

حذف هیدروکربن از لجن مخازن گازوئیل با استفاده از زئولیت منطقه سمنان

زهرا بیگم مختاری حسینی^{۱*}، تکتتم شنوائی زارع^۱ و خدیجه صالح آبادی^۲

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی، دانشگاه حکیم سبزواری، ایران

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۵/۴ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۲۳

چکیده

دفع لجن مخازن نفتی، به دلیل دارا بودن مقادیر زیادی هیدروکربن و مشکلات زیست محیطی ناشی از آن، از معضلات مهم انبارهای نفتی است. هدف از این تحقیق کاهش هیدروکربن‌های لجن نفتی با استفاده از روش جذب سطحی با یک جاذب ارزان قیمت بود. بدین منظور از زئولیت طبیعی منطقه سمنان استفاده شد. در ابتدا سطح زئولیت با استفاده از اسیدهای مختلف اصلاح و کارایی آنها در جذب هیدروکربن بررسی شد. طبق نتایج حاصل، اصلاح سطح زئولیت جذب هیدروکربن را افزایش می‌دهد و بیشترین درصد جذب در زئولیت اصلاح شده با هیدروکلریک اسید مشاهده می‌شود. در مرحله دوم شرایط فیزیکی و شیمیایی مؤثر بر فرآیند با استفاده از روش تاگوچی در دو سطح مطالعه شد. نتایج نشان داد که زمان تماس، مقدار جاذب و دما بر فرآیند جذب مؤثر هستند. در آخرین مرحله همدمای جذب فرآیند مطالعه شد و نتایج حاصل نشان داد که فرآیند جذب هیدروکربن از لجن توسط زئولیت به خوبی از همدمای تمکین پیروی می‌کند. این مطالعه نشان می‌دهد که با استفاده از ماده ارزان قیمت زئولیت طبیعی می‌توان هیدروکربن موجود در لجن مخازن گازوئیل را به مقدار قابل توجه ۸۳٪ با استفاده از ۰/۲۸ g زئولیت به ازای هر گرم لجن کاهش داد.

کلمات کلیدی: لجن مخازن گازوئیل، زئولیت سمنان، روش آماری تاگوچی، ایزوترم جذب و حذف هیدروکربن

مقدمه

که برای توصیف رسوب باقی‌مانده در پایین تانک و مخازن ذخیره‌سازی استفاده می‌شود. لجن موجود در مخازن ذخیره‌سازی، به طور معمول از هیدروکربن‌ها، آب و مواد جامد ساخته شده است. قسمت قابل توجهی از این لجن را هیدروکربن‌های نفتی تشکیل می‌دهد [۱]. هیدروکربن‌های نفتی از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست هستند، لذا مطالعات زیادی در زمینه تعیین اثرات زیست محیطی و بهداشتی این ترکیبات انجام شده است.

ضایعات نفتی یکی از محصولات جانبی اجتناب‌ناپذیر فرآیندهای پالایش و تولید فرآورده‌های نفتی و مخازن ذخیره سوخت می‌باشد. لجن ایجاد شده در مخازن نگهداری فرآورده‌های نفتی از جمله این ضایعات است. لجن یک اصطلاح کلی است

چربی دوستی از عوامل تعیین کننده انتخاب جاذب برای حذف ترکیبات غیر قطبی است [۹]. گاهی اوقات، از جاذب‌هایی که مقدار قابل توجهی نفت جذب کرده‌اند، به‌عنوان سوخت استفاده می‌شود. سوزاندن مواد جاذب، باید مطابق با قوانین و مقررات زیست‌محیطی صورت گیرد. تا کنون جاذب‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌های نفتی توسط محققان استفاده شده است [۱۰ و ۹]، به‌عنوان نمونه می‌توان به استفاده از ضایعات کشاورزی [۱۲ و ۱۱]، ضایعات لاستیک [۱۳]، پروپیلن [۱۴]، خاکستر بادی^۱ [۱۵] و زئولیت اشاره نمود. در زمینه حذف فرآورده‌های نفتی از پساب توسط زئولیت چند تحقیق انجام شده است، از جمله ژئونگ^۲ و همکارانش نفوذپذیری مخلوط دو تایی بنزن و سیکلو هگزان در غشای زئولیتی را بررسی کرده و به این نتیجه رسیدند که نفوذپذیری سیکلو هگزان از بنزن در غشای زئولیتی بیشتر است [۱۶]. در مطالعه دیگری گلزکوا^۴ و همکارانش از زئولیت طبیعی برای تصفیه پساب‌های آلوده به نفت استفاده کرده و نتایج قابل قبولی به دست آوردند [۱۷]. ال حداد^۵ و همکارانش برای تصفیه پساب‌های کویت از زئولیت طبیعی و سنتزی با شرایط ۵ g زئولیت به ازای ۵۰ cc پساب استفاده نمودند و میزان حذف هیدروکربن‌های نفتی، فلزات سنگین و ترکیبات آمونیوم و سولفور را بررسی کرده و به این نتیجه رسیدند که در شرایطی که آلودگی پساب زیاد نباشد، زئولیت می‌تواند انتخاب مناسبی برای تصفیه پساب‌های پالایشگاهی باشد [۱۸]. طبق مطالعات سرداری و همکارانش، اندازه ذرات زئولیت، از پارامترهای موثر بر میزان حذف آلاینده‌های نفتی از آب توسط زئولیت طبیعی است و زئولیت با اندازه ذرات ریزتر درصد جذب بالاتری دارد [۱۹].

این مطالعات نشان می‌دهد که هیدروکربن‌های نفتی اغلب سمی هستند و در برابر تجزیه زیستی مقاوم بوده و از پتانسیل جهش‌زایی و ورود به چرخه غذایی برخوردار می‌باشند. علاوه بر انسان‌ها، آلاینده‌های نفتی سلامت تعداد زیادی از حیوانات را نیز تهدید می‌کنند. گیاهان هم در اثر تماس با نفت پژمرده و خشک می‌شوند. بنابراین توجه به موضوع آلودگی‌های زیست محیطی هیدروکربن‌های نفتی و ارائه راه حل مناسب برای حل این معضل، بسیار ضروری است [۲ و ۳]. این امر دفع مستقیم لجن به محیط زیست را غیر ممکن می‌سازد. لذا قبل از دفع لجن به محیط زیست، فرآورده‌های نفتی موجود در آن باید حذف شود. در حال حاضر برای حذف ترکیبات نفتی از محیط‌های آبی، سه روش فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی رایج است. از روش‌های فیزیکی می‌توان به استفاده از جاذب‌ها، کفگیرها، مواد غرق کننده، کمربندهای شناور، تبخیر اجزای فرار، استفاده از روش خلأ [۴] و استفاده از فناوری لیزر [۵] اشاره نمود. روش‌های سوزاندن در محل، استفاده از مواد پراکنده کننده طبیعی^۱، شکننده امولسیون و ژل‌ساز از روش‌های شیمیایی استفاده شده برای حذف هیدروکربن از محیط‌های آبی است. روش سوم که در برگرنده روش‌های بیولوژیکی و تجزیه زیستی است با استفاده از میکروارگانیسم‌های نفت‌خوار حذف هیدروکربن را انجام می‌دهد [۶-۸].

امروزه استفاده از مواد جاذب یکی از به‌صرفه‌ترین و اقتصادی‌ترین روش‌های حذف آلودگی نفتی از خاک و آب‌های آلوده است. از عوامل مهم و موثر در انتخاب مواد جاذب برای حذف ترکیبات نفتی می‌توان به قابلیت دسترسی، قیمت، ظرفیت و سرعت جذب بالا، آب‌گریزی، زمان نگه داشت زیاد، سهولت بازیافت نفت از جاذب، قابلیت استفاده مجدد، قابلیت تجزیه زیستی، مقاومت بالای فیزیکی و شیمیایی در مقابل تغییر شکل و دوست دار محیط زیست بودن اشاره کرد. آب‌گریزی و

1. Natural Dispersant
2. Flay Ash
3. Jeong
4. Glazkova
5. Al-Haddad

می‌کند.

با توجه به نتایج قابل قبول حذف هیدروکربن‌ها از پساب‌های نفتی با زئولیت، به نظر می‌رسد زئولیت می‌تواند گزینه مناسبی برای حذف هیدروکربن از لجن‌های نفتی نیز باشد. مطالعات انجام شده نشان داد با وجود تحقیقات گسترده در زمینه حذف هیدروکربن از پساب توسط زئولیت، تاکنون هیچ گزارشی در زمینه حذف هیدروکربن‌های نفتی از لجن توسط زئولیت منتشر نشده است. لذا با توجه به فراوانی و ارزانی زئولیت همچنین دسترسی آسان به آن در مناطق مختلف ایران و لزوم به‌کارگیری روش‌های جدید، اقتصادی، کارآمد و سازگار با محیط زیست و با توجه به اینکه زئولیت اشباع شده قابلیت احیا و کاربرد دوباره با روش کلسینه کردن [۲۴]، بازیافت هیدروکربن [۲۵] و یا استفاده به‌عنوان سوخت در کارخانجاتی نظیر کارخانه سیمان را دارد، این مطالعه برای اولین بار با هدف بررسی امکان حذف هیدروکربن از لجن توسط زئولیت انجام شد. در این تحقیق اصلاح سطح زئولیت و متغیرهای موثر بر فرآیند بررسی شد.

روش کار

در این تحقیق از زئولیت طبیعی منطقه سمنان استفاده شد. ترکیب شیمیایی این زئولیت در جدول ۱ ارائه شده است [۲۶]. طبق این جدول نسبت Si/Al برابر ۷/۲ است. لجن مورد استفاده از کف مخازن گازوئیل انبار شرکت ملی پخش فرآورده‌های نفتی ایران، منطقه سبزوآر، تهیه شد.

آماده‌سازی لجن گازوئیل

لجن تهیه شده در ظروف بزرگی ریخته شد و برای ۲۴ h در مکان ثابتی قرار گرفت تا سه فاز لجن، آب و گازوئیل تشکیل شود. فاز لجن جدا شد و با هم‌زدن، مخلوط همگنی تهیه شد.

راجاکوویک و همکارانش مطالعه‌ای به منظور تعیین جاذب موثر برای جداسازی روغن موتور از آب انجام داده‌اند که یکی از جاذب‌های مورد مطالعه ایشان زئولیت بوده است. ایشان دریافتند که زئولیت در مقایسه با بنتونیت کارایی بهتری دارد [۲۰]. کریشنا و وان باتن نفوذ برخی از هیدروکربن‌های حلقوی و شاخه‌دار در کانال‌های زئولیت را در دمای ۲۷°C بررسی کردند و کارایی زئولیت در جداسازی این هیدروکربن‌ها را مورد تأیید قرار دادند [۲۱]. مازیکیان و همکارانش نیز به بررسی حذف ترکیبات نفتی از آب با استفاده از زئولیت با دانه‌بندی در محدوده ۰/۶۳-۳ mm پرداختند و نتیجه گرفتند که زئولیت با ریزترین دانه‌بندی بالاترین درصد حذف را دارد [۲۲]. عوامل ساختاری مانند، نسبت سیلیس به آلومینیوم (Si/Al)، حجم، اندازه و شکل حفرات بر میزان جذب آلاینده توسط زئولیت مؤثر هستند. از مهمترین این عوامل مقدار Si/Al در ساختار شبکه زئولیت است. تغییر این نسبت، آب دوستی و آبگریزی سطح زئولیت را تغییر می‌دهد. هرچه این نسبت بزرگتر باشد آبگریزی سطح (غیرقطبی بودن) افزایش می‌یابد و شرایط برای جذب مولکول‌های غیرقطبی مانند هیدروکربن‌ها مناسب‌تر می‌گردد. روش‌های مختلفی برای افزایش این نسبت در زئولیت‌ها ارائه شده است یکی از روش‌های پیشنهادی اصلاح سطح زئولیت با اسیدهای معدنی است. در واقع اصلاح زئولیت طبیعی با اسید باعث آلومینیوم‌زدایی بر اساس مبادله کاتیون‌های موجود در ساختار زئولیت با یون‌های هیدرونیوم (H_3O^+) در محلول اسید می‌شود [۲۳]. در حال حاضر انبارهای نفت ایران لجن خروجی از مخازن فرآورده‌های نفتی را در یک استخر ذخیره می‌کنند تا آب و ترکیبات فرار آن تبخیر گردد و حجم آن کاهش یابد. سپس یا لجن را دفن می‌کنند که این کار منجر به آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی می‌شود یا آن را به‌عنوان سوخت به کارخانجاتی نظیر کارخانه تولید آسفالت می‌فروشند که در این روش هم احتراق لجن، ترکیبات آلاینده زیادی ایجاد

جدول ۱ آنالیز شیمیایی زئولیت سمنان [۲۶]

اجزا	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	ترکیبات فرار ^۱
درصد وزنی (%)	۶۶/۵	۱۱/۸۱	۲/۰۱	۱/۳	۳/۱۱	۰/۷۲	۳/۱۲	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۲۱	۱۲/۰۵

آماده‌سازی و اصلاح زئولیت

زئولیت تهیه شده توسط الک‌های استاندارد در دو اندازه مش ۸ تا ۱۰ (۲-۲/۳۶ mm) و ۶ تا ۷ (۳-۳/۳۶ mm) -۳/۳۶ mm) از شستشو با آب مقطر، خشک شد. اصلاح زئولیت توسط اسیدهای فسفریک، نیتریک، کلریدریک و سولفوریک به‌طور مجزا با شرایط محلول یک نرمال اسید، نسبت ۱ g زئولیت به ازای ۲۵ mL محلول اسید، زمان تماس ۲۴ h، دمای ۶۰°C و دور همزن ۱۵۰ rpm انجام شد. فاز جامد به وسیله کاغذ صافی جدا شده و با مقدار اضافی آب مقطر داغ و سپس آب مقطر سرد، شستشو داده و خروج H⁺ اضافی با اندازه‌گیری pH کنترل شد. زئولیت‌های آماده شده و اصلاح شده، به منظور جلوگیری از جذب رطوبت، در دسیکاتور نگهداری شدند [۲۷].

بررسی متغیرهای موثر بر فرآیند جذب

با مطالعه گزارش‌های منتشر شده در زمینه حذف هیدروکربن از پساب، متغیرهای موثر بر فرآیند مشخص شدند. طبق این مطالعات متغیرهای مقدار زئولیت، اندازه زئولیت، زمان تماس، دما، دور همزن و pH بر این فرآیند موثر هستند. به منظور بررسی اثر این متغیرها بر فرآیند جذب هیدروکربن از لجن توسط زئولیت از روش آماری تاگوچی و آرایه L₈ آن که متغیرها به‌صورت دو سطحی بررسی می‌شوند، استفاده شد [۲۸]. سطوح متغیرها با کمک مطالعات سایر محققان [۲۲ و ۲۱، ۱۸] و محدودیت شرایط عملیاتی موجود (حد پایین اندازه ذرات با توجه به شرایط لازم برای جداسازی زئولیت از لجن و حد بالای دما نیز با توجه به نقطه جوش گازوئیل) انتخاب شدند. میزان لجن استفاده شده برای هر آزمایش ۲۵ g بود. که پس از تماس با زئولیت، فاز همگن لجن با استفاده از صافی مش ۱۲ (۱/۷ mm) از زئولیت جدا شده و مقدار هیدروکربن موجود در آن اندازه‌گیری و با مقدار اولیه هیدروکربن موجود در لجن مقایسه و

درصد جذب به دست آمد. جدول (۲) متغیرهای مورد بررسی و سطوح آنها و جدول (۳) آرایه L₈ تاگوچی را نشان می‌دهد.

تعیین مقدار هیدروکربن موجود در لجن

درصد هیدروکربن موجود در لجن با استفاده از روش استاندارد وزن سنجی با حلال تعیین شد. در این روش از جداسازی وزنی برای تعیین غلظت هیدروکربن استفاده می‌شود. بدین ترتیب که حجم مشخصی از لجن برداشته و مقدار معینی حلال نرمال هگزان به آن افزوده می‌گردد. مقدار حلال لازم برای جذب حداکثر هیدروکربن موجود در لجن در طی چندین آزمایش با استفاده از تماس مقادیر متفاوت حلال با مقدار یکسانی از لجن تا حدی که در اثر افزایش حلال غلظت هیدروکربن تغییر نکند، تعیین گردید. در لجن مورد مطالعه حجم حلال مورد نیاز ۶ برابر حجم لجن بود. پس از اضافه کردن حلال، به مدت ۱۵ min مخلوط همزده و فرصت داده شد تا دوفازی شود. فاز حلال که سبک‌تر است بر روی سطح لجن قرار می‌گیرد. در این روش کل هیدروکربن موجود در لجن وارد فاز حلال می‌شود. با استفاده از تقطیر فاز حلال تا جایی که کل حلال مورد استفاده، تبخیر شود، مقدار هیدروکربن موجود در فاز حلال که معادل کل هیدروکربن فاز لجن است، تعیین شد [۳۱-۲۹]. طبق روش فوق، درصد گازوئیل موجود در لجن اولیه ۱۸/۲٪ حاصل شد.

بررسی همدمای جذب

به منظور بررسی همدمای جذب، لجن با غلظت‌های اولیه متفاوت گازوئیل که به صورت آزمایشگاهی تهیه شده بود، برای مدت ۲۴ h در مجاورت ۷ g زئولیت اصلاح شده با هیدروکلریک اسید، با اندازه ۲ mm در دمای ۶۰°C و دور همزن ۸۰۰ rpm و pH=۱۲ قرار گرفت.

جدول ۲ سطوح متغیرهای مطالعه شده با روش آماری تاگوچی برای فرآیند جذب گازوئیل از لجن توسط زئولیت منطقه سمنان

سطوح متغیرها		متغیر
(۲)	(۱)	
۱	۲۴	A: زمان (h)
۲۵	۶۰	B: دما (°C)
۲۰۰	۸۰۰	C: دور همزن (rpm)
۳	۷	D: مقدار زئولیت (g)
۲/۸۳-۳/۳۶	۲-۲/۳۶	E: اندازه زئولیت (mm)
۸	۱۲	pH:F

جدول ۳ آرایه L_8 تاگوچی برای بررسی ۶ متغیر در ۲ سطح و نتایج حاصل

شماره آزمایش	سطوح متغیرها						میانگین درصد جذب (٪)
	A	B	C	D	E	F	
۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۸۲/۹۶ ± ۰/۱۸
۲	۱	۱	۲	۲	۲	۲	۴۶/۷ ± ۰/۵۵
۳	۱	۲	۱	۱	۲	۲	۴۹/۴۵ ± ۰/۷۳
۴	۱	۲	۲	۲	۱	۱	۳۵/۸۲ ± ۹/۰۸
۵	۲	۱	۱	۲	۱	۲	۳۸/۶۴ ± ۰/۹۲
۶	۲	۱	۲	۱	۲	۱	۳۳/۷ ± ۲/۲
۷	۲	۲	۱	۲	۲	۱	۳۲/۹۷ ± ۰/۰
۸	۲	۲	۲	۱	۱	۲	۴۵/۲۴ ± ۰/۵۵

شرایط ، ۷ g زئولیت به ازای ۲۵ g لجن، با اندازه ۲-۲/۳۶ mm در دمای ۶۰°C، دور همزن ۸۰۰ rpm و pH=۱۲ قرار گرفت و میزان جذب هیدروکربن توسط زئولیت تعیین شد که در جدول (۴) نشان داده شده است. طبق این جدول، اصلاح زئولیت طبیعی با اسید میزان جذب را افزایش می‌دهد و زئولیت اصلاح شده با HCl بالاترین درصد جذب را نسبت به سایر اسیدها دارد. این نتیجه با نتایج مرتضوی و همکاران [۲۷] و همچنین با مطالعه مازیکی و همکارانش [۲۲] مطابقت دارد، علت این امر را می‌توان به انرژی پایین‌تر پیوند H-Cl در مقایسه با انرژی پیوند H-O در اسیدهای دارای اکسیژن دانست که موجب تولید بیشتر یون هیدرونیوم در محلول هیدروکلریک اسید (یونیزه شدن بیشتر HCl) و جایگزینی بیشتر یون هیدرونیوم با کاتیون موجود در زئولیت می‌شود. در نتیجه مقدار Si/Al در زئولیت بیشتر شده و جذب هیدروکربن نیز افزایش می‌یابد [۲۳].

پس از رسیدن به شرایط تعادل (به اندازه کافی زمان داده شد تا غلظت ثابت شود) سوسپانسیون حاصل از صافی عبور داده شد و غلظت گازوئیل محلول اندازه‌گیری شد. ظرفیت جذب طبق معادله (۱) با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی محاسبه شد.

$$q = \frac{V(C_0 - C_f)}{m} \quad (1)$$

که در این معادله q مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان t برحسب mg/g، C_0 غلظت ماده جذب شونده در زمان t=0 برحسب mg/L، C_f غلظت ماده جذب شونده در زمان t بر حسب mg/L، V حجم محلول بر حسب L و m مقدار جرم ماده جاذب بر حسب g می‌باشند.

نتایج و بحث

مقایسه کارایی زئولیت‌های اصلاح شده

لجن گازوئیل آماده شده برای مدت ۲۴ h در تماس با زئولیت‌های طبیعی اصلاح شده با اسید طبق

بر فرآیند است. طبق پیش بینی نرم افزار در شرایطی که همه متغیرها در سطح اول خود باشند بیشترین میزان جذب، معادل ۸۳/۷٪ حاصل می‌شود. انجام آزمایش در این شرایط میزان جذب ۸۳٪ را نشان داد، که با سطح اطمینان ۹۹٪ با مقدار پیش بینی شده سازگاری دارد. در این شرایط، با توجه به میزان لجن و ژئولیت استفاده شده، ظرفیت جذب ژئولیت ۰/۶۵ g/g (۰/۶۵ g) به ازای هر گرم ژئولیت) مصرف شده است. مقایسه بین ظرفیت جذب به دست آمده در این مطالعه و نتایج سایر گزارش‌ها در زمینه استفاده از جاذب برای حذف ترکیبات نفتی در جدول ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب ژئولیت در تحقیق حاضر نسبت به ژئولیت، سپیولیت^۱ و بنتونیت استفاده شده توسط سایر محققان برای جذب هیدروکربن از پساب‌های نفتی بیشتر است. اما ظرفیت جذب جاذب در این مطالعه کمتر از جاذب‌های آلی و گرافیت است.

مطالعه همدمای جذب

با رسم غلظت تعادلی آلاینده در فاز مایع در مقابل ظرفیت جذب به صورت گرافیکی امکان نمایش همدمای جذب تعادلی فراهم می‌شود. داده‌های تجربی ایزوترم جذب گازوئیل از لجن توسط ژئولیت با همدمای لانگمویر، فروندلیچ، BET و تمکین برآزش شد. نمودارهای برآزش شده و داده‌های تجربی جذب گازوئیل در شکل (۲) رسم شده است. در جدول (۷) ثابت‌های همدمای فوق نشان داده شده است، ثابت‌های همدمای لانگمویر غیر قابل قبول به دست آمد زیرا این تئوری بر پایه جذب یک لایه برای جاذب‌های هموزن و محیط‌های جذب تک جزئی استوار است. طبق جدول (۷)، در بین مدل‌های بررسی شده، برای بیان همدمای جذب گازوئیل از لجن توسط ژئولیت، مدل تمکین با ضریب همبستگی $R^2 = 0.988$ مناسب‌ترین مدل است.

جدول ۴ مقایسه درصد جذب گازوئیل توسط ژئولیت اصلاح شده با اسیدهای مختلف

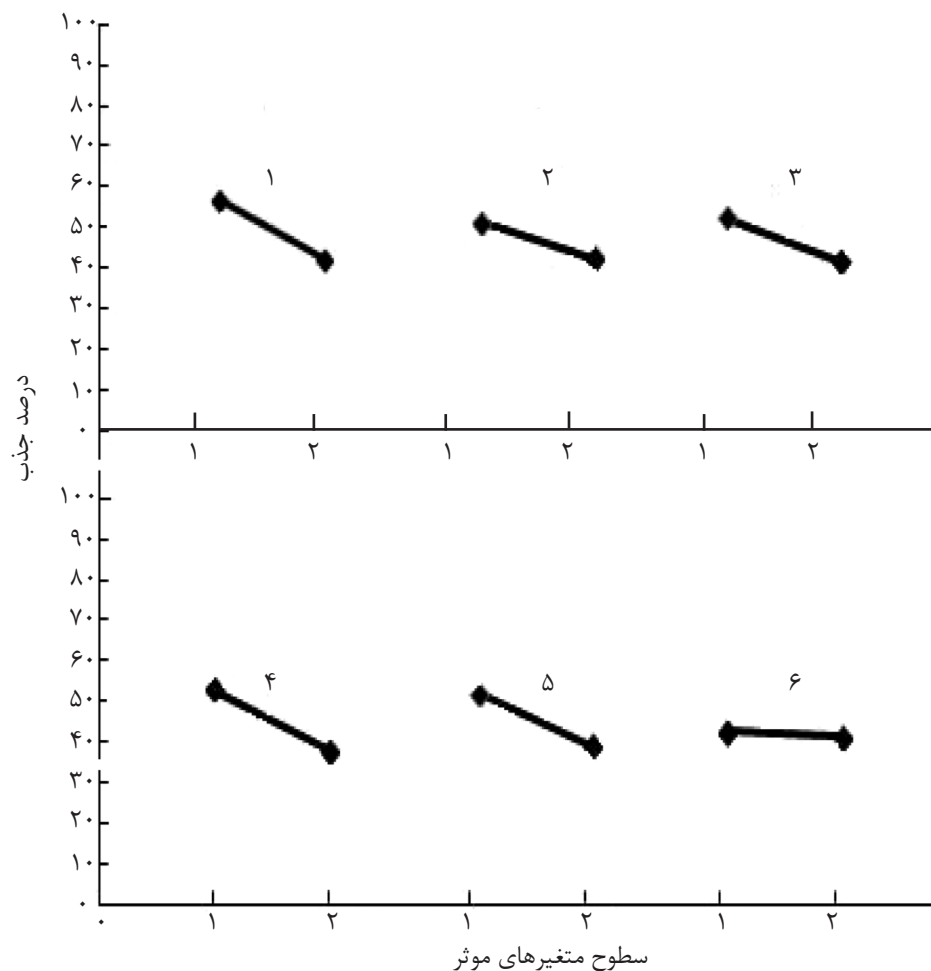
ژئولیت	درصد جذب(٪)
ژئولیت اصلاح نشده	۳
ژئولیت اصلاح شده با HCl	۸۲/۷
ژئولیت اصلاح شده با H_3PO_4	۲۶
ژئولیت اصلاح شده با H_2SO_4	۱۷/۵
ژئولیت اصلاح شده با HNO_3	۱۶

بررسی متغیرهای موثر

در این مرحله از ژئولیت طبیعی اصلاح شده با HCl برای بررسی عوامل موثر بر فرآیند استفاده شد. شش متغیر مورد بررسی و سطوح آنها در جدول ۳ نشان داده شده است. آزمایش‌ها طبق آرایه L_8 تاگوچی با دو بار تکرار انجام شد. نتایج حاصل بر حسب درصد جذب در جدول ۳ ارائه شده است. طبق این جدول بالاترین درصد جذب در آزمایش ۱، که تمام متغیرها در سطح ۱ هستند، مشاهده می‌شود. تجزیه و تحلیل نتایج براساس درصد جذب با استفاده از نرم‌افزار Qualitek-4 انجام شد. این نتایج در جدول (۵) قابل مشاهده است. طبق نتایج موجود، در محدوده سطوح مورد مطالعه، مقدار ژئولیت بیشترین اثر را بر فرآیند جذب دارد و متغیرهای اندازه ژئولیت و pH در مقایسه با سایر عوامل اثر کمتری بر فرآیند دارند. سرداری و همکارانش در سال ۲۰۰۸ میلادی نیز نتیجه مشابهی برای اثر اندازه ذرات به دست آوردند [۱۹]. همچنین نتایج نشان می‌دهد که سطوح بالاتر همه متغیرها باعث افزایش کارایی جذب می‌شود. اثر تک تک متغیرها بر فرآیند جذب نیز در شکل (۱) نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، افزایش زمان، دما و دور همزن به علت افزایش تعداد برخورد آلاینده و جاذب سبب بالا بردن درصد جذب می‌شود. کوچک شدن اندازه ذرات ژئولیت و افزایش مقدار آن سبب افزایش سطح تماس آلاینده و جاذب و در نتیجه افزایش میزان جذب می‌گردد [۳۲]. شیب کم نمودار مربوط به pH در مقایسه با سایر نمودارها، نشان دهنده اثر پایین pH

جدول ۵ تجزیه و تحلیل نتایج آرایه L_8 تاگوچی برای فرآیند جذب گازوئیل از لجن توسط زئولیت سمنان با نرم افزار Qualitek-4

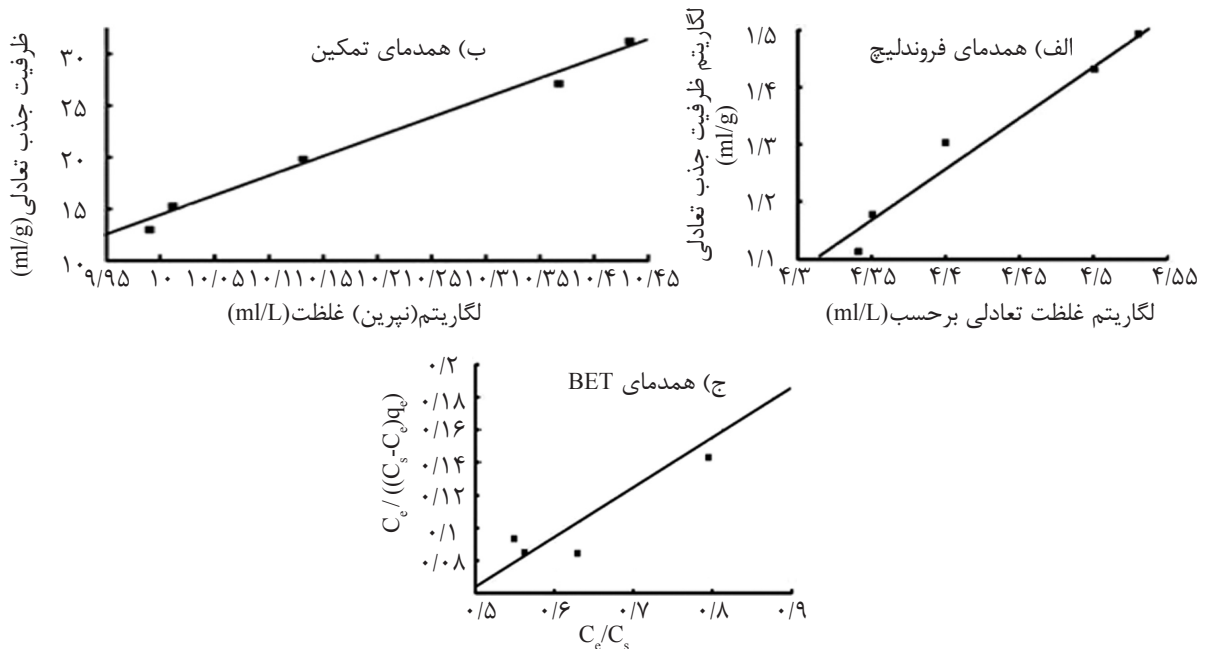
متغیر	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	F-Ratio	Pure sum	درصد مشارکت
زمان (A)	۱	۸/۳۳۶	۸/۳۳۶	۰/۰۰	۸/۳۳۶	۱۲/۸۱۷
دما (B)	۱	۸/۸۶۲	۸/۸۶۲	۰/۰۰	۸/۸۶۲	۱۳/۶۲۹
برهم کنش (A*B)	۱	۱۴/۸۴۲	۱۴/۸۴۲	۰/۰۰	۱۴/۸۴۲	۲۲/۸۱۹
دور همزن (C)	۱	۱۰/۴۴۲	۱۰/۴۴۲	۰/۰۰	۱۰/۴۴۲	۱۶/۰۵۵
مقدار زئولیت (D)	۱	۱۸/۴۷۸	۱۸/۴۷۸	۰/۰۰	۱۸/۴۷۸	۲۸/۴۱۰
اندازه ذرات (E)	۱	۱/۳۷۸	۱/۳۷۸	۰/۰۰	۱/۳۷۸	۲/۱۱۸
pH (F)	۱	۲/۶۹۹	۲/۶۹۹	---	۲/۶۹۹	۴/۱۵۱
مجموع	۷	۶۵/۰۴۱	---	---	---	۱۰۰



شکل ۱ اثر متغیرها بر فرآیند جذب هیدروکربن از لجن توسط زئولیت سمنان: ۱- زمان تماس؛ ۲- دما؛ ۳- دور همزن؛ ۴- مقدار زئولیت؛ ۵- اندازه ذرات زئولیت؛ ۶- pH

جدول ۶ مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های استفاده شده در حذف ترکیبات نفتی از محیط‌های مختلف

مرجع	ظرفیت جذب (g/g)	محیط عملیاتی	ماده جذب شونده	جاذب
[۱۷]	۰/۰۱۷	امولسیون آب و نفت	نفت	زئولیت طبیعی
[۱۸]	۰/۰۳۹	پساب نفتی	نفت	زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت
[۱۸]	۰/۰۴	پساب نفتی	نفت	کربن فعال
[۱۸]	۰/۰۲	پساب نفتی	نفت	زئولیت سنتزی والفر ۱۰۰
تحقیق حاضر	۰/۶۵	لجن کف مخازن گازوئیل	گازوئیل	زئولیت طبیعی اصلاح شده با HCl
[۲۰]	۳۳-۴۳	مخلوط روغن موتور و آب	روغن موتور	فیبر پشم طبیعی ^۱
[۲۰]	۰/۱۷۴-۰/۱۸۴	مخلوط روغن موتور و آب	روغن موتور	سپیولیت
[۲۰]	۰/۱۵۰-۰/۱۷۶	مخلوط روغن موتور و آب	روغن موتور	بنتونیت
[۲۰]	۰/۱۶۶-۰/۱۹۲	مخلوط روغن موتور و آب	روغن موتور	زئولیت
[۳۳]	۷۶	نفت سنگین	نفت سنگین	ورقه‌های سبک گرافیت ^۲
[۳۳]	۵۰	نفت سنگین	نفت سنگین	الیاف درخت صنوبر کربونیزه ^۳
[۳۳]	۱۸	نفت سنگین	نفت سنگین	فیبر نمدی کربن ^۴
[۳۴]	۸۰	نفت سنگین شناور روی آب	نفت سنگین	گرافیت



شکل ۲ همدمای جذب گازوئیل از لجن توسط زئولیت سمنان براساس مدل الف) فروندلیچ؛ ب) تمکین؛ ج) BET.

1. Natural Wool Fibre
2. Exfoliated Graphite
3. Carbonized Fir Fibers
4. Carbon Fiber Felts

جدول ۷ ثابت‌های مدل و R^2 ایزوترم‌های فرندلیچ، BET و تمکین برای فرآیند جذب گازوئیل از لجن توسط زئولیت سمنان

مدل ایزوترم	معادله	ثابت‌های مدل		R^2
		K_f	n	
فرندلیچ	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	K_f	۰/۰	۰/۹۶
		n	۰/۵۵	
BET	$q_e = \frac{q_m K_b C_e}{(C_s - C_e)[1 + (K_b - 1) \frac{C_e}{C_s}]}$	K_b	-۲/۵۷	۰/۸۹
		q_m	۴/۶۸	
تمکین	$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln AC_e, B = \frac{RT}{b}$	A	۰/۰	۰/۹۹
		B	۳۷/۵۵	

نتیجه‌گیری

مرحله‌ای حذف نمود. همچنین مشخص شد متغیرهای زمان تماس، مقدار جاذب و دما بر این فرآیند موثر هستند. مقایسه داده‌های تجربی با مدل‌های همدمای جذب نشان داد که این فرآیند تطابق بسیار بالایی با همدمای تمکین دارد. با توجه به درصد بالای جذب و ماده اولیه ارزان قیمت، این فرآیند با انجام مطالعه بیشتر می‌تواند روش مناسبی برای کاهش آلاینده‌گی لجن مخازن نفتی باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه حکیم سبزواری به دلیل حمایت مالی این پژوهش تشکر و قدردانی می‌نمایند.

با توجه به مشکلات زیست محیطی لجن انبارهای نفتی و لزوم حذف هیدروکربن موجود در آنها قبل از دفع به محیط زیست و به کارگیری روش‌های اقتصادی، کارآمد و سازگار با محیط زیست، فرآیند حذف هیدروکربن موجود در لجن با استفاده از زئولیت طبیعی، به‌عنوان یک ماده ارزان قیمت، در دسترس و قابل بازیافت، مطالعه شد. نتایج حاصل نشان داد که زئولیت طبیعی اصلاح شده با اسید کلریدریک بیشترین کارایی در حذف هیدروکربن را دارد. با این فرآیند می‌توان بیش از ۸۰٪ هیدروکربن موجود در لجن را با استفاده از ۰/۲۸ g زئولیت به ازای هر گرم لجن در یک فرآیند ناپیوسته و یک

مراجع

- [1]. Huang Q., Mao F. Mao, Han X., Yan J. and Chi Y, "Characterization of emulsified water in petroleum sludge, *Fuel*," Vol. 118, No. 1, pp. 214-218, 2014.
- [2] Fingas M., "Oil spill science and technology," Gulf Professional Publishing, 978-1-85617-943-0, 2010.
- [۳]. پرتوی‌نیاع، نعیم‌پور ف.، "زیست‌سالم‌سازی خاک آلوده به هیدروکربن نفتی نرمال-هگزادکان در فاز دوغابی و بررسی پارامترهای مؤثر،" مجله پژوهش نفت، دوره ۱۸، شماره ۵۸، صفحات ۱۰-۳، ۱۳۸۷.
- [4]. Ghannam M. T. and Chaalal O., "Oil spill cleanup using vacuum technique," *Fuel*, Vol. 82, pp. 789-797, 2003.
- [5]. Mateo M. P., Nicolas G., Piñon V., Ramil A. and Yañez A., "Laser cleaning: an alternative method for removing oil-spill fuel residues," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 247, pp. 333-339, 2005.
- [6]. Zubaidy E. A. H. and Abouelnasr D. M., "Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction, *Process Saf*," *Environ. Prot.*, Vol. 88, No. 5, pp. 318-326, 2010.

- [۷]. رکابدار ف.، صلاحی ع.، محمدی ت. و قشلاقی ع.، "کاربرد فرآیند فیلتراسیون غشایی در تصفیه پساب نفتی واحد پالایش نفت،" پژوهش نفت، شماره ۶۳، صفحات ۵۷-۷۱، ۱۳۸۹.
- [۸]. آقامیری ف.، "آلودگی نفتی در دریاها و روش‌های حذف آن،" مجله مهندسی شیمی ایران، جلد ۳، شماره ۱۲، ۱۳۸۳.
- [۹]. رضوی ز.، "کاربرد مواد جاذب برای حذف آلودگی نفتی، دومین همایش علوم و فناوری‌های نوین در صنعت پالایش نفت،" اصفهان، ایران، ۱۳۹۰.
- [10]. Bayat A., Aghamiri S. F., Moheb A. and Vakili-Nezhaad G. R., "Oil spill cleanup from sea water by sorbent material," Chem. Eng. Technol, Vol. 28, No. 12, pp. 1525-1528, 2005.
- [11]. Annunciado T. R. and Sydenstricker T. H., "Amico S.C., "Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills, Mar," Pollut. Bull., Vol. 50, No. 11, pp. 1340-1346, 2005.
- [۱۲]. میرباقری س.ا.، "به کارگیری خاک اره و سبوس برنج در بهینه‌سازی فرآیند جذب هیدروکربورهای نفتی در خاک،" چهارمین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، ایران، ۱۳۸۹.
- [13]. Chitsan L., Chun-Lan H. and Chien-Chuan S., "Recycling waste tire powder for the recovery of oil spills," Resources, Conserv. Recycl, Vol. 52, No. 10, pp. 1162-1166, 2008.
- [14]. Wei Q. F., "Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil spill recovery," Mar. Pollut. Bull, Vol. 46., No. 2, pp. 780-783, 2003.
- [15]. Banerjee S. S., Joshi M. V. and Jayaram R. V., "Treatment of oil spill using organo-fly ash," Desalination, Vol. 195, No. 1-3, pp. 32-39, 2006.
- [16]. Jeong B. H., Hasegawa Y., Sotowa K. I., Kusakabe K. and Morooka S., "Permeation of binary mixtures of benzene and saturated C4_C7 hydrocarbons through an FAU-type zeolite membrane," Membr. Sci, Vol. 213, pp. 115-124, 2003.
- [17]. Glazkova E. A., Strelnikova E. B. and Ivanon V. G., "Application of natural zeolites of the khonguruu deposit (yakutia) for purification of oil-containing waste water," Chem. Sustainable Dev., Vol. 11, pp. 841-846, 2003.
- [18]. Al-Haddad A., Chmielewska E. and Al-Radwan S., "A brief comparable lab examination for oil refinery waste treatment using the zeolitic and carbonaceous adsorbents," Pet. Coal, Vol. 49, No. 1, pp. 21-26, 2007.
- [۱۹]. سرداری س.، بایگان ع. و طایفی ن.، "کاربرد زئولیت در تصفیه آبهای زیرزمینی از آلاینده‌های نفتی،" اولین همایش بین المللی زئولیت، ایران، تهران، ۱۳۸۷.
- [20]. Rajakovic V., Aleksic G. and Rajakovic L. J., "Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials," J. Hazard. Mater, Vol. 154, pp. 558-563, 2008.
- [21]. Krishna R. and Van Baten J. M., "Diffusion of hydrocarbon mixtures in MFI zeolite: Influence of intersection blocking" Chem. Eng. J., Vol. 140, pp. 614-620, 2008.
- [22]. Mazeikiene A. , Rimeika M., Valentukeviciene M., Oskinis V., Paskauskaite N. and Brannvall E. , "Removal of petroleum products from water using natural sorbent zeolite," Journal of Environmental Engineering and Landscape Management, Vol. 8, No. 4 , pp. 187-191, 2005.
- [23]. Becer M., "Gas Adsorption in volumetric system," MSc Dissertation, İzmir Institute of Technology, Turkey, 2003.

- [24]. Meindersma G. W. and de Haan A. B., "Economical feasibility of zeolite membranes for industrial scale separations of aromatic hydrocarbons," *Desalination*, Vol. 149, PP. 29-34, 2002.
- [25]. Adebajo M. O., Frost R. L., Klopogge J. T., Carmody O. and Kokot S., "Porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis and absorbing properties," *J. Porous Mater*, Vol. 10, No. 3, pp. 159-170, 2003.
- [26]. Ghiaci M., Abbaspur A., Kia R. and Seyedejn-Azad F., "Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41," *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 40, pp. 217-229. 2004
- [۲۷]. مرتضوی س. ب.، اصیلیان ح.، فقیه‌زاده س.، سالم م.، کاظمیان ح. و شاه طاهری س. ج.، "حذف آمونیاک از هوا به وسیله زئولیت‌های طبیعی اصلاح شده (کلینوپتیلولیت) ایران با استفاده از روش تبادل یون" نشریه شیمی و مهندسی شیمی، دوره ۲۲، شماره دوم، صفحات ۳۸-۳۱، ۱۳۸۲.
- [28]. Roy R., "A primer on the Taguchi method," 1st ed., Society of Manufacturing Engineers, 1990.
- [29]. Rice E. W., "Baird R. B., Eaton A. D. and Clesceri L. S., Standard methods for the examination of waters and wastewater," American Public Health Association., 1999.
- [30]. Stenstrom M. K., Fam S. and Silverman S. G., "Analytical methods for quantitative and qualitative determination of hydrocarbons and oil and grease in water and wastewater," *Environ. Technol. Lett*, Vol. 7, pp. 625-636, 1986.
- [31]. ASTM D 5765 – 95, "Standard practice for solvent extraction of total petroleum hydrocarbons from soils and sediments using closed vessel microwave heating," Annual Book of ASTM Standards, Vol. No. 2, 2001.
- [32]. Kulprathipanja S., "Zeolites in Industrial Separation and Catalysis," 9783527325054, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [33]. Nishia Y., Iwashitaa N., Sawadaa Y. and Inagakib M., "Sorption kinetics of heavy oil into porous carbons," *Water Research*, Vol. 36, No. 20, pp. 5029-5036, 2002.
- [34]. Inagaki M., Toyoda M., Iwashita N., Nishi Y. and Konno H., "Exfoliated graphite for spilled heavy oil recovery," *Carbon Sci*, Vol. 2, No. 1, pp. 1-8, 2001.