



Removal of Oil (Petroleum Material) from the Waste Water of Recycling unit of Tabriz Refinery by Modified Coke Instead of Activated Carbon

Mahdi Alipouri Parviziyan*, Hasan aghdasinia

Faculty of Chemistry and Petroleum Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran

ruby.shainy72@gmail.com

DOI: 10.22078/pr.2024.5287.3344

Received: October 29, 2023

Accepted: December 10, 2024

Introduction

Pollution of water resources with petroleum compounds is one of the most important environmental problems that has destructive effects on the environment and human health [1, 2]. These contaminations usually result from industrial activities such as refineries and oil extraction. Therefore, the treatment of oily wastewater and the removal of organic and hydrocarbon compounds present in them has become a major challenge [3]. In this regard, the use of adsorbents to remove these pollutants is recognized as an effective method. Activated carbon is one of the common adsorbents used in the treatment of oily wastewater, but due to the high cost of its production and supply, extensive research is being conducted to find cheaper and more efficient alternatives [4]. In this study, the use of modified coke is investigated as a cost-effective and efficient substitute for activated carbon to remove petroleum pollutants from refinery effluents [5].

Materials and Methods

In this study, waste coke from the olefin unit of Morvarid Petrochemical was modified using the hydroxylamine (KOH) method. After the modification process, the physical and chemical properties of the adsorbent were evaluated using various techniques including Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area analysis, and Scanning Electron Microscopy (SEM).

To assess the efficiency of the modified adsorbent in removing petroleum compounds from refinery wastewater, adsorption experiments were conducted at the laboratory scale. In these experiments, the effects of variables such as pollutant concentration, adsorbent dosage, and contact time on the removal efficiency were investigated.

For data analysis, Design Expert software was used to optimize the experimental conditions and determine the optimal parameters. Additionally, kinetic and isotherm adsorption models were analyzed to study the adsorption behavior and its conformity with various kinetic and isotherm models.

Results

The experimental results showed that using 1 gram per liter of the modified coke for 2 hours was able to remove 85.30% of the petroleum compounds present in the refinery wastewater. Additionally, the adsorption process reached equilibrium within 60 minutes, with approximately 80% of the petroleum compounds adsorbed within the first 30 minutes.

Kinetic model analysis indicated that the adsorption process follows the pseudo-second-order kinetic model ($R^2 = 0.8257$), suggesting the predominance of a physical adsorption mechanism. The adsorption isotherm models demonstrated that the Freundlich model better fits the experimental data, which can be attributed to the heterogeneous surface of the adsorbent and the variety of adsorption sites on its surface.

In the Freundlich model, an n value greater than one indicates that the adsorption process is a favorable physical process in which the adsorbent effectively interacts with the petroleum compounds. The results also revealed negative changes in Gibbs free energy and enthalpy, indicating that the adsorption process occurs spontaneously and exothermically at low temperatures, accompanied by a decrease in free energy.

Reference

1. Fox, C. H., O'hara, P. D., Bertazzon, S., Morgan, K., Underwood, F. E., & Paquet, P. C. (2016). A preliminary spatial assessment of risk: Marine birds and chronic oil pollution on Canada's Pacific coast. *Science of the Total Environment*, 573, 799-809. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.145.
2. Lee, M., & Jung, J. Y. (2015). Pollution risk assessment of oil spill accidents in Garorim Bay of Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 100(1), 297-303. doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.08.037.
3. Ajmal, M., Rao, R. A., Ahmad, R., Ahmad, J., & Rao, L. A. (2001). Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 87(1-3), 127-137. doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00234-5.
4. Chan, Y. J., Chong, M. F., Law, C. L., & Hassell, D. G. (2009). A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical engineering journal*, 155(1-2), 1-18. doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.041.
5. Li, Z., Chen, G., Ma, H., Huang, F., Xu, H., Zhang, L., Yuan, X., Zhang, X., Chen, S. and Zhou, P., 2023. Research on the hydrothermal regeneration of powdered activated coke in wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), p.109120. doi.org/10.1016/j.jece.2022.109120.

حذف روغن (مواد نفتی) از پساب واحد بازیافت پالایشگاه تبریز به وسیله کک اصلاح شده به عنوان جایگزین کربن فعال

مهدی علی پوری پرویزیان* و حسن اقدسی نیا

گروه مهندسی دانشکده شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۲۰

چکیده

آلودگی آب با ترکیبات نفتی یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست محیطی است و اثرات نامطلوبی بر محیط زیست و سلامت انسان دارد؛ بنابراین تصفیه پساب‌های حاوی مواد نفتی با روش‌های بهینه و اقتصادی ضروری می‌باشد. هدف تحقیق حاضر بهینه‌سازی تصفیه پساب حاوی مواد نفتی و روغن، توسط کک اصلاح شده به عنوان جاذب مقرون به صرفه و جایگزین کربن فعال برای حذف آلودگی‌های نفتی است. در این پژوهش پس از فعال‌سازی کک اصلاح شده با روش KOH (پتاسیم هیدروکسید) و انجام آزمون‌های شناسایی همچون BET، XRD، FTIR و SEM بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر جذب، با روش طراحی آزمایش و توسط نرم‌افزار Design Expert انجام گرفت. اثر پارامترهای زمان، غلظت آلاینده و مقدار جاذب بررسی گردید. مقدار بهینه پارامترهای دوز جاذب برابر با ۱ g/L، طی مدت ۱ h و غلظت آلاینده برابر با ۵۷ ppm به دست آمد. بررسی مدل‌های سینتیکی و ایزوترم‌های تعادلی نشان داد که سینتیک جذب از مدل شبه درجه دوم ($R^2 = 0.8257$) و ایزوترم‌های جذب از مدل فرندلیچ پیروی می‌کند. نتایج حاصل نشان می‌دهد که با استفاده از ۱ g/L از این جاذب طی مدت ۲ h می‌توان ۸۵/۳۰٪ روغن (مواد نفتی) از پساب پالایشگاه را حذف کرد. همچنین، منفی بودن تغییر انرژی آزاد گیبس و تغییرات آنتالپی نشان دهنده خود به خودی و گرمازا بودن واکنش است. بنابراین کک اصلاح شده به عنوان جاذبی کم‌هزینه و سازگار با محیط زیست، برای حذف آلودگی‌های نفتی از محلول آبی، توانایی مطلوبی می‌تواند داشته باشد.

کلمات کلیدی: پساب نفتی، کربن فعال، کک اصلاح شده، هیدروکربن‌ها، جذب سطحی.

مقدمه

مصرف آب‌های آلوده به مشتقات نفتی، تهدیدی جدی برای سلامت محیط زیست، انسان‌ها و سایر موجودات زنده به حساب می‌آید [۳ و ۴]. براساس مطالعات انجام گرفته، سالانه دو میلیون تن پساب نفتی در پالایشگاه‌های نفت کشورهای خاورمیانه و اتحادیه اروپا تولید می‌شود، که دورریز آن مشکلات زیست محیطی را به وجود می‌آورد. همچنین در این نوع پساب‌ها، تصفیه باید به صورتی انجام گیرد.

آب بعد از هوا مهم‌ترین ماده مورد نیاز موجودات زنده است. آب از منابع مهم محیط زیست است و زندگی و سلامت همه موجودات زنده اعم از انسان‌ها، گیاهان و جانوران به وجود آن بستگی دارد [۱ و ۲].

کربن فعال، سانتریفیوژ کردن، جداسازی گرانشی، جداسازی اولتراسونیک^۱، انعقاد و تصفیه بیولوژیکی به صورت گسترده به عنوان تکنولوژی جداسازی آلاینده‌های نفتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۴]. یکی از روش‌هایی که برای تصفیه فیزیکی پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد، جذب سطحی است که این روش برای حذف هیدروکربن‌های دارای وزن مولکولی بالا و نقطه جوش بالا که دارای حلالیت کمی هستند، کارایی بیشتری دارد [۱۵ و ۱۶]. اگر جاذب مورد استفاده ارزان و به سهولت در دسترس باشد، فرآیند جذب سطحی روشی مناسب برای حذف هیدروکربن‌های نفتی (روغن) خواهد بود [۱۷ و ۱۸]. در این فرآیند ساخت جاذب‌هایی با ظرفیت جذب بالا و مواد مناسب برای جداسازی سریع و آسان آلاینده‌ها مورد نیاز است. از طرفی، نانوذرات نیز در این زمینه کاربردهای فراوانی دارند. ویژگی‌های منحصر به فرد ذرات نانو باعث شده است که پتانسیل بالایی در جذب آلاینده‌ها از محیط‌های آلوده داشته باشند.

استفاده از کک اصلاح شده به عنوان جاذب، یکی از مؤثرترین روش‌ها برای پاکسازی به صورت پودری و برای کنترل بوی ناشی از نفت در آب می‌باشد که علاوه بر طبیعی بودن، قابل دسترس بودن و سازگار بودن با محیط، می‌توان به ارزانی قیمت و فراوانی آنها و عدم نیاز به هزینه‌ی بالای احیا اشاره کرد [۱۹]. در پژوهشی با استفاده از کربن فعال با هدف کاهش آلودگی آب، نمونه‌های آب جمع‌آوری شده از چاه‌های خشک شده موجود در جزیره ایگل، بندر هارکورت و نیجریه، نمونه‌های آب تیمار شده به مدت ۷ روز به حالت تعادل درآمدند و پس از آن محتوای کل هیدروکربن^۲ نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و ایزوترم‌های جذب برای دو شکل از کربن فعال شده، یعنی کربن فعال شده گرانولی و پودری به دست آمد. نتایج آنالیز تشخیص هیدروکربن‌های نفتی نشان دادند که کربن فعال یک جاذب عالی

که آب تصفیه شده به چرخه آب‌های مورد استفاده بازگردد تا علاوه بر صرفه‌جویی در استفاده از آب، از آلودگی محیط زیست نیز جلوگیری به عمل آید [۵ و ۶]. نفت خام از مواد هیدروکربنی متنوعی تشکیل شده است (هیدروکربن‌های نفتی، به ویژه آلیفاتیک‌های دارای ۴۰-۱۰ اتم کربن، سیکلوآلکان‌ها و ترکیبات آروماتیک شامل مونوآروماتیک‌ها و آروماتیک‌های چند حلقه‌ای) که شامل طیف وسیعی از آلاینده‌هایی با غلظت‌های مختلف است و عموماً سلامتی انسان را به خطر می‌اندازند و اثرات سرطان‌زایی ترکیبات هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک و اثرات ترکیبات بنزن روی خون اثبات شده است [۷]. این نوع پساب‌ها به دلیل داشتن مقادیر زیادی ترکیبات چندحلقه‌ای و نقطه جوش بالا، حلالیت نسبتاً کمی در آب دارند و تمایل زیاد به جذب ذرات معلق و رسوبات دارند. این مواد با توجه به دارا بودن حلالیت زیاد در بافت چربی، می‌توانند از طریق تنفس و گوارش وارد بدن شده و در بافت چربی بدن متراکم شوند [۸]. یکی دیگر از مشکلاتی که امروزه در تصفیه فاضلاب‌های صنعت نفت گاز با آن مواجه هستیم، روغن موجود در آب است که جداسازی این دو فاز از یکدیگر باعث بازگشت به چرخه تولید در فرآیند می‌گردد [۹ و ۱۰]. از مهم‌ترین و معروف‌ترین جاذب‌های به کار رفته، کربن فعال می‌باشد که به صورت پودری در سال ۱۹۲۰ در شیکاگو برای کنترل بوی ناشی از کلروفل در آب استفاده گردید [۱۱ و ۱۲]. علی‌رغم اینکه کربن فعال جاذب مناسبی برای حذف آلاینده‌ها در صنعت نفت می‌باشد، اما هزینه بالای تهیه کربن فعال سبب شده است استفاده از این جاذب با حساسیت فراوان مورد بررسی قرار گیرد. همچنین از دلایل توجه بیشتر به استفاده از جاذب‌های طبیعی، می‌توان به ارزانی قیمت و فراوانی آنها در طبیعت و عدم نیاز به هزینه بالای احیا اشاره کرد [۱۳]. امروزه روش‌های حذف آلاینده‌های نفتی مانند اکسیداسیون شیمیایی، فرآیندهای غشایی،

1. Ultrasonic Separation

2. Total Petroleum Hydrocarbon (TPH)

برای آلودگی نفتی است. غلظت آلاینده از غلظت اولیه $9304/70 \text{ mg/L}$ به میانگین غلظت نهایی $361/00$ و $12/37 \text{ mg/L}$ کاهش یافت، یعنی به ترتیب 96% و $99/9\%$ که ناشی از همان مقدار کاربرد کربن فعال شده گرانولی و پودری بود. نتایج این مطالعه نشان داد که روش پودری در احیای آب زیرزمینی آلوده به نفت مؤثر بوده و بنابراین استفاده از آن را توصیه کردند [۲۰]. در تحقیقی دیگر به بررسی حذف مواد غذایی امولسیون و روغن‌های معدنی از فاضلاب با استفاده از سورفکتانت اصلاح شده: تست‌های جذب در سیستم جذب گروهی برای حذف روغن معدنی استاندارد^۱ و روغن کانولا از آب انجام شد. مطالعه ایزوترم نشان داد که جذب روغن امولسیون بر روی BMBS^2 می‌تواند با مدل لانگمویر بیشتر از مدل فروندلیچ مطابقت داشته باشد. در پایان به این نتیجه رسیدند که تست‌های واجذب محلول در آب نشان می‌دهند که نفت به شدت با جاذب پیوند خورده است و میزان واجذب در 24 h تنها حدود 1 تا 2% است [۲۱]. در تحقیقی با عنوان فرآیند غشایی نانومتخلخل برای تصفیه فاضلاب نفتی، با استفاده از روش طراحی آزمایش، پنج پارامتر پارامتر، شامل اختلاف فشار دوطرف غشا^۳، غلظت نمک، سرعت جریان متقاطع^۴، pH و دمای خوراک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که که غشا نانومتخلخل برای تصفیه آب در پالایشگاه نفت مؤثر است؛ به طوری که کل مواد جامد معلق مواد روغنی، کل مواد جامد محلول، محتوای روغن و گریس و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و بیوشیمیایی به ترتیب به میزان 100 ، $44/4$ ، $99/9$ ، $80/3$ و $76/9\%$ افزایش می‌یابد [۵]. در مطالعه‌ای دیگر آسیب سمی حاد توسط هفت نوع نفت خام از تاباسکو، مکزیک در دافنی مگنا^۵ پس از 48 h مشخص شد. مقایسه‌ها براساس پاسخ‌های دافنی مگنا از کاربرد کسر محلول در آب و قرار گرفتن در معرض کل نمونه‌های نفت خام جذب‌شده بر روی خاک رس بیشتر سمی از روی محلول بود. نتایج نشان داد که

در اکثر موارد، پیش‌بینی غلظت‌های ایمن براساس مقادیر LC50 غیرممکن است، زیرا نمونه‌هایی با سمیت حاد پایین‌تر تأثیر بیشتری بر تولید مثل و بقای دافنی مگنا زمانی که در معرض مزمن قرار گرفتند، داشتند [۲۲]. در تحقیقی دیگر به تصفیه پساب‌های روغنی با استفاده از باکتری‌های تولید کننده آنزیم لیپاز پرداخته شد. محققان به این نتیجه رسیدند که باکتری‌های تولیدکننده آنزیم لیپاز در غلظت‌های روغن کمتر از 4 g/L می‌توانند به خوبی چربی و روغن را از فاضلاب‌های روغنی حذف کنند. [۲۳ و ۲۴]. محققان در مطالعه‌ای دیگر به تصفیه پساب‌های نفتی با روش انعقاد الکتریکی پرداختند و به این نتیجه رسیدند که فرآیند انعقاد الکتریکی می‌تواند به عنوان یک روش مناسب برای تصفیه پساب‌های نفتی مورد استفاده قرار گیرد [۲۵ و ۲۶]. در پژوهشی دیگر، میزان جذب هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک (PAH) توسط خاک بنتونیت، پودر تالک و رس به عنوان جاذب‌های طبیعی و ارزان قیمت با استفاده از دستگاه HPLC بررسی و سپس با توجه به نتایج حاصله و بهره‌گیری از ایزوترم‌های جذب فروندلیچ و لانگمویر، ضریب جذب و نیز حداکثر میزان جذب PAH‌ها در جاذب‌ها تعیین شد [۲۷ و ۲۸]. تحقیق دیگری با استفاده از کربن فعال با هدف تصفیه آب‌های زیرزمینی صورت پذیرفت و نتایج مطالعه نشان داد که استفاده از کربن فعال در تصفیه آب‌های زیرزمینی آلوده به نفت و هیدروکربن مؤثر است [۲۹]. بیوچار چوب اکالیپتوس (اصلاح شیمیایی توسط اسید/قلیا، بارگذاری آنزیم یا اشباع فلز) برای حذف فنل‌ها از فاضلاب پالایشگاه نفت به عنوان جایگزین کارآمد برای کربن فعال تجاری استفاده شد و نتایج نشان داد که این روش یک استراتژی کارآمد و ساده برای حذف فنل از پساب پالایشگاه می‌باشد [۳۰ و ۳۱].

1. Standard Mineral Oil (SMO)

2. Surfactant Modified Barley Straw

3. Trans-Membrane Pressure (TMP)

4. Cross Flow Velocity (CFV)

5. Daphnia Magna

پالایشگاه تبریز) از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۳۸۰ استفاده شد.

نحوه فعال سازی کک

به منظور تولید کک فعال سازی شده از کک دورریز، ابتدا با مش ۴۰۰ معادل $38 \mu m$ به مقدار ۵ g از کک خام را الک کرده و با ۱۵ g پتاسیم هیدروکسید صنعتی در یک هاون ریخته و به حالت پودری یکنواخت تبدیل کرده و در ظرف استیل داخل کوره قرار داده می شود تا به دمای $200^\circ C$ برسد. سپس کپسول نیتروژن را آرام آرام باز کرده تا داخل کوره عاری از اکسیژن شود و کوره آرام آرام به دمای $825^\circ C$ برسد و بعد از تثبیت شدن دمای کوره، $1/5 h$ زمان ماند داده تا فعال سازی تکمیل گردد و بعد کوره را در حالت خاموش قرار می دهیم. در مرحله خنک سازی وقتی دمای کوره به $200^\circ C$ رسید، نیتروژن را قطع کرده تا به حالت طبیعی به دمای محیط برسد. بعد از $24 h$ زمان ماند، مرحله اسیدشویی را انجام داده به طوری که در یک بشر ۵۰۰ mL با هیدروکلریک اسید طی چندین مرحله pH به ۷ برسد. در نهایت بعد از مرحله خشک سازی به عنوان جاذب برای هیدروکربن (روغن ها) مورد استفاده قرار می گیرد.

بهینه سازی

به منظور بهینه سازی فرآیند، از نرم افزار Design Expert Ver.7 از طرح باکس بنکن^۱ شامل ۱۷ آزمایش و روش سطح پاسخ استفاده شد و پارامترهای مستقل شامل COD پساب، دوز جاذب، زمان جذب و COD پس از تصفیه در نظر گرفته شد. با انجام آزمایش های مقدماتی، دامنه پارامترها به دست آمد. سه سطح آزمایشی و محدوده پارامترهای جذب و میزان آلاینده جذب شده در **جدول ۱** ارائه شده است. با توجه به نتایج، مدل سازی انجام شد و نقاط بهینه فرآیند به دست آمد.

مطالعه در زمینه بازیابی جیوه با استفاده از کک فعال پودری نشان می دهد که کک فعال پودری می تواند به میزان زیادی جیوه را بازیابی کند و از آلودگی های ثانویه جلوگیری کند [۳۲]. با توجه به نتایج موفقیت آمیزی که سایر محققان از تصفیه فاضلاب نفتی به دست آورده اند، به نظر می رسد کک اصلاح شده به عنوان جاذب، علاوه بر مزایای فنی، از لحاظ اقتصادی نیز بسیار به صرفه می باشد. این پژوهش با استفاده از کک پیرولیزی اصلاح شده پتروشیمی مروراید نتایج رضایت بخشی در حذف روغن (مواد نفتی) از پساب واحد بازیافت پالایشگاه تبریز به دست آورده است. هدف از انجام مطالعه حاضر بررسی امکان تصفیه و بهینه سازی فرآیند جذب سطحی آلاینده های نفتی توسط جاذب کک اصلاح شده، مطالعه تأثیر هر یک از پارامترهای دوز جاذب، زمان و غلظت آلاینده بر کارایی حذف و همچنین مطالعه سنتیک فرآیند جذب سطحی و ایزوترم های تعادلی است. براساس این نتایج می توان در مرحله بعد سامانه های پیوسته حذف آلاینده های نفتی را با استفاده از این جاذب، طراحی و اجرا نمود.

مواد و روش ها

مواد و تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از کک پیرولیزی خام (تهیه شده از واحد اولفین پتروشیمی مروراید)، الک مش ۴۰۰، آون (ایران، فن آزما گستر، BM 55 E)، کوره تیوبی (ایران، GEMO)، ترازوی دیجیتالی (آلمان، Kern، PFB) با دقت اندازه گیری $0.001 g$ ، pH متر (ایران، ZAGCHEM)، همزن مغناطیسی حرارتی (ایران، پارس آزما، ST08-D)، دستگاه سانتریفیوژ، وسایل شیشه ای در حجم های متفاوت شامل بشر، بالن ژوژه، پیپت مدرج، اسپاتول، قیف شیشه ای، سمپلر (JAPAN، MSSGG 2)، کاغذ صافی، هاون برنجی (ایران، cm 8/5)، ویسکومتر، بالن (ایران)، SHAKER (D 554)، ایران، شرکت فناوران سهندآذر). در این تحقیق برای محاسبه غلظت ماده آلاینده (پساب حوضچه TT4،

1. Box-Behnken Designs (BBD)

جدول ۱ مقادیر سطوح اختصاص داده شده برای فاکتورهای طرح باکس - بنکن

سطوح			متغیرهای واقعی (کدگذاری نشده)
۱+	۰	۱-	
۳	۲	۱	X_1 ، میزان جاذب (g)
۳	۲	۱	X_2 ، زمان (h)
۵۷	۶۸	۱۶۸	X_3 ، غلظت آلاینده (ppm)

آنها جلوگیری می‌کنند [۲۵]. مدل شبه درجه اول نشان‌دهنده ظرفیت جاذب است که به صورت رابطه (۲) بیان می‌شود:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

که در آن q_e میلی گرم جاذب شده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادل (g/g) و k_1 (min⁻¹) ثابت سرعت مدل شبه درجه اول می‌باشد. مدل سنتیک شبه درجه دوم بسیاری از مکانیسم‌های جاذب سطحی بر روی جاذب‌های مختلف را توضیح می‌دهد. معادله (۳) فرم خطی رایج آن است.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

نمودار خطی t/q_t بر حسب t مبین تبعیت از مدل سینتیکی درجه دوم می‌باشد. k_2 ثابت سرعت مدل سینتیکی درجه دوم (g/g.min) است که از عرض از مبدأ خط مزبور به دست می‌آید.

به منظور بررسی ایزوترم‌ها، سه مدل ایزوترم لانگمویر، فرنرلیچ و تمکین مورد مطالعه قرار گرفت [۲۷]. از پیشنهادات این مدل این است که جاذب روی یک سطح همگن با جاذب تک لایه بدون فعل و انفعال بین مولکول‌های جاذب شده انجام شود. هر جایگاه اتصال تنها یک مولکول می‌پذیرد و تمامی جایگاه‌ها از سطح انرژی یکسانی برخوردار می‌باشند:

$$q_e = \frac{q_m k_L c_e}{1 + k_L c_e} \quad (4)$$

غلظت تعادلی یون فلزی روی سطح جاذب و c_e غلظت تعادلی یون فلز در محلول است. q_m ظرفیت جاذب تک لایه برای جاذب و k_L ثابت لانگمویر می‌باشد که برای تخمین آنتالپی جاذب به کار می‌رود.

میزان آلاینده حذف شده بر حسب درصد به عنوان پاسخ طراحی آزمایش می‌باشد. مدل معادله درجه دو برای پیش‌بینی میزان جاذب را می‌توان براساس معادله زیر بیان کرد:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1)$$

که در آن Y پاسخ پیش‌بینی شده برای میزان حذف آلاینده (%)، β_0 ثابت مدل، β_i ضریب خطی، β_{ii} ضریب درجه دوم، β_{ij} ضریب اثرات متقابل، n تعداد فاکتورها، x_i و x_j متغیرهای مستقل کدگذاری شده و ε خطای مدل می‌باشند. نتایج حاصل با استفاده از ضریب برازش، آنالیز واریانس^۱ و نمودارهای پاسخ مورد بررسی قرار گرفتند. در نهایت در شرایط بهینه آزمایش جاذب انجام شد و با نتیجه حاصل از مدل مورد مقایسه قرار گرفت.

مدل‌های سنتیک و ایزوترم‌های جاذب

داده‌های آزمایشگاهی با دو مدل سنتیک درجه اول و درجه دوم مقایسه شدند. مدل‌های سنتیک حاصل از معادلات دیفرانسیل مختلف با روش‌های انتگرالی حل شده و شامل درجه اول یا شبه درجه اول، درجه دوم یا شبه درجه دوم هستند. پارامترهای معادلات سنتیک نیز، شامل ثابت‌های سرعت (K)، ظرفیت جاذب تعادل (q_e)، ضریب همبستگی (R^2) هستند. در مدل شبه درجه اول تغییرات در نرخ جاذب با زمان، متناسب با تعداد سایت‌های اشغال نشده در سطح جاذب است [۲۳]. جاذب‌ها ذرات جامدی با تخلخل بالا هستند که ذرات آلاینده را به خود جاذب می‌کنند و به این ترتیب از انتشار

یا غلظت گاز مورد نظر، A و B و ثابت‌های ایزوترم برخلاف مدل جذب لانگمویر که در آن (تغییرات) آنتالپی جذب مستقل از کسر پوششی است، در ناحیه‌ای که ایزوترم تمکین معتبر باشد، آنتالپی جذب تابعی خطی از q_e است [۳۳].

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(a_t c_e) \quad (9)$$

یافته‌ها

تعیین ویژگی کک فعال‌سازی نشده و فعال‌سازی شده

آنالیز طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه^۱

برای مشخص شدن گروه‌های عاملی در نمونه کک فعال‌سازی نشده و فعال‌سازی شده از آنالیز FTIR قبل از فرآیند جذب در محدوده عدد موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد و نتایج در **شکل ۱-الف)** نشان داده شد. مطابق **شکل ۱** برای کک فعال‌سازی نشده، پیک‌ها در اعداد موج $3440/61$ ، $2921/27$ ، $1715/11$ ، $1247/02$ ، $1115/11$ ، $1056/64$ ، $776/77$ به ترتیب با ارتعاشات پیوندهای کششی $C=O$ ، آروماتیکی $C=C$ ، کششی $C-H$ ، کششی $C-OH$ و مطابق **شکل ۱-ب)**.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{k_L c_e} \quad (5)$$

مدل فرندلیچ میزان جسم حل شده را از مایع به سطح جامد توصیف می‌کند و بر این فرض بنا شده است که سطوح اتصال قوی‌تر، سریع‌تر شده و جایگاه‌های دیگر به ترتیب کاهش انرژی اشغال می‌شود. این مدل یک جذب تک لایه با توزیع غیرهمگن انرژی در جایگاه‌های فعال را ارائه می‌دهد.

$$q_e = k_f c^n \quad (6)$$

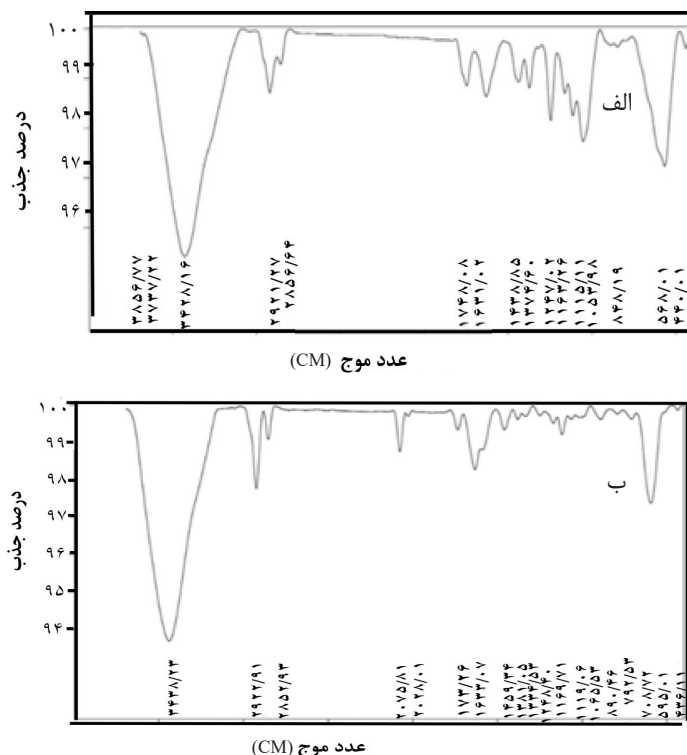
k_f و n ثابت‌های فرندلیچ هستند. k_f بیانگر ظرفیت جذب است که توسط آن می‌توان به خود به خود بودن واکنش پی برد. n شدت جذب را نشان می‌دهد که برای جذب مطلوب باید بین ۰ تا ۱ باشد. معادله خطی فرندلیچ به صورت زیر نشان داده می‌شود.

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} + \log c_e \quad (7)$$

در ایزوترم تمکین مقدار ماده جذب شده با الگوریتم فشار جذب شونده متناسب است. این رابطه به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = A + B \ln c_e \quad (8)$$

q_e نسبت سطح پوشیده شده به کل سطح c_e فشار

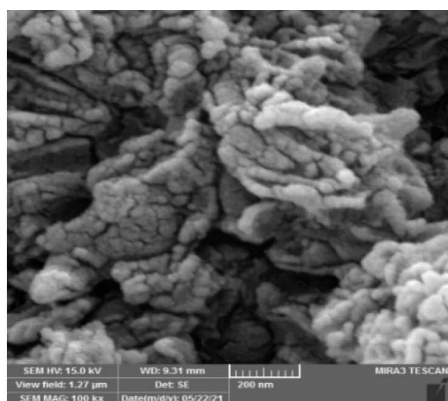


شکل ۱ الف) نمودار طیف FTIR برای کک فعال‌سازی نشده، ب) نمودار طیف FTIR برای کک فعال‌سازی شده

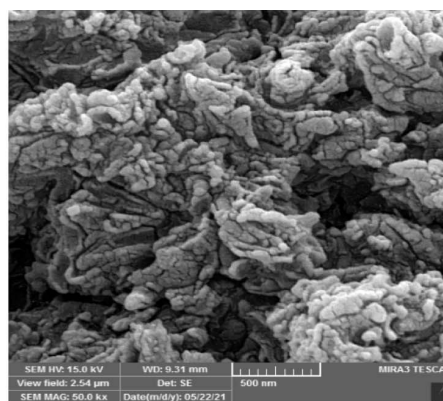
سه بعدی، شامل خلل و فرج‌های چهاروجهی است و این افزایش سطح باعث سهولت فرآیند جذب سطحی شده و به عنوان جاذب مؤثرتری عمل می‌کند.

تعیین سطح ویژه به روش BET

جدول ۲ الف) برای مشخص شدن قطر حفرات در نمونه کک فعال‌سازی نشده و **جدول ۲ ب)** برای کک فعال‌سازی شده قبل از فرآیند جذب می‌باشد. سطح ویژه به‌دست آمده برای کک فعال‌سازی شده برابر $73/358 \text{ (m}^2\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$ است.



ب



الف

شکل ۲ تصاویر SEM کک فعال‌سازی شده، الف) $200 \mu\text{m}$ ب) $50 \mu\text{m}$

جدول ۲ الف) ویژگی‌های کک فعال‌سازی نشده به دست آمده از آنالیز BET

BET	
۶/۹۱۶۵	مساحت سطح ویژه $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
۱۳/۶۵۶	میانگین قطر حفره‌ها (nm)
۶/۹۱۶۵	حجم کل تخلخل‌ها $(\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1})$

t-plot	
۳/۲۴۷۲	مساحت سطح ویژه $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
BJH	
۰/۰۲۶۲۹۹	حجم تخلخل مزوحفره‌ها $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
۱/۲۱	حداکثر شعاع مزوحفره‌ها (nm)
۱۵/۰۰۶	مساحت تخلخل مزوحفره‌ها $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$

حفره داشته باشد و سطح ویژه به دست آمده نیز برابر $6/2615 \text{ m}^2/\text{g}$ است.

نتایج بهینه سازی توسط طراحی آزمایش

جدول ۳ ماتریس طراحی ترکیبی سه سطحی و مقادیر توابع پاسخ را نشان می‌دهد.

جدول ۳ ویژگی‌های کک فعال‌سازی شده به دست آمده از آنالیز BET

BET	
۷۳/۳۵۸	مساحت سطح ویژه ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
۶/۲۶۱۵	میانگین قطر حفره‌ها (nm)
۰/۱۱۴۸	حجم کل تخلخل‌ها ($\text{m}^3.\text{g}^{-1}$)
t-plot	
۷۹/۷۰۱	مساحت سطح ویژه ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
BJH	
۰/۰۹۹۰۲۹	حجم تخلخل مزوحفره‌ها ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
۱/۲۱	حداکثر شعاع مزوحفره‌ها (nm)
۴۲/۹۸۶	مساحت تخلخل مزوحفره‌ها ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)

به معادله (۱۰)، میزان جاذب، اثر مقابل جاذب- غلظت آلاینده و میزان جاذب با توان دوم تأثیر نامطلوب بر فرآیند دارند.

نتایج حاصل از انجام آزمایش‌های طراحی شده توسط روش باکس - بنکن و مقادیر پیش‌بینی شده توسط معادله (۱۰) به همراه درصد خطا در **جدول ۳** ارائه شده است. برای سنجش معنی‌داری معادله چندجمله‌ای درجه دو برازش شده بر روی داده‌های تجربی، آنالیز ANOVA به کار گرفته شد. نتایج به دست آمده در **جدول ۴** ارائه شده است.

مقدار F-value مدل که آزمون مقایسه واریانس مدل با واریانس باقی‌مانده (خطا) می‌باشد، نشان از معنی‌دار بودن مدل برای درصد حذف آلاینده است. اگر واریانس نزدیک به یک باشد، این نسبت (F-value) نزدیک به یک خواهد بود و این احتمال وجود دارد که فاکتورها تأثیر قابل توجهی بر روی پاسخ نمی‌گذارند.

آنالیز BET نشان می‌دهد که اندازه حفرات کک فعال‌سازی نشده برابر با $6/9165 \text{ nm}$ است که موجب شده ساختار مزو حفره داشته باشد و سطح ویژه به دست آمده نیز برابر $13/656 \text{ m}^2/\text{g}$ است. همچنین اندازه حفرات کک فعال‌سازی شده برابر با $73/358 \text{ nm}$ است که موجب شده ساختار ماکرو

بر اساس طرح باکس بنکن، کک اصلاح شده در حذف و تصفیه آلودگی‌های نفتی برای تولید آب و بازگشت به چرخه، بسیار کارآمد بوده است.

با به کارگیری آنالیز برازش چندگانه بر روی ماتریس طراحی شده، معادله چند جمله‌ای درجه دو به فرم متغیرهای کدگذاری شده زیر به دست می‌آید:

$$y = 26.47 - 1.41x_1 + 2.64x_2 + 20.05x_3 + 5.55x_1x_2 - 10.91x_1x_3 - 10.73x_2x_3 - 4.49x_1^2 + 11.48x_2^2 + 27.81x_3^2 \quad (10)$$

که در این معادله، y درصد حذف آلاینده (x_1 ، x_2 ، x_3 به ترتیب متغیرهای غیروابسته کدگذاری شده میزان جاذب (g)، زمان (h) و غلظت آلاینده (ppm) هستند. x_1x_2 اثرات متقابل فاکتورهای بررسی شده و x_1^2 میزان تأثیر هر فاکتور با شدت درجه دو را نشان می‌دهند. ضرایب منفی اجزای مدل بیانگر تأثیر نامطلوب و ضرایب مثبت نشانگر تأثیر مطلوب آن فاکتور بر روی فرآیند انجام شده هستند. با توجه

جدول ۴ نتایج حاصل از باکس - بنکن و درصد خطا برای درصد حذف آلاینده

ردیف	فاکتورهای کدگذاری شده			مقدار واقعی حذف (%)	مقدار پیش بینی حذف (%)	درصد خطا (%)
	x_1	x_2	x_3			
۱	۰	۰	۰	۲۰/۵۸	۲۶/۴۷	-۲۸/۶۱
۲	+۱	۰	+۱	۶۵/۴۷	۵۷/۵۲	۱۲/۱۴
۳	۰	۰	۰	۲۷/۹۴	۲۶/۴۷	۵/۲۷
۴	۰	+۱	+۱	۷۳/۲۱	۷۷/۷۲	-۶/۱۶
۵	-۱	۰	-۱	۱۲/۲۸	۲۰/۲۳	-۶۴/۷۵
۶	-۱	۰	+۱	۸۶/۳	۸۲/۱۵	۴/۸۱
۷	+۱	-۱	۰	۲۳/۵۲	۲۳/۸۸	-۱/۵۴
۸	۰	۰	۰	۲۷/۹۴	۲۶/۴۷	۵/۲۷
۹	-۱	-۱	۰	۴۱/۱۷	۳۷/۷۳	۸/۳۶
۱۰	+۱	+۱	۰	۳۶/۷۶	۴۰/۲	-۹/۳۶
۱۱	+۱	۰	-۱	۳۵/۰۸	۳۹/۲۳	-۱۱/۸۳
۱۲	-۱	+۱	۰	۳۲/۳۵	۳۱/۹۹	۱/۱۲
۱۳	۰	+۱	-۱	۶۶/۶۶	۵۹/۰۷	۱۱/۳۸
۱۴	۰	-۱	-۱	۳۶/۸۴	۳۲/۳۳	۱۲/۲۴
۱۵	۰	۰	۰	۲۷/۹۴	۲۶/۴۷	۵/۲۷
۱۶	۰	-۱	+۱	۸۶/۳	۹۳/۸۹	-۸/۷۹
۱۷	۰	۰	۰	۲۷/۹۴	۲۶/۴۷	۵/۲۷

شده مقدار P-value به دست آمده برای مدل درجه دوم منطبق شده بر روی داده‌های تجربی، نشانگر معنی‌دار بودن مدل می‌باشد. محاسبات آماری مربوط به نتایج آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده و همچنین مقادیر برازش در **جدول ۵** ارائه شده است.

با توجه به مقادیر برازش مدل و اصلاح شده می‌توان بیان کرد که مدل از دقت نسبت بالایی برخوردار است (میزان خطای در نظر گرفته شده در روش باکس - بنکن برابر ۵٪ می‌باشد). همچنین مقدار برازش پیش‌بینی کننده هم نشان می‌دهد که مدل توانایی پیش‌بینی نتایج با ضریب اطمینان ۳۶٪ را دارد. با استفاده از **جدول ۶**، ضریب تغییرات (تقسیم انحراف معیار بر میانگین) که اغلب برای نمایش و مقایسه میزان پراکندگی به کار گرفته می‌شود، برابر ۱۷/۲۹ می‌باشند. هر چه میزان ضریب تغییرات کمتر باشد، نتایج به دست آمده از شاخص میانگین، دقت بیشتری خواهند داشت.

در مدل برازش شده این مقدار برابر ۱۶/۸۸ می‌باشد. می‌توان بیان کرد که هر چه مقادیر F-value هر کدام از فاکتورها از یک بزرگ‌تر باشند، آن فاکتور تأثیر بیشتری در بازده فرایند خواهد داشت. در آزمایش‌های انجام شده فاکتور غلظت آلاینده و توان دوم آن، بیشترین تأثیرگذاری را دارا می‌باشند. همچنین در بررسی تأثیر اثرات متقابل عوامل نیز می‌توان اذعان کرد که فاکتورهای جاذب- غلظت آلاینده و زمان- غلظت آلاینده تأثیر یکسانی بر نتیجه فرایند دارند (مقادیر F-value برابر است). معنی‌دار بودن هر یک از ضرایب با استفاده از P-value که در جدول ارائه شده، تعیین شده است. مقادیر پایین P-value (کمتر از ۰/۰۵) نشانگر معنی‌داری پارامتر مورد نظر در مدل برازشی است. در این فرایند فاکتور میزان جاذب، اثرات متقابل جاذب - غلظت آلاینده، زمان- غلظت آلاینده و توان‌های دوم زمان و غلظت آلاینده معنی‌دار می‌باشند. همچنین در جدول ANOVA ارائه

جدول ۴ ANOVA برای درصد حذف آلاینده

فاکتورها	مجموع مربعات ^۱	درجه آزادی ^۲	میانگین مجموع مربعات ^۳	F-value	P-value
مدل	۸۳۳۲/۱۱	۹	۹۲۵/۷۹	۱۶/۸۸	۰/۰۰۰۶
x_1	۱۵/۸۸	۱	۱۵/۸۸	۰/۲۹	۰/۶۰۳۷
x_2	۵۵/۹۲	۱	۵۵/۹۲	۱/۰۲	۰/۳۴۶۳
x_3	۳۲۱۶/۸۲	۱	۳۲۱۶/۸۲	۵۸/۶۴	۰/۰۰۰۱
$x_1 x_2$	۱۲۱/۶۶	۱	۱۲۱/۶۶	۲/۲۲	۰/۱۸۰۰
$x_1 x_3$	۴۵۷/۸۹	۱	۴۵۷/۸۹	۸/۶۷	۰/۰۲۱۶
$x_2 x_3$	۴۶۰/۳۲	۱	۴۶۰/۳۲	۸/۳۹	۰/۰۲۳۱
x_1^2	۸۵/۰۴	۱	۸۵/۰۴	۱/۵۵	۰/۲۵۳۲
x_2^2	۵۵۴/۵۲	۱	۵۵۴/۵۲	۱۰/۱۱	۰/۰۱۵۵
x_3^2	۳۲۵۶/۰۵	۱	۳۲۵۶/۰۵	۵۹/۳۵	۰/۰۰۰۱
باقی مانده	۳۸۴/۰۲	۷	۵۴/۸۶		
خطای مطلق ^۴	۴۳/۳۴	۴	۱۰/۸۳		
کل	۸۷۱۶/۱۳	۱۶			

می‌کنند. همان‌طور که در **شکل ۳-ب** نشان داده شده است، هیچ نوع تخطی از فرض‌های حاکم بر تجزیه و تحلیل صورت نگرفته است. با توجه به رضایت بخش بودن توزیع نرمال، نرمال بودن فرض‌های پیشین و عدم وابستگی باقی‌مانده‌ها، مورد تأیید قرار می‌گیرند.

بررسی نمودارهای دو و سه بعدی

یکی از اهداف اصلی طراحی آزمایش بررسی اثرات متقابل فاکتورهای مؤثر در انجام یک فرآیند است. بدین منظور اثرات متقابل هر یک از فاکتورهای میزان جاذب، زمان و غلظت آلاینده بر بازده فرآیند، به صورت دو به دو مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل در **شکل ۴** ارائه شده است.

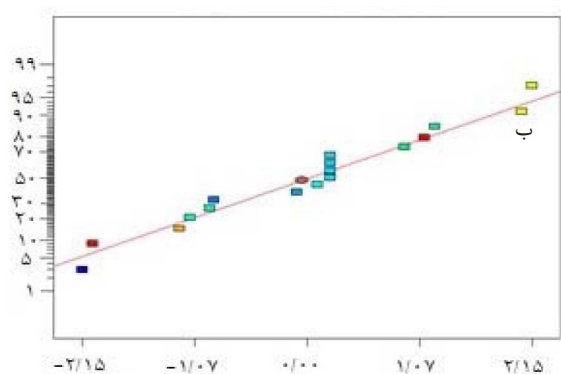
1. Sum of Squares (SS)
2. Degree of Freedom (DF)
3. Mean of Squares (MSS)
4. Pure Errors
5. Adjusted R-Squared
6. Predicted R-Squared
7. Standard Deviation
8. Coefficient of Variation
9. Normal Probability

جدول ۶ نتایج محاسبات آماری و برازش

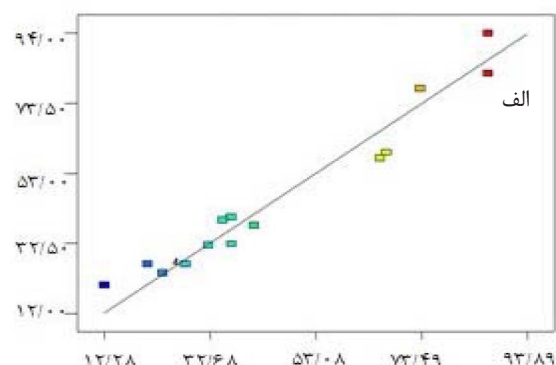
مدل R^2	۹۵/۵۹
اصلاح‌شده R^2 ^۵	۸۹/۹۳
پیش‌بینی‌کننده R^2 ^۶	۳۶/۶۹
انحراف معیار ^۷	۷/۴۱
میانگین	۴۲/۸۴
درصد ضریب تغییرات ^۸	۱۷/۲۹

نمودارهای تشریح مدل

بالا بودن دقت مدل ارائه شده را می‌توان با استفاده از **شکل ۳-الف** که نمودار مقادیر واقعی در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده را نشان می‌دهد، به وضوح دریافت. در این شکل نزدیک بودن نقاط به خط نیمساز نشانگر انطباق مناسب مدل است. به عبارت دیگر، اختلاف بین داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر پیش‌بینی شده کم می‌باشد. نمودار احتمال نرمال^۹ باقی‌مانده‌ها یک ابزار مهم برای تشخیص و تفسیر است که اگر باقی‌مانده‌ها دارای توزیع نرمال باشند آنگاه از یک خط مستقیم پیروی

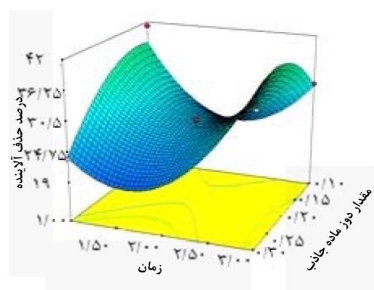


Y: احتمال نرمال
X: باقی مانده‌های استاندارد شده داخلی

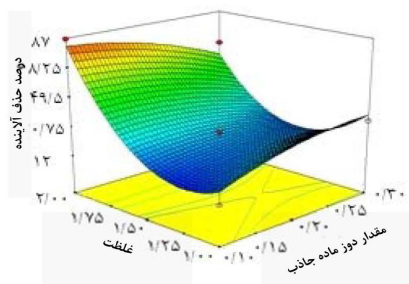
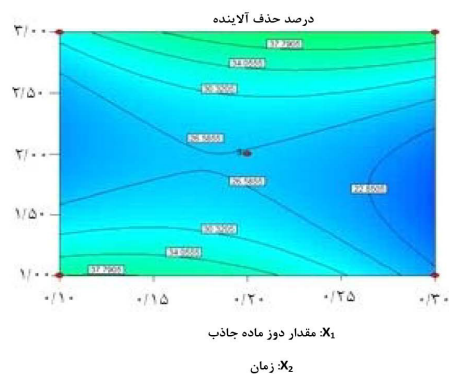


Y: واقعی
X: پیش بینی شده

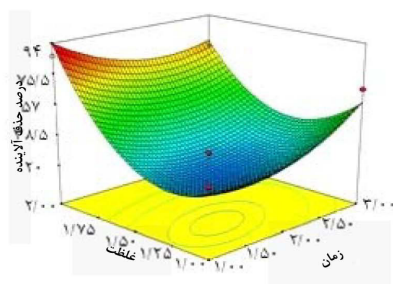
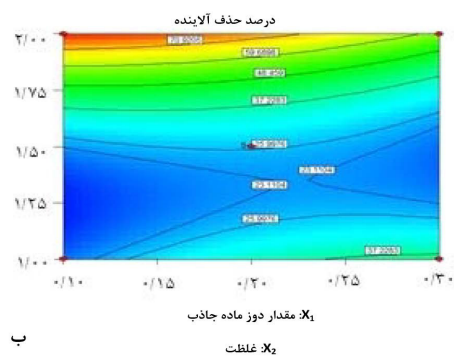
شکل ۳-الف)- نمودار مقادیر واقعی در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده (ب) نمودار احتمال نرمال باقی‌مانده‌ها



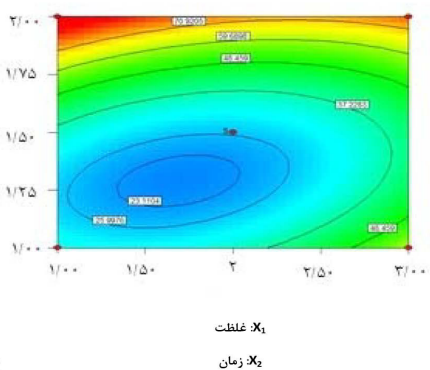
الف



ب



ج



شکل ۴ نمودارهای دو و سه بعدی ، الف) جاذب- زمان، ب) جاذب- غلظت آلاینده، ج) زمان- غلظت آلاینده

با استفاده از شکل ۴ می‌توان موارد زیر را بیان کرد:

۱- با افزایش میزان جاذب در حالی که زمان و غلظت آلاینده ثابت است، درصد حذف ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند ناشی از کلوخه شدن جاذب به علت استفاده بیش از حد باشد که منجر به بسته شدن فضاهای خالی ناشی از تجمع آن است.

۲- با افزایش زمان فرآیند جاذب و ثابت فرض کردن مقادیر دوز جاذب و غلظت آلاینده، بازده فرآیند کاهش و سپس افزایش پیدا می‌کند. می‌توان بیان کرد که فرآیند واجذب در این حالت اتفاق می‌افتد و با عبور از زمان معینی آلاینده جذب شده توسط جاذب، مجدد در محیط آزاد می‌شود.

۳- در صورتی که میزان جاذب و زمان فرآیند جاذب ثابت نگه داشته شود ولی غلظت آلاینده مدام افزایش یابد، بازده فرآیند جاذب ابتدا روند نزولی و سپس صعودی خواهد داشت. واضح است که در این حالت چون مقدار جاذب ثابت است و غلظت آلاینده در حال افزایش، جاذب فضای کافی و لازم برای جذب آلاینده را نخواهد داشت.

بررسی سینتیک جاذب

منظور تعیین زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل فرآیند جاذب و شناخت مکانیسم کنترل کننده این فرآیند سینتیک جاذب و میزان تطابق آن با معادلات سینتیکی مرتبه اول و مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفته است. در مطالعه جاذب، آزمونی برای رفتار جاذب، زمانی که با جذب‌شونده در تماس است تا زمان رسیدن به تعادل را بررسی می‌کند. به طور کلی، جذب بر روی سطح جامد از سه مرحله تبعیت می‌کند:

۱- انتقال ماده جذب‌شونده از محلول به سطح خارجی جاذب

۲- واکنش با اتم‌های سطحی جامد که منجر به جذب شیمیایی می‌شود.

۳- عبور از فیلم مایع متصل به سطح جامد مراحل فوق تعیین‌کننده صورت کلی واکنش

سینتیک فرآیند جاذب است.

زمانی که مرحله یک کندترین مرحله باشد، جذب فرآیند فیزیکی است و واکنش‌های واقعی با سطح جامد در تعیین کارایی جاذب جامد مؤثر نیستند. زمانی که مرحله دوم کندترین مرحله باشد، جذب توسط فرآیند شیمیایی کند می‌شود. وقتی مرحله سه کندترین مرحله باشد، فرآیند فیزیکی نفوذ از طریق جریان مایع بر روی نتایج فرآیند اثرگذار است و کارایی جامد به عنوان جاذب به کندی بهبود می‌یابد.

به منظور تعیین ثابت سرعت واکنش و اینکه مطالعه جاذب حاضر از کدام مدل پیروی می‌کند، مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای پساب واقعی واحد API حوضچه TT4 مورد مطالعه قرار گرفت. لازم به ذکر است مفهوم سینتیک زمانی مطرح می‌شود که تغییراتی در سیستم مشاهده شود. به بیان دیگر، بررسی مدل‌های سینتیکی بعد از برقراری تعادل در فرآیند بی‌معنی است، به همین دلیل پارامترهای لازم برای ترسیم نمودار مدل‌های سینتیکی مذکور تا رسیدن به زمان تعادل بررسی شدند. شکل ۵-الف و شکل ۵-ب نمودارهای مدل سینتیکی مرتبه دوم و اول را برای پساب واقعی را نشان می‌دهند.

بررسی ترمودینامیک جاذب

معیار دیگری که در توصیف فرآیند جاذب اهمیت ویژه‌ای دارد، تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جاذب است. پارامترهای ترمودینامیکی به منظور بررسی اثر دما بر روی فرآیند جذب هیدروکربن‌ها مانند تغییرات آنتالپی (ΔH)، تغییرات آنتروپی (ΔS) و انرژی آزاد گیبس (ΔG) که با استفاده از روابط (۱۱) به دست می‌آید. همچنین، در جدول ۷ تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) با توجه به تغییرات آنتالپی (ΔH)، و تغییرات آنتروپی (ΔS) در دماهای ۳۱۳ و ۳۲۳ K و ۳۳۳ K نشان می‌دهد.

جدول ۷ تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، تغییرات آنتالپی (ΔH)، و تغییرات آنتروپی (ΔS)

ΔS (J/K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	T (K)
-۷/۳۹	-۳۱۶۴/۹۰	-۲۷۳۴/۲۷	۳۱۳
		-۸۶۴/۵۶	۳۲۳
		-۱۳۱۸/۴۸	۳۳۳

$$\Delta G = -RT \ln K_a$$

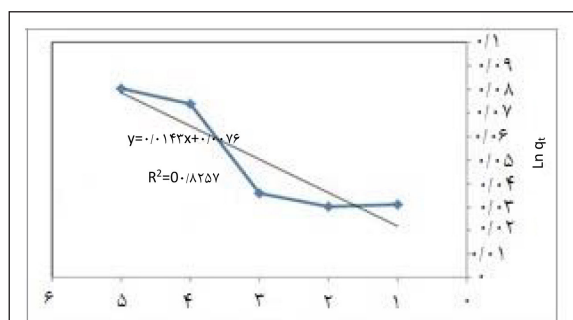
$$K_a = \frac{C_a}{C_b}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$K_a = \frac{C_a}{C_b} \quad (11)$$

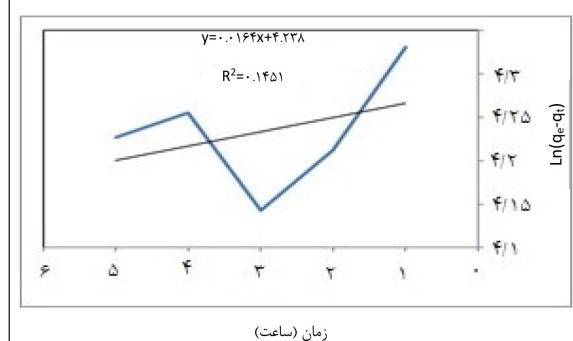
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

همچنین با رسم نمودار $\ln K_a$ بر حسب $1/T$ ، شکل ۶ خط راستی حاصل می‌شود که از روی شیب و عرض از مبدا این خط به ترتیب ΔH و ΔS محاسبه می‌شود.



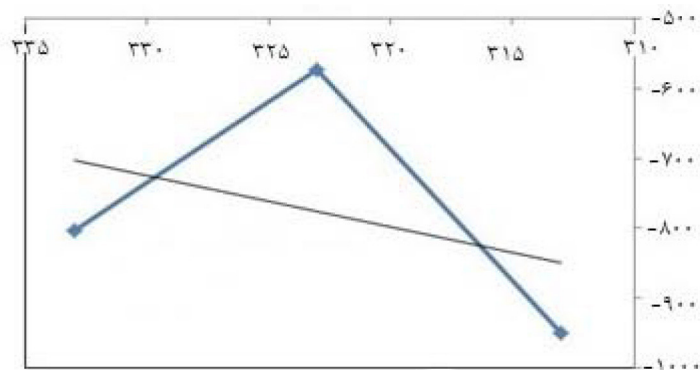
زمان (h)

شکل ۵ الف) نمودار سینتیک جذب مرتبه دوم کک فعال‌سازی شده



زمان (ساعت)

شکل ۵ ب) نمودار سینتیک جذب مرتبه اول کک فعال‌سازی شده



شکل ۶ نمودار ترمودینامیک واکنش

منفی بودن انرژی آزاد گیبس نشان‌دهنده خود به خودی بودن این فرآیند است و با توجه به نتایج، با افزایش دما از مقدار ΔG کاسته می‌شود که این نشان‌دهنده ظرفیت بالاتر جذب در دماهای پایین است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش کک دور ریز اصلاح شده پتروشیمی مروراید واحد الفین، به منظور حذف و تصفیه

میزان جذب هیدروکربن‌ها در دماهای مختلف مقادیر متفاوتی دارد. با افزایش دما مقدار جذب کاهش یافته است که نشان می‌دهد فرآیند گرمازا است. ΔH که در این فرآیند مقدار منفی است، نشان می‌دهد که جذب هیدروکربن‌ها گرمازا است و با افزایش میزان دما جذب کاهش می‌یابد. همچنین ΔH نشان‌دهنده فیزیکی بودن فرآیند جذب هیدروکربن‌ها است. ΔS در این فرآیند مقدار منفی است که بیانگر کاهش بی‌نظمی فرآیند جذب است.

ایزوترم‌های تعادلی نشان داد که سنتیک جذب از مدل شبه درجه دوم ($R^2 = 0.8257$) (پیروی می‌کند و مدل فرندلیچ تطابق بیشتری برای جذب روغن (مواد نفتی) از پساب پالایشگاه بر کک اصلاح شده دارد که این نتیجه حاصل از ناهمگنی سطح جاذب و غیریکنواختی موقعیت‌های جذب روی سطح جاذب است. همچنین بزرگتر بودن مقدار n از یک در مدل فرندلیچ نشان می‌دهد که فرآیند جذب انجام شده فرآیند فیزیکی مطلوبی است. بنابراین یافته‌های تحقیق حاضر نشان می‌دهد که کک اصلاح شده می‌تواند جاذب مناسبی جایگزین کربن فعال برای جذب هیدروکربن‌های موجود در پساب نفتی باشد.

آلاینده‌های نفتی و بازگشت آب به چرخه تولید، استفاده شد. استفاده از جاذب جدید به جای کربن فعال باعث جداسازی مواد نفتی از آب به روش مقرون به صرفه‌تر شده و هزینه تامین کربن فعال را به طور چشم‌گیری کاهش می‌دهد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که با استفاده از 1 g/L از این جاذب طی مدت دو ساعت می‌توان $30/85\%$ روغن (مواد نفتی) از پساب پالایشگاه را حذف کرد. همچنین فرآیند جذب با گذشت 60 min از زمان تماس به حالت تعادل می‌رسد؛ در حالی که نزدیک به 80% هیدروکربن‌های نفتی جذب شده طی 30 min اول جذب می‌شود. بررسی مدل‌های سنتیکی و

مراجع

- [۱]. باقری، ح.، وفایی، ف.، بوداچپور س. و میرباقری س. (۱۳۹۶). استفاده از جاذب‌های طبیعی در کاهش هیدروکربن‌های نفتی از فاضلاب صنایع نفت (مطالعه موردی: پالایشگاه نفت تهران). پژوهش آب ایران، (۳) ۱۱، ۱۷-۱۱.
- [2]. Barzegar, B., Peighambaroudoust, S. J., Aghdasinia, H., & Foroutan, R. (2023). Multi-characteristic optimization and modeling analysis of Cu^{2+} removal from wastewater using activated coke/ MnFe_2O_4 magnetic composite. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103803. doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103803.
- [3]. Fox, C. H., O'hara, P. D., Bertazzon, S., Morgan, K., Underwood, F. E., & Paquet, P. C. (2016). A preliminary spatial assessment of risk: Marine birds and chronic oil pollution on Canada's Pacific coast. *Science of the Total Environment*, 573, 799-809. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.145.
- [4]. Lee, M., & Jung, J. Y. (2015). Pollution risk assessment of oil spill accidents in Garorim Bay of Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 100(1), 297-303. doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.08.037.
- [5]. Salahi, A., Noshadi, I., Badrnezhad, R., Kanjilal, B., & Mohammadi, T. (2013). Nano-porous membrane process for oily wastewater treatment: Optimization using response surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 218-225. doi.org/10.1016/j.jece.2013.04.021.
- [6]. Feng, H., Zhou, T., Ge, L., Li, Q., Zhao, C., Huang, J., & Wang, Y. (2024). Study on the preparation of high value-added activated carbon from petroleum coke: Comparison between one-and two-step methods for carbonization and activation. *Energy*, 130570. doi.org/10.1016/j.energy.2024.130570.
- [7]. ORYAN, S., GHARIBKHANI, M., & TATINA, M. (2008). Consideration of crude oil pollution (Water Soluble Fraction) in relation to PAHs accumulation in *Cynoglossus bilineatus* of Persian Gulf. ISSN: 2588-4824.
- [8]. Wake, H. (2005). Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 62(1-2), 131-140. doi.org/10.1016/j.ecss.2004.08.013.
- [9]. Li, X., Xu, H., Liu, J., Zhang, J., Li, J., & Gui, Z. (2016). Cyclonic state micro-bubble flotation column in oil-in-water emulsion separation. *Separation and Purification Technology*, 165, 101-106. doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.021.
- [۱۰]. حاجی‌زاده، ف.، نوروزیگی، ر. و ولایی، ا. (۲۰۲۴). تأثیر فعال‌سازی بازی-اسیدی خاک ورمیکولیت قبل از اصلاح سطح آن با CTAB بر ظرفیت جذب روغن. پژوهش نفت، ۳۴ (۱۳۶) ۱۶-۱۸.
- [11]. Mohan, D., Gupta, V. K., Srivastava, S. K., & Chander, S. (2001). Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177(2-3), 169-181. doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00669-5.
- [12]. Li, Z., Chen, G., Ma, H., Huang, F., Xu, H., Zhang, L. & Zhou, P. (2023). Research on the hydrothermal regeneration of powdered activated coke in wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109120. doi.org/10.1016/j.jece.2022.109120.
- [13]. Ajmal, M., Rao, R. A., Ahmad, R., Ahmad, J., & Rao, L. A. (2001). Removal and recovery of heavy metals

from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 87(1-3), 127-137. doi.org/10.1016/j.jece.2022.109120.

[14]. Chan, Y. J., Chong, M. F., Law, C. L., & Hassell, D. G. (2009). A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical engineering journal*, 155(1-2), 1-18. doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.041.

[۱۵]. ریاحی، م. ع. (۱۳۷۶). تشخیص محل آلودگی نفتی خاک و اثرگذاری آن روی منبع آب منطقه کهریزک تهران. سمینار حفاظت از منابع آب آشامیدنی.

[16]. Ibrahim, S., Ang, H. M., & Wang, S. (2009). Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw. *Bioresource technology*, 100(23), 5744-5749. doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.070.

[17]. El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., & Alhaija, M. A. (2010). Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Chemical engineering journal*, 162(3), 997-1005.

[۱۸]. رضاکاظمی، م. حاجیلری، ن. (۲۰۲۱) مطالعه آزمایشگاهی و مدل سازی ریاضی جذب ۱- بوتانول بر روی کربن فعال. پژوهش نفت ۳۰ (۱۱۵) ۹۲-۱۰۱. doi:10.22078/pr.2020.4178.2895

[19]. Li, Z., Chen, G., Ma, H., Huang, F., Xu, H., Zhang, L., Yuan, X., Zhang, X., Chen, S. & Zhou, P. (2023). Research on the hydrothermal regeneration of powdered activated coke in wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109120. doi.org/10.1016/j.jece.2022.109120.

[20]. Ayotamuno, M. J., Kogbara, R. B., Ogaji, S. O. T., & Probert, S. D. (2006). Petroleum contaminated ground-water: Remediation using activated carbon. *Applied Energy*, 83(11), 1258-1264. doi.org/10.1016/j.apenergy.2006.01.004.

[21]. Ibrahim, S., Ang, H. M., & Wang, S. (2009). Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw. *Bioresource technology*, 100(23), 5744-5749. doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.070.

[22]. Martinez-Jeronimo, F., Villasenor, R., Rios, G., & Espinosa-Chavez, F. (2005). Toxicity of the crude oil water-soluble fraction and kaolin-adsorbed crude oil on *Daphnia magna* (Crustacea: Anomopoda). *Archives of environmental contamination and toxicology*, 48, 444-449.

[23]. Ofomaja, A. E. (2010). Intraparticle diffusion process for lead (II) biosorption onto mansonia wood sawdust. *Bioresource technology*, 101(15), 5868-5876. doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.033.

[۲۴]. اژدرپور اسفندآبادی، ا.، مرتضوی، س. ب. و موسوی، غ. ر. (۱۳۹۳). تصفیه پساب های روغنی با استفاده از باکتری های تولید کننده آنزیم لیپاز. مجله پژوهش های سلولی و مولکولی (مجله زیست شناسی ایران)، ۳۴۶-۲۷، ۳۵۳ (۳) doi:20.1001.1.23832738.1393.27.3.3.5

۲۵. محمدی، م. (۱۳۸۵). بهینه یابی روش تصفیه فاضلاب صنایع نفت، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده عمران، دانشگاه خواجه نصیر طوسی.

[۲۶]. قیژانزاده، ص. و مافی غلامی، ر. (۱۳۹۵). حذف ترکیبات نفتی از پساب به روش انعقاد الکتریکی (مطالعه موردی: پساب نفتی خروجی از حوضچه نفتگیر پایانه نفتی خارگ). مجله علمی پژوهان، ۱۵ (۲)، ۱۲-۵.

[۲۷]. غلامی، ح.، غلامی، م.، قلی زاده، ع. م.، و رستگار، ا. (۱۳۹۱). قابلیت کربن پوست پرتقال در حذف رنگزای مستقیم مشکی ۲۲ از محیط های آبی. مجله دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، ۴ (۱۱)، ۴۵-۵۶.

[۲۸]. باقری، ح.، وفایی، ف.، بودا قپور س. و میرباقری س. ا. (۱۳۹۶). استفاده از جاذب های طبیعی در کاهش هیدروکربن های نفتی فاضلاب صنایع نفت (مطالعه موردی: پالایشگاه نفت تهران). مجله پژوهش آب ایران، ۱۱ (۳)، ۱۱-۱۷.

[29]. Ayotamuno, M. J., Kogbara, R. B., Ogaji, S. O. T., & Probert, S. D. (2006). Petroleum contaminated ground-water: Remediation using activated carbon. *Applied Energy*, 83(11), 1258-1264. doi.org/10.1016/j.apenergy.2006.01.004

[30]. Singh, R., Dutta, R. K., Naik, D. V., Ray, A., & Kanaujia, P. K. (2021). High surface area Eucalyptus wood biochar for the removal of phenol from petroleum refinery wastewater. *Environmental Challenges*, 5, 100353. https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100353.

- [۳۱]. سلگی، ع.، حسین‌نیا، ا.، تشرفی، س. و تقدیسیان، ح.، (۲۰۱۹) حذف فنل از محیط‌های آبی توسط نانوجاذب‌های کربنی: مطالعه عوامل مؤثر و سینتیک فرآیند جذب. پژوهش نفت ۲۸ (۱۰۳) ۹۸-۱۱۰. doi:10.22078/pr.2018.3346.2542
- [32]. An, D., Wang, X., Cheng, X., Cui, L., Zhang, X., Zhou, P., & Dong, Y. (2020). Regeneration performance of activated coke for elemental mercury removal by microwave and thermal methods. Fuel processing technology, 199, 106303. doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106303.
- [۳۳]. توکلی، م. (۱۳۹۹). ارزیابی جاذب‌های طبیعی در تصفیه آب و فاضلاب. پژوهش و فناوری محیط زیست، ۷(۵)، ۳۹-۵۴.
- [34]. Amini, A, Rahmani, F., Kkamforoush, M., Akbari Sene, R., (2023) Bentonite nanoparticles-incorporated ZnO nanofiber mats assembly by electro-centrifuge spinning for efficient photo-degradation of bentazon herbicide: Tuning composition and process optimization, Journal of Cleaner Production, 414, 137652. doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137652.