای حرارتی در دمای $500^{\circ}C - 800^{\circ}C$ ، نه تنها مصرف انرژی بالایی دارند، بلکه باعث تخریب ساختار جاذب و کاهش عمر مفید آن می شوند.

راهکارها:

- **احیای شیمیایی سبز:** استفاده از اکسیدان های دوستدار محیط زیست مانند O_3 یا هیدروژن پراکسید در دمای پایین.
- **احیای الکتروشیمیایی:** اعمال جریان الکتریکی برای اکسیداسیون آلاینده ها روی سطح جاذب بدون نیاز به دمای بالا.
- **بهینه سازی چرخه های احیا:** کاهش دفعات احیا با استفاده از جاذب های با ظرفیت بالاتر و بهبود طراحی راکتورها.

۴. کاهش کارایی در شرایط عملیاتی سخت

چالش:

عملکرد جاذب ها در شرایطی مانند دمای بالا، رطوبت زیاد، یا حضور ترکیبات مزاحم (مانند نمک ها یا ذرات معلق) به شدت کاهش می یابد. برای مثال، رطوبت بالا می تواند رقابت بین مولکول های آب و آلاینده ها برای جذب سطحی ایجاد کند.

راهکارها:

- **پوشش های آب گریز:** اصلاح سطح جاذب با مواد سیلیکونی یا فلئورینه برای کاهش جذب آب.
- **پیش تصفیه جریان ورودی:** استفاده از فیلترهای مکانیکی یا تبادل یونی برای حذف ذرات مزاحم.
- **استفاده از جاذب های پایدار:** مانند ژئولیت های اصلاح شده با یون های فلزی که در برابر دما و رطوبت مقاوم تر هستند.

۵. هزینه بالای تولید و تعمیرات

چالش:

مواد جاذب پیشرفته (مانند MOFs یا نانوکامپوزیت‌ها) اغلب هزینه تولید بالایی دارند. علاوه بر این، تعویض مکرر جاذب‌های فرسوده در سیستم‌های صنعتی، هزینه‌های عملیاتی را افزایش می‌دهد.

راهکارها:

- استفاده از مواد زائد به عنوان جاذب: تبدیل پسماندهای کشاورزی (مانند پوست نارگیل یا باگاس نیشکر) به کربن فعال کم‌هزینه.
- احیای جاذب‌ها در محل: کاهش هزینه‌های حمل و نقل با اجرای فرآیند احیا در همان سایت صنعتی.
- بهینه‌سازی طراحی سیستم: استفاده از راکتورهای بستر سیال (Fluidized Bed) که توزیع یکنواخت جریان و کاهش سایش جاذب را تضمین می‌کنند.

۶. مسائل زیست‌محیطی و ایمنی

چالش:

دفع جاذب‌های مصرف‌شده حاوی آلاینده‌های سمی (مانند فلزات سنگین یا ترکیبات آلی پایدار) می‌تواند خطرات زیست‌محیطی ایجاد کند. همچنین، برخی جاذب‌ها (مانند سیلیکاژل) ممکن است در صورت تنفس، برای سلامت انسان مضر باشند.

راهکارها:

- تولید جاذب‌های زیست‌تخریب‌پذیر: استفاده از مواد طبیعی مانند کیتوسان یا سلولز اصلاح‌شده.
- تثبیت آلاینده‌ها پیش از دفع: به کارگیری روش‌های تثبیت شیمیایی یا ژئولیت‌های بارگذاری‌شده برای کاهش سمیت.
- استانداردهای فرآیندها: رعایت دستورالعمل‌های EPA یا REACH برای مدیریت پسماندهای جاذب.

فرایند جذب سطحی یکی از روش‌های مؤثر برای حذف مرکپتان‌ها (ترکیبات گوگردی آلی با بوی شدید) از آب، گاز طبیعی، و پساب‌های صنعتی است. این فرایند مبتنی بر اتصال مولکول‌های مرکپتان به سطح مواد جاذب جامد است. در زیر مراحل، مکانیسم‌ها، و عوامل مؤثر به طور کامل شرح داده شده است:

۱. مراحل فرایند جذب سطحی

الف) آماده‌سازی جاذب

- انتخاب جاذب: بر اساس نوع مرکپتان (مانند متیل مرکپتان یا اتیل مرکپتان) و شرایط محیطی دما، pH، غلظت انتخاب می‌شود.

○ جاذب‌های رایج:

- کربن فعال: با سطح ویژه بالا $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ و هزینه پایین.
- ژئولیت‌ها: دارای ساختار کانالی منظم برای جداسازی انتخابی.
- اکسیدهای فلزی (مانند CuO ، Fe_2O_3): تشکیل پیوند شیمیایی با گوگرد.
- چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs): ظرفیت جذب بسیار بالا اما هزینه تولید زیاد.

- فعال سازی جاذب: برخی جاذب ها (مانند کربن فعال) نیاز به عملیات شیمیایی یا حرارتی برای افزایش تخلخل و گروه های عاملی دارند.

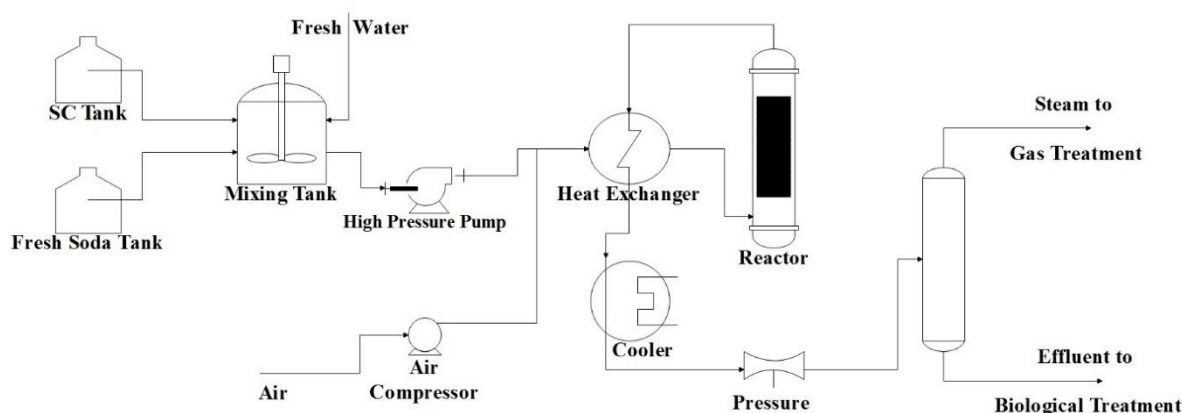
ب) فاز جذب

- تماس جاذب با جریان آلوده: مرکپتان ها به سطح جاذب منتقل می شوند.
- مکانیسم های جذب:
 - (جذب فیزیکی):
 - ناشی از نیروهای واندروالسی یا برهمکنش های الکترواستاتیک.
 - در جاذب هایی مانند کربن فعال غالب است.
 - (جذب شیمیایی):
 - تشکیل پیوند کووالانسی یا یونی بین گروه SH- مرکپتان و سایت های فعال جاذب (مثلاً در اکسیدهای فلزی).
 - برگشتناپذیرتر و نیازمند انرژی بالاتر برای احیا.

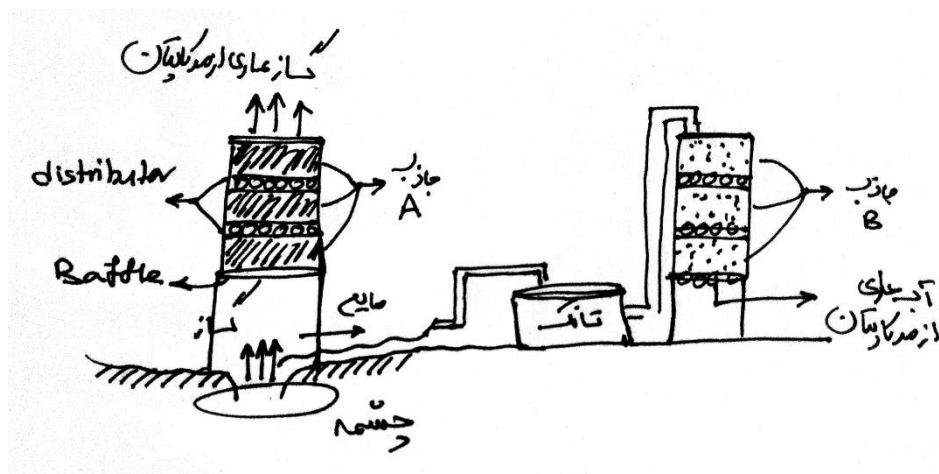
ج) احیای جاذب

احیای جاذب یکی از مراحل کلیدی در فرآیند جذب سطحی است که امکان استفاده مجدد از جاذب اشباع شده را فراهم می کند. این مرحله به دلیل هزینه های بالای جایگزینی جاذب های مصرف شده (به ویژه در مقیاس صنعتی) از اهمیت بالایی برخوردار است. روش های احیای جاذب بر اساس ماهیت جذب (فیزیکی یا شیمیایی)، نوع جاذب، و شرایط عملیاتی انتخاب می شوند. در زیر، مراحل و روش های احیای جاذب به صورت کامل توضیح داده شده است [۷]:

شماتیک این فرایند در شکل زیر ارائه شده است:



همچنین طرح مفهومی به کارگیری این فرایند بر روی چشمه در شکل زیر ترسیم شده است:



۱. احیای حرارتی (Thermal Regeneration)

مکانیسم و مراحل:

احیای حرارتی متداول ترین روش برای جاذب های کربنی (مانند کربن فعال) است و شامل گرم کردن جاذب در دمای بالا برای شکستن پیوندهای بین مرکاپتان ها و سطح جاذب می شود. این فرآیند معمولاً در سه مرحله انجام می گیرد:

۱. خشک کردن: (Drying) دمای 100°C – 150°C برای حذف رطوبت و ترکیبات فرار.
۲. پیرولیز: (Pyrolysis) دمای 300°C – 500°C در محیط بی اکسیژن (معمولاً تحت جریان گاز نیتروژن) برای تجزیه مرکاپتان ها به گازهای CO_2 ، H_2O و SO_2 .
۳. فعال سازی مجدد: (Activation) دمای 700°C – 900°C در حضور بخار آب یا CO_2 برای باز کردن منافذ مسدود شده و بازیابی ساختار متخلخل کربن.

عوامل مؤثر بر کارایی:

- دمای عملیاتی: دمای بالاتر ($> 500^{\circ}\text{C}$) برای تخریب کامل ترکیبات گوگردی ضروری است، اما ممکن است به ساختار کربن آسیب بزند.
 - زمان ماندگاری: معمولاً ۳۰–۶۰ دقیقه برای هر چرخه احیا.
 - نوع جاذب: کربن فعال گرانولی (GAC) نسبت به پودری (PAC) مقاومت حرارتی بالاتری دارد.
- مزایا:
- بازدهی بالا: بازیابی ۸۰–۹۵٪ ظرفیت جذب اولیه.
 - حذف کامل آلاینده: تخریب مرکاپتان ها به جای انتقال به فاز دیگر.

محدودیت ها:

- مصرف انرژی بالا: هزینه برق یا گاز طبیعی برای گرمایش.
- کاهش تدریجی ظرفیت جذب: پس از ۵–۱۰ چرخه احیا، تا ۲۰٪ ظرفیت اولیه کاهش می یابد.

۲. احیای شیمیایی (Chemical Regeneration)

مکانیسم و مراحل:

این روش با استفاده از حلال ها یا مواد شیمیایی اکسیدکننده، مرکاپتان ها را از سطح جاذب جدا می کند. برای جاذب های معدنی (مانند زئولیت یا اکسیدهای فلزی) یا جاذب های آلی (مانند MOFs مناسب است).

روش های رایج:

- شستشو با حلال: استفاده از حلال های قطبی (مانند اتانول یا استون) برای حل کردن مرکاپتان ها.
- اکسیداسیون شیمیایی: افزودن اکسیدان هایی مانند هیدروژن پراکسید (H_2O_2) یا ازن (O_3) برای تجزیه مرکاپتان ها به ترکیبات کم خطر.



عوامل مؤثر بر کارایی:

- نوع حلال/اکسیدان: هیدروژن پراکسید برای جاذب های حساس به دما مناسب تر است.
- غلظت شیمیایی: غلظت ۵-۱۰٪ H_2O_2 برای اکسیداسیون مؤثر.
- pH محیط: اکسیداسیون در pH اسیدی (۳-۴) بازدهی بالاتری دارد.

مزایا:

- کاهش مصرف انرژی: نیاز به دمای بالا ندارد.
- حفظ ساختار جاذب: مناسب برای جاذب های حساس به حرارت مانند MOFs.

محدودیت ها:

- تولید پساب شیمیایی: نیاز به تصفیه ثانویه برای دفع ایمن.
- هزینه مواد شیمیایی: به ویژه برای اکسیدان های قوی مانند ازن.

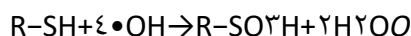
۳. احیای الکتروشیمیایی (Electrochemical Regeneration)

مکانیسم و مراحل:

این روش نوین با اعمال جریان الکتریکی به جاذب های رسانا (مانند نانوکربن یا کامپوزیت های کربن/فلز)، مرکاپتان ها را روی سطح الکتروکاتود اکسید می کند.

فرآیند:

۱. شارژ جاذب در سلول الکتروشیمیایی: جاذب اشباع شده به عنوان آند یا کاتد در یک محلول الکترولیت (مانند Na_2SO_4) قرار می گیرد.
۲. اکسیداسیون مرکاپتان ها: با اعمال ولتاژ (۱-۳ ولت)، رادیکال های هیدروکسیل ($\bullet OH$) تولید شده روی آند، مرکاپتان ها را به سولفونیک اسیدها تجزیه می کنند.



عوامل مؤثر بر کارایی:

- جنس الکتروکاتود: نانوکربن های دوپ شده با نیتروژن (N-doped) پایداری بالاتری دارند.
- چگالی جریان: ۵۰-۱۰۰ mA/cm^2 برای تخریب مؤثر.
- زمان احیا: معمولاً ۲-۴ ساعت برای هر چرخه.

مزایا:

- صرفه جویی در انرژی: مصرف انرژی ۰.۵-۱ کیلووات ساعت بر مترمکعب.
- عدم نیاز به مواد شیمیایی: فرآیند سبز و پایدار.

محدودیت ها:

- هزینه بالای تجهیزات: نیاز به سیستم های کنترل پیشرفته.
- مقیاس پذیری محدود: چالش در صنایع بزرگ.

در روش **احیای حرارتی**، ظرفیت احیای جاذب به طور معمول در سیستم های صنعتی بین ۵۰ تا ۵۰۰ کیلوگرم در ساعت متغیر است. این روش عمدتاً در پالایشگاه ها یا تصفیه خانه های بزرگ شهری استفاده می شود و قابلیت پردازش حجم بالایی از جاذب های اشباع شده مانند کربن فعال را دارد. به عنوان مثال، یک راکتور دوار با ابعاد متوسط می تواند تا ۳۰۰ کیلوگرم جاذب را در هر ساعت احیا کند. با این حال، مصرف انرژی این روش بالا است (حدود ۲ تا ۴ کیلووات ساعت به ازای هر کیلوگرم جاذب) و پس از هر چرخه احیا، ظرفیت جذب جاذب به تدریج کاهش می یابد (۵ تا ۱۰ درصد پس از ۵ چرخه). همچنین، هزینه عملیاتی آن بین ۰٫۵ تا ۱٫۵ دلار به ازای هر کیلوگرم جاذب تخمین زده می شود که این رقم به دلیل نیاز به سوخت یا برق برای گرمایش، قابل توجه است.

در مقابل، **احیای شیمیایی** بیشتر در مقیاس های نیمه صنعتی یا برای جاذب های حساس به دما مانند زئولیت ها و MOF ها کاربرد دارد. در سیستم های بیج (غیر پیوسته)، ظرفیت احیا معمولاً بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ کیلوگرم در هر چرخه است که این مقدار به حجم مخزن و غلظت مواد شیمیایی مورد استفاده بستگی دارد. در سیستم های پیوسته نیز این روش می تواند ۲۰ تا ۲۰۰ کیلوگرم جاذب در ساعت را احیا کند. هر چند هزینه مواد شیمیایی مانند هیدروژن پراکسید یا حلال ها (حدود ۱ تا ۳ لیتر به ازای هر کیلوگرم جاذب) و نیاز به تصفیه پساب های شیمیایی، از محدودیت های اصلی آن محسوب می شوند. هزینه عملیاتی این روش بین ۰٫۸ تا ۲ دلار به ازای هر کیلوگرم جاذب است که آن را برای صنایع شیمیایی با جریان های آلودگی متوسط مقرون به صرفه می کند.

احیای الکتروشیمیایی به عنوان یک فناوری نوظهور، هنوز در مراحل آزمایشگاهی و پایلوت قرار دارد و ظرفیت احیای آن در سیستم های پیشرفته به ۰٫۱ تا ۲ کیلوگرم در ساعت محدود می شود. این روش با استفاده از الکترودهای نانوکربن یا کامپوزیت های فلزی، جاذب های رسانا را احیا می کند و مصرف انرژی نسبتاً پایینی دارد (حدود ۰٫۵ تا ۱ کیلووات ساعت به ازای هر کیلوگرم). با این حال، هزینه بالای الکترودهای پیشرفته (مانند نانوکربن دپ شده با نیتروژن که حدود ۱۰۰ دلار به ازای هر مترمربع قیمت دارد) و نیاز به کنترل دقیق پارامترهای الکتروشیمیایی مانند ولتاژ و جریان، مانع از مقیاس پذیری گسترده آن شده است. هزینه عملیاتی این روش نیز بین ۲ تا ۵ دلار به ازای هر کیلوگرم جاذب است که آن را در حال حاضر به یک گزینه گران تبدیل می کند.

در نهایت، انتخاب روش احیا به مقیاس عملیاتی، نوع جاذب، و بودجه موجود بستگی دارد. روش حرارتی برای صنایع بزرگ با حجم بالای جاذب، روش شیمیایی برای سیستم های نیمه صنعتی با آلاینده های متوسط، و روش الکتروشیمیایی برای پژوهش های پیشرفته یا کاربردهای خاص در مقیاس کوچک مناسب تر هستند. توسعه فناوری های ترکیبی (مانند احیای حرارتی-شیمیایی) ممکن است در آینده ظرفیت و بازدهی این فرآیندها را بهبود بخشد [۸].

۲. عوامل مؤثر بر کارایی فرایند

عامل	مثال	تأثیر بر جذب
سطح ویژه جاذب	کربن فعال > زئولیت	افزایش سطح ویژه → ظرفیت جذب بالاتر
اندازه حفره ها	زئولیت های با حفره ۰٫۵ نانومتر برای متیل مرکاپتان	تطابق با اندازه مولکول مرکاپتان → انتخابگری بهتر
pH محیط	جذب بهینه در pH ۶-۸ برای اکثر جاذب ها	تأثیر بر بار سطحی جاذب و یونیزاسیون مرکاپتان
دما	استفاده از دماهای پایین برای کربن فعال	جذب فیزیکی با افزایش دما کاهش می یابد؛ جذب شیمیایی ممکن است بهبود یابد

مزایا و معایب جاذب های مختلف

معایب	مزایا	جاذب
احیای ضعیف، رقابت با سایر ترکیبات آلی	هزینه کم، دسترسی گسترده، سازگاری با محیط زیست	کربن فعال
هزینه بالا، محدودیت در ظرفیت جذب	انتخابگری بالا، پایداری حرارتی	زئولیت
مصرف انرژی بالا برای احیا	جذب شیمیایی قوی، احیای مؤثر	اکسیدهای فلزی
هزینه بسیار بالا، پایداری کم	ظرفیت جذب بسیار بالا، ساختار قابل تنظیم	MOFs

فرایند جذب سطحی به دلیل سادگی، هزینه نسبتاً پایین، و انعطاف پذیری، یکی از بهترین روش ها برای حذف مرکپتان ها در صنایع ایران است. با این حال، بهبود فناوری های احیا، توسعه جاذب های بومی، و کاهش وابستگی به واردات، کلید افزایش بهره وری این فرایند در شرایط اقتصادی کنونی ایران است [۸].

۴- تحلیل اقتصادی فرآیند حذف مرکپتان با روش جذب سطحی در ایران (بر حسب ریال)

فرآیند جذب سطحی یکی از روش های مؤثر و مقرون به صرفه برای حذف مرکپتان از آب و گاز در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی ایران است. این تحلیل اقتصادی بر اساس شرایط بومی، هزینه های جاری (۱۴۰۳)، و چالش های خاص اقتصادی ایران (مانند تورم و نوسانات نرخ ارز) ارائه شده است.

۱. هزینه های سرمایه گذاری اولیه (CAPEX)

الف) هزینه جاذب ها

- جاذب های کربن فعال: قیمت هر کیلوگرم کربن فعال وارداتی با توجه به نرخ دلار ۷۷۷,۰۰۰ ریال (بر اساس نرخ روز آذر ۱۴۰۳)، حدود ۲,۵۰۰,۰۰۰ تا ۳,۵۰۰,۰۰۰ ریال است. هزینه تولید داخلی این جاذب ۲۰-۳۰٪ ارزان تر است، اما کیفیت پایین تری دارد.
- مولکولارسیو ۱۳X: این جاذب به دلیل عدم تولید داخلی، با قیمت ۵,۰۰۰,۰۰۰ ریال به ازای هر کیلوگرم وارد می شود.
- سیستم جذب: هزینه طراحی و نصب راکتور جذب با ظرفیت ۱۰۰۰ مترمکعب بر ساعت، حدود ۲۰۰-۱۵۰ میلیارد ریال برآورد می شود.

ب) هزینه های جانبی

- تجهیزات احیا: سیستم احیای حرارتی یا الکتروشیمیایی جاذب ها حدود ۷۰-۵۰ میلیارد ریال هزینه دارد.

۲. هزینه های عملیاتی (OPEX)

الف) انرژی و مواد مصرفی

- مصرف انرژی برای احیای جاذب: هر چرخه احیا (به ازای ۱ تن جاذب) حدود ۱۵۰-۱۰۰ کیلووات ساعت انرژی نیاز دارد که با قیمت متوسط ۵,۰۰۰ ریال به ازای هر کیلووات ساعت، هزینه آن ۵۰۰,۰۰۰ تا ۷۵۰,۰۰۰ ریال است.

- هزینه نیروی انسانی: حقوق ماهانه اپراتورها و تکنسین ها برای هر واحد حدود ۴۰۰-۳۰۰ میلیون ریال برآورد می شود.

ب) جایگزینی جاذب

- عمر مفید کربن فعال: ۲-۳ سال (با احیای دوره ای). هزینه سالانه جایگزینی برای یک واحد متوسط ۱۵-۱۰ میلیارد ریال است.

۳. مقایسه اقتصادی با سایر روش ها

مزایا/معایب	هزینه عملیاتی سالانه (میلیارد ریال)	هزینه سرمایه گذاری (میلیارد ریال)	روش
کمپلکس نبودن تجهیزات، سازگاری زیستمحیطی	۵۰-۷۰	۲۰۰-۲۵۰	جذب سطحی
نیاز به کاتالیست وارداتی، تولید دی سولفید	۸۰-۱۰۰	۳۰۰-۴۰۰	فرایند مراکس
هزینه بالای مواد شیمیایی (مانند ازن)	۱۰۰-۱۲۰	۱۵۰-۲۰۰	اکسیداسیون شیمیایی

۴. تاثیر نرخ ارز و تورم بر اقتصاد فرایند

- واردات جاذب: با توجه به سقوط ارزش ریال (نرخ دلار از ۳۲,۰۰۰ ریال در ۱۳۹۴ به ۷۷۷,۰۰۰ ریال در ۱۴۰۳)، هزینه واردات جاذب ها در ۱۰ سال گذشته ۲۴ برابر افزایش یافته است.
- تولید داخلی: سرمایه گذاری در تولید جاذب های بومی (مانند کربن فعال از پسماندهای کشاورزی) می تواند تا ۴۰٪ از هزینه ها بکاهد، اما نیازمند حمایت مالی دولت است.

۵. مزایای اقتصادی و زیستمحیطی

- کاهش جریمه های آلاینده: رعایت استانداردهای زیست محیطی (مانند حد مجاز مرکپتان در گاز شهری) از جریمه های سالانه ۲۰-۳۰ میلیارد ریال جلوگیری می کند.
- صادرات گاز پالایش شده: حذف مرکپتان از گاز طبیعی، ارزش افزوده صادراتی را تا ۱۵-۲۰٪ افزایش می دهد.

۶. چالش های کلیدی

۱. وابستگی به واردات: ۹۰٪ جاذب های پیشرفته (مانند مولکولارسیو) وارداتی هستند.
۲. هزینه بالای احیا: سیستم های احیای الکتروشیمیایی به دلیل قیمت بالای برق در ایران، مقرون به صرفه نیستند.
۳. تحریم ها: محدودیت دسترسی به فناوری های روز دنیا، بهره وری فرایند را کاهش می دهد.

۷. پیشنهادات راهبردی

- توسعه جاذب های هیبریدی: ترکیب کربن فعال با نانوذرات اکسید فلزی مانند (Fe₃O₄) برای افزایش ظرفیت جذب.
- استفاده از پسماندهای کشاورزی: تولید کربن فعال از پوست پسته یا نیشکر با هزینه ۵۰٪ کمتر

- همکاری با پژوهشگاه های داخلی: طراحی رآکتورهای جذب با قابلیت احیای پیوسته و کاهش مصرف انرژی.

فرایند جذب سطحی با وجود هزینه اولیه بالا، به دلیل کمترین هزینه عملیاتی و سازگاری با استانداردهای زیست محیطی، گزینه بهینه برای صنایع ایران است. با این حال، کاهش وابستگی به واردات از طریق توسعه فناوری های بومی و بهره گیری از منابع داخلی، کلید اصلی کاهش هزینه ها در شرایط تحریم و نوسانات ارزی است.

۵- نمودارهای اقتصادی برای یک پروژه فرضی جذب سطحی مرکاپتان از آب

Plant Capacity: ۱,۰۰۰ m³/day of water treatment.

Adsorbent: Activated carbon (common in Iran due to cost-effectiveness).

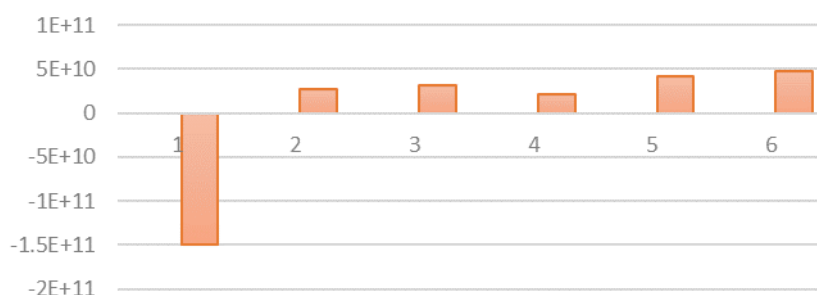
Project Lifetime: ۵ years.

Currency: Iranian Rial (IRR).

Inflation Rate: ۴۰٪ annually (average for Iran).

Year	۰	۱	۲	۳	۴	۵
CAPEX (IRR)						
Adsorption System	۱۲۰,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	-	-	-	-	-
Installation	۳۰,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	-	-	-	-	-
Total CAPEX	۱۵۰,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	-	-	-	-	-
OPEX (IRR)						
Adsorbent Replacement	-	۱۵,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۱۵,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۳۰,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۱۵,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۱۵,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰
Energy Costs	-	۵,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۵,۵۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۶,۰۵۰,۰۰۰,۰۰۰	۶,۶۵۵,۰۰۰,۰۰۰	۷,۳۲۰,۵۰۰,۰۰۰
Labor/Maintenance	-	۱۰,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۱۱,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۱۲,۱۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۱۳,۳۱۰,۰۰۰,۰۰۰	۱۴,۶۴۱,۰۰۰,۰۰۰
Waste Disposal	-	۲,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۲,۲۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۲,۴۲۰,۰۰۰,۰۰۰	۲,۶۶۲,۰۰۰,۰۰۰	۲,۹۲۸,۲۰۰,۰۰۰
Total OPEX	-	۳۲,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۳۳,۷۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۵۰,۵۷۰,۰۰۰,۰۰۰	۳۷,۶۲۷,۰۰۰,۰۰۰	۳۹,۸۸۹,۷۰۰,۰۰۰
Revenue (IRR)						
Treated Water Sales	-	۵۰,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۵۵,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۶۰,۵۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۶۶,۵۵۰,۰۰۰,۰۰۰	۷۳,۲۰۵,۰۰۰,۰۰۰
Penalty Avoidance	-	۱۰,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۱۱,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۱۲,۱۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۱۳,۳۱۰,۰۰۰,۰۰۰	۱۴,۶۴۱,۰۰۰,۰۰۰
Total Revenue	-	۶۰,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۶۶,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۷۲,۶۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۷۹,۸۶۰,۰۰۰,۰۰۰	۸۷,۸۴۶,۰۰۰,۰۰۰
Net Cashflow	(۱۵۰,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰)	۲۸,۰۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۳۲,۳۰۰,۰۰۰,۰۰۰	۲۲,۰۳۰,۰۰۰,۰۰۰	۴۲,۲۳۳,۰۰۰,۰۰۰	۴۷,۹۵۶,۳۰۰,۰۰۰

Cashflow



برآورد هزینه برای جذب مرکاپتان از دی ۳۰۰ لیتر بر ثانیه و غلظت اولیه ۲۰۰ ppm

Flow Rate: ۳۰۰ L/s = ۱۰,۸ million liters/day (MLD) \approx ۶,۸۵ million gallons/day (MGD).

H₂S Load:

$$200 \text{ ppm} = 200 \text{ mg/L} \Rightarrow$$

$$\text{Daily H}_2\text{S} = 300 \times 86400 \times 200 = 5,184 \text{ kg/day.}$$

ظرفیت جذب AC

مطالعات نشان می دهند که ظرفیت ها از ۲۲ تا ۶۹۰ میلی گرم H_2S بر گرم AC متغیر است، بسته به منبع و روش فعال سازی. برای برآوردهای محافظه کارانه، فرض میکنیم ۵۰۰ میلی گرم بر گرم (۰.۵ کیلوگرم H_2S بر کیلوگرم AC)

میزان مصرف زغال فعال

$$5,184 \text{ kg H}_2\text{S/day} \div 0.5 \text{ kg H}_2\text{S/kg AC} = 10,368 \text{ kg AC/day}$$

نیاز سالانه به AC

با فرض جایگزینی مداوم (بدون احیا)، این معادل ۳,۷۸۴,۳۲۰ کیلوگرم در سال است.

تخمین هزینه ها

الف. هزینه کربن فعال

- قیمت بازار برای کربن فعال گرانولی (GAC) بین ۲ تا ۲.۵ دلار در کیلوگرم متغیر است. هزینه سالانه = ۳,۷۸۴,۳۲۰ کیلوگرم \times ۲ دلار/کیلوگرم = ۷.۵۷ میلیون دلار (برآورد پایین). برآورد بالا = ۳,۷۸۴,۳۲۰ کیلوگرم \times ۲.۵ دلار/کیلوگرم = ۱۸.۹۲ میلیون دلار.

ب. مواد شیمیایی اشباع

- مطالعات از KOH یا ZnCl_2 با نسبت ۱:۴ واکنش دهنده به بیومس استفاده می کنند. برای ۳,۷۸۴,۳۲۰ کیلوگرم AC در سال:

$$\text{هزینه شیمیایی} = 946,080 \text{ کیلوگرم/سال} \times 0.5 \text{ دلار/کیلوگرم} = 473 \text{ هزار} - 946 \text{ هزار دلار/سال}$$

ج. هزینه های سرمایه ای

- به روزرسانی فیلترهای موجود با کربن فعال (GAC) شامل هزینه های حداقلی است (مانند تعویض رسانه های شن/آنتراسیت و تنظیم ارتفاع کانال ها). برآورد شده است که هزینه اصلاحات سیستم بین ۵۰ هزار تا ۲۰۰ هزار دلار خواهد بود.

د. صرفه جویی های عملیاتی

GAC وابستگی به PAC و سایر مواد شیمیایی (مانند کلر، لخته سازها) را کاهش می دهد و می تواند ۲۰-۵۰٪ در هزینه های شیمیایی صرفه جویی کند. به طور خلاصه:

Component	Low Estimate	High Estimate
Activated Carbon	\$7.57 million/year	\$18.92 million/year
Impregnation Chemicals	\$473k/year	\$946k/year
Retrofitting (Capital)	\$50.k	\$200.k
Total Annual Cost	\$8.1 million	\$20.1 million

آزمایش ها و دستگاه های آنالیز مورد نیاز ۱. آزمایش های شیمیایی

۱. تحلیل محتوای گوگرد مرکپتان
روش آزمایش ASTM D۳۲۲۷: (تیترومتری پتانسیومتری) استاندارد برای تعیین مقدار گوگرد مرکپتان در سوخت ها و پتروشیمی ها است. این روش غلظت مرکپتان ها (مانند CH_3SH) را در نمونه هایی مانند بنزین، سوخت جت یا گاز طبیعی اندازه گیری می کند.
اهمیت کلیدی: سطوح مرکپتان را در حد ۱۰۰-۳ پی پی ام شناسایی می کند و اطمینان حاصل می کند که با محدودیت های قانونی (به عنوان مثال، محتوای گوگرد کمتر از ۱۰ پی پی ام در سوخت ها) مطابقت دارد.
۲. تحلیل منحنی شکست
هدف: ظرفیت جذب و سینتیک جاذب ها (مانند کربن فعال، زئولیت ها) را با تحلیل زمان لازم برای اشباع بستر جاذب توسط مرکپتان ها تعیین می کند.
روش: شامل قرار دادن جاذب در معرض یک جریان گاز/مایع حاوی مرکپتان و اندازه گیری تغییرات غلظت در طول زمان است.
۳. ویژگی های سطحی جاذب ها
آزمایش ها:
طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR): گروه های عاملی (مانند کربوکسیل، هیدروکسیل) روی جاذب ها را که با مرکپتان ها تعامل دارند، شناسایی می کند.
طیف سنجی فوتوالکترونی پرتو ایکس (XPS): ترکیب شیمیایی سطح و حالات اکسیداسیون مواد جاذب (مانند اکسیدهای فلزی در کربن فعال) را تحلیل می کند.
تحلیل سطح BET: اندازه گیری توزیع اندازه حفره ها و سطح جاذب هایی مانند کربن فعال یا MOFs برای بهینه سازی کارایی جذب
۴. مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی
محاسبات شیمی کوانتومی: برای غربالگری جاذب ها (مانند چارچوب های آلی فلزی، MOFs) با پیش بینی پارامترهای حلالیت و مکانیزم های تعامل (مانند نیروهای وان در ووالس، پیوند هیدروژنی) استفاده می شود.

۲. تجهیزات ضروری

۱. تسترهای گوگرد مرکپتان
مثال ها:
Labtron MST-۱۰۰LS: مقدار گوگرد مرکپتان را از طریق تیترومتری پتانسیومتری (ASTM D۳۲۲۷) با دامنه ۳-۱۰۰ ppm اندازه گیری می کند.



آنالایزر: TP-۶۲۴ دارای تیت্রে گذاری خودکار، اجزای مقاوم در برابر خوردگی، و نظارت دیجیتالی برای کاربردهای صنعتی است.



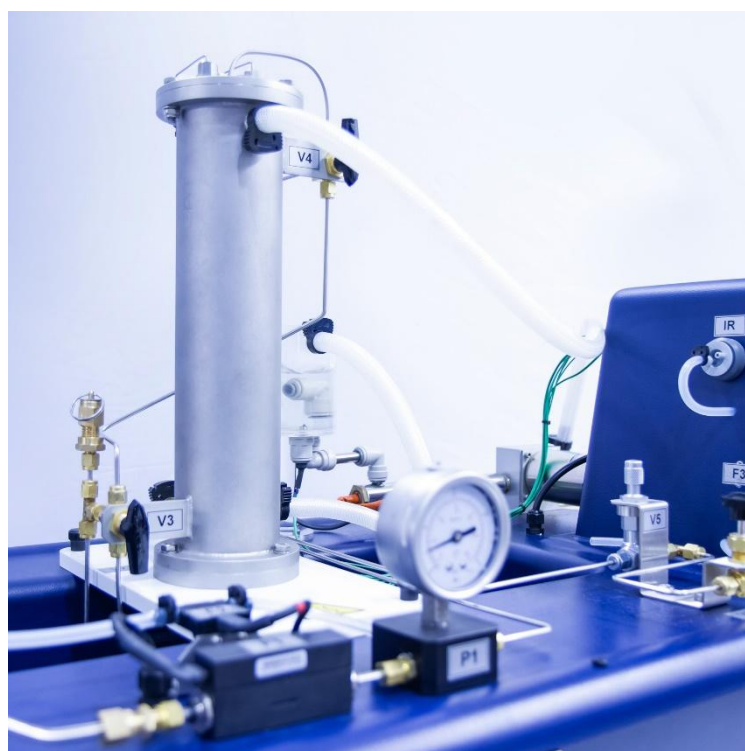
۲. کروماتوگرافی گازی-طیفسنجی جرمی (GC-MS)

نقش: غلظت های مرکپتان در جریان های گازی (مانند گاز طبیعی) را اندازه گیری کرده و کارایی جذب را تأیید می کند. مقدارهای جزئی متیل مرکپتان (CH_3SH) و دی متیل سولفید (CH_3SCH_3) را شناسایی می کند.



۳. ستون‌ها/تخت‌های جذب

طراحی: پر شده با جاذب‌ها (مانند کربن فعال، زئولیت‌ها) برای پردازش مداوم یا دسته‌ای.
نظارت: مجهز به حسگرهایی برای پیگیری منحنی‌های شکست و اشباع بستر



۴. تشخیص‌دهنده‌های گاز مرکاپتان

عملکرد: ایمنی محل کار را با تشخیص بخارات سمی مرکاپتان (مثلاً CH_3SH در غلظت‌های پایین) آستانه بوی ۱ (ppb) نظارت می‌کند.



۵. آنالیزهای سطحی

آنالیزورهای BET: ارزیابی تخلخل و سطح مخصوص جاذب (به عنوان مثال، ساختار میکروپورس کربن فعال)
SEM/TEM: مورفولوژی جاذب و ساختار منافذ را تجسم می بخشد



۳. ابزارهای پشتیبانی

آنالیزورهای ترموگراویمتریک (TGA): کارایی احیای جاذب را با اندازه گیری کاهش وزن در طول دسرپشن حرارتی ارزیابی کنید.

نرم افزار محاسباتی: مدل های COSMO-RS تعاملات حلال-جاذب را برای بهینه سازی طراحی مواد پیش بینی می کنند.



۵- بحث و نتیجه گیری

نتایج این بررسی نشان می دهد که مرکپتان ها به عنوان آلاینده های خطرناک، تهدید جدی برای محیط زیست، صنایع و سلامت انسان محسوب می شوند. حضور این ترکیبات حتی در غلظت های پایین، می تواند کیفیت آب را به شدت تحت تأثیر قرار داده، به تجهیزات صنعتی آسیب برساند و مخاطرات تنفسی ایجاد کند. چشمه های آب گرم دهلران، با وجود جاذبه گردشگری و خواص درمانی، به دلیل غلظت بالای مرکپتان ها، چالش های متعددی را برای ساکنان محلی و زیرساخت های شهری ایجاد کرده اند.

این پژوهش با بررسی روش های مختلف حذف مرکپتان ها از آب، به این نتیجه رسید که استفاده از کربن فعال به عنوان یک روش مقرون به صرفه و کارآمد، می تواند تا ۹۰ درصد از مرکپتان های موجود در آب چشمه های دهلران را حذف کند. با این حال، برای دستیابی به نتایج بهتر و پایدارتر، توجه به نکات زیر ضروری است:

بهینه سازی فرآیند جذب کربن فعال: پارامترهایی مانند اندازه ذرات کربن فعال، زمان تماس، pH و دمای آب باید به دقت تنظیم شوند تا حداکثر راندمان جذب حاصل شود.

بررسی روش های احیای کربن فعال: به منظور کاهش هزینه های عملیاتی و حفظ محیط زیست، روش های مختلف احیای کربن فعال مصرف شده، مانند احیای حرارتی، شیمیایی و زیستی، باید مورد بررسی قرار گیرند.

استفاده از جاذب های پیشرفته: با توجه به محدودیت های کربن فعال در شرایط خاص، استفاده از جاذب های پیشرفته مانند زئولیت های اصلاح شده، نانومواد و مواد هیبریدی، می تواند به بهبود عملکرد سیستم حذف مرکپتان ها کمک کند.

ترکیب روش های مختلف: ترکیب روش های جذب با سایر روش های تصفیه، مانند اکسیداسیون پیشرفته، بیوفیلتراسیون و جداسازی غشایی، می تواند به افزایش کارایی و پایداری سیستم تصفیه کمک کند.

توجه به شرایط محیطی: در مناطق گرمسیر مانند دهلران، دمای بالای محیط می تواند عملکرد سیستم های جذب فیزیکی را مختل کند. بنابراین، استفاده از راهکارهایی مانند خنک سازی جریان ورودی، انتخاب جاذب های مقاوم به دما و بهینه سازی شرایط عملیاتی ضروری است. علاوه بر این، به منظور کاهش اثرات منفی مرکاپتان ها بر سلامت انسان، اقدامات زیر توصیه می شود:

اطلاع رسانی عمومی: آموزش و اطلاع رسانی به ساکنان محلی در مورد خطرات ناشی از مرکاپتان ها و راه های پیشگیری از مواجهه با این ترکیبات.

استفاده از تجهیزات حفاظت فردی: استفاده از ماسک های تنفسی مناسب در هنگام حضور در مناطق با غلظت بالای مرکاپتان ها.

کنترل و پایش کیفیت هوا: انجام پایش های دوره ای کیفیت هوا در مناطق مسکونی و صنعتی به منظور شناسایی و کنترل منابع انتشار مرکاپتان ها.

در نهایت، این تحقیق نشان داد که حذف مرکاپتان ها از آب و هوا یک چالش پیچیده است که نیازمند رویکردی جامع و چندوجهی است. با استفاده از روش های نوین تصفیه، توجه به شرایط محیطی و انجام اقدامات پیشگیرانه، می توان به طور مؤثری از اثرات منفی این آلاینده ها بر محیط زیست، صنایع و سلامت انسان کاست. پیشنهاد می گردد در پژوهش های آتی، ژئولیت های اصلاح شده با یون های فلزی و سیستم های خنک کننده جریان ورودی نیز مورد بررسی قرار گیرند تا کارایی فرآیند جذب مرکاپتان بهبود یابد.

منابع

- [۱] S. Bashkova, A. Bagreev, and T. J. Bandosz, "Adsorption of Methyl Mercaptan on Activated Carbons," *Environ. Sci. Technol.*, vol. ۳۶, no. ۱۲, pp. ۲۷۷۷-۲۷۸۲, Jun. ۲۰۰۲, doi: ۱۰.۱۰۲۱/es۰۱۱۴۱۶v.
- [۲] Q. Li, F. Li, Y. Yang, H. Yan, and C. Yu, "Adsorption mechanism of adsorbents for mercaptan foul-smelling substances: A review," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. ۲۱۰, pp. ۲۰۲-۲۱۱, Oct. ۲۰۲۴, doi: ۱۰.۱۰۱۶/j.cherd.۲۰۲۴.۰۸.۰۳۷.
- [۳] E. Pino-Cortés, S. Montalvo, C. Huiliñir, F. Cubillos, and J. Gacitúa, "Characteristics and Treatment of Wastewater from the Mercaptan Oxidation Process: A Comprehensive Review," *Processes*, vol. ۸, no. ۴, p. ۴۲۵, Apr. ۲۰۲۰, doi: ۱۰.۳۳۹۰/pr۸۰۴۰۴۲۵.
- [۴] A. Bagreev, S. Bashkova, and T. J. Bandosz, "Dual Role of Water in the Process of Methyl Mercaptan Adsorption on Activated Carbons," *Langmuir*, vol. ۱۸, no. ۲۲, pp. ۸۵۵۳-۸۵۵۹, Oct. ۲۰۰۲, doi: ۱۰.۱۰۲۱/la۰۲۰۵۸۳۱.
- [۵] A. De Farias Soares, E. Delloso Penteado, A. A. Ramalho Diniz, and A. Komesu, "Influence of operational parameters in sour water stripping process in effluents treatment," *J. Water Process Eng.*, vol. ۴۱, p. ۱۰۲۰۱۲, Jun. ۲۰۲۱, doi: ۱۰.۱۰۱۶/j.jwpe.۲۰۲۱.۱۰۲۰۱۲.
- [۶] G. Martinez-Zuniga *et al.*, "Methyl Mercaptan Removal from Methane Using Metal-Oxides and Aluminosilicate Materials," *Catalysts*, vol. ۱۴, no. ۱۲, p. ۹۰۷, Dec. ۲۰۲۴, doi: ۱۰.۳۳۹۰/catal۱۴۱۲۰۹۰۷.

- [۷] M. G. Conti-Ramsden, H. M. A. Asghar, S. N. Hussain, E. P. L. Roberts, and N. W. Brown, "Removal of mercaptans from a gas stream using continuous adsorption-regeneration," *Water Sci. Technol.*, vol. ۶۶, no. ۹, pp. ۱۸۴۹–۱۸۵۵, Nov. ۲۰۱۲, doi: ۱۰,۲۱۶۶/wst.۲۰۱۲,۳۸۳.
- [۸] G. Li *et al.*, "Review on advances in adsorption material for mercaptan removal from gasoline oil," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. ۱۳۹, pp. ۳۶–۵۵, Nov. ۲۰۲۴, doi: ۱۰,۱۰۱۶/j.jiec.۲۰۲۴,۰۵,۰۰۸.
- [۹] D. J. Kim and J. E. Yie, "Role of copper chloride on the surface of activated carbon in adsorption of methyl mercaptan," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. ۲۸۳, no. ۲, pp. ۳۱۱–۳۱۵, Mar. ۲۰۰۵, doi: ۱۰,۱۰۱۶/j.jcis.۲۰۰۴,۰۹,۰۳۵.