



## حذف نفت خام، گازوئیل و بنزین از آبهای آلوده توسط جذب با یک نمونه خاک طبیعی

حسین کوتیان نژاد<sup>۱</sup>، داریوش مولا<sup>۲</sup>، پیمان کشاورز<sup>۳</sup>

1- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه شیراز رشته مهندسی شیمی

2, 3- اعضا هیئت علمی دانشگاه شیراز، بخش مهندسی شیمی، نفت و گاز

### چکیده:

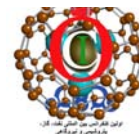
مواد نفتی از جمله، نفت خام، گازوئیل و بنزین عمده ی آلوده کننده های موجود در پساب ها هستند. در این تحقیق از نمونه ای خاک طبیعی برای حذف مواد نفتی از پساب ها به وسیله ی عمل جذب استفاده شده است. این خاک که از اطراف شهر شیراز برای این مطالعه تهیه شده است مورد تجزیه قرار گرفت. تجزیه ی این خاک با روش های شکست نور اشعه ایکس (XRD) و اسپکتروفوتومتری جذب اتمی (AAS) نشان می دهد که این خاک دارای مقدار قابل توجهی از ترکیبات فلزات گروه واسطه نظیر مس و آهن است. وجود این عناصر باعث می شود تا سایت های بر روی این خاک وجود داشته باشند که با مواد نفتی پیوندهایی را ایجاد و آنها را از آب جدا کنند. آزمایش های جذب صورت گرفته به وسیله این خاک نشان می دهد که به وسیله ی 1 گرم از این خاک می توان غلظت نفت خام، گازوئیل و بنزین را در 50 میلی لیتر آب در دمای 25 درجه سانتی گراد، زمان 30 دقیقه، pH خنثی و دور اختلاط 600 rpm از 1000 ppm به کمتر از 10 ppm کاهش دهد. در آزمایش های دیگر حداقل مقدار خاک، زمان به تعادل رسیدن و همچنین نقش سرعت همزن در عمل جذب مورد بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: آبهای آلوده- خاک جاذب- نفت خام- گازوئیل- بنزین

1- شیراز- بلوار مدرس، 35 م شریف آباد، کوچه 20، پلاک 236 ([kutian@yahoo.com](mailto:kutian@yahoo.com))

2- شیراز- خیابان ملاصدرا، دانشگاه مهندسی 2، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز ([dmowla@gmail.com](mailto:dmowla@gmail.com))

3- شیراز- خیابان ملاصدرا، دانشگاه مهندسی 2، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز ([pkeshavarz@shirazu.ac.ir](mailto:pkeshavarz@shirazu.ac.ir))



## 1- مقدمه:

مواد نفتی از قبیل نفت خام، گازوئیل و بنزین به عنوان بیشترین مورد مصرفی در دنیا، عمده ترین آلوده کننده های آنها هستند. سالیانه حدود 10 میلیون تن مواد نفتی در دنیا به بیرون ریخته می شود [1]. آلودگی ناشی از مواد نفتی علاوه بر تخریب جلوه ساحل دریا، آثار مخربی بر زندگی گیاهی، دریایی و انسانی در پی دارد [2].

مواد نفتی موجود در پساب ها به روش های طبیعی از قبیل تبخیر شدن از سطح آب، حل و پراکنده شدن درون آب، تجزیه شدن به وسیله اشعه ی تابشی خورشید، تجزیه شدن به وسیله باکتری های موجود در آب، جذب شدن روی مواد جامد موجود در آب و غیره از آب جدا می شوند. اما متأسفانه مقدار آلودگی ها به حدی زیاد است که روش های طبیعی پاسخگوی تصفیه ی آنها از مواد نفتی نیستند [3، 4]. علاوه بر این محققان متوجه شدند که در تجزیه مواد نفتی به وسیله ی طبیعت، مواد نفتی کم خطر به مواد نفتی خطرناکتری نظیر، آروماتیک ها، آلفاتیک ها، بنزن ها، اسید های نفتالی، الکل ها، فنول و آلفاتیک کتون ها تبدیل میشوند [5، 6]. امروزه برای حل این مشکل از روش های مصنوعی نظیر روش میکروبی [7]، روش اکسید اسیون به وسیله ی اشعه های پر انرژی مافوق بنفش (UV) و مایکرو ویو (MV) [8، 9]، تجزیه حرارتی [10] و روش جذب [11] برای حذف آلودگی ها استفاده می شود.

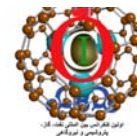
در روش جذب از مواد جاذب برای جداسازی مواد نفتی از آنها استفاده می شود. دو نمونه از این جاذب ها کربن فعال و خاک هستند. کربن فعال به دلیل دارا بودن محیطی متخلخل ذرات نفتی را درون حفره ها ی خود به دام انداخته و از آنها جدا می کند [11]. خاک بر خلاف کربن فعال عمل جذب را به وسیله ی پیوند هایی انجام می دهد. در بسیاری از خاک ها جذب مواد غیر قطبی و غیر یونی غیر ممکن است، زیرا در بسیاری از خاک ها کاتیون های غیر آلی (مانند  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  و  $Mg^{2+}$ ) به شدت آبدوست هستند و به جای جذب مواد نفتی، آب را جذب می کنند. برای رفع این مشکل در سال 1988 بوید و همکارانش کاتیون های غیر آلی را با کاتیون های آلی به فرم  $[(CH_3)_3NR]^+$  یا  $[(CH_3)_2NR_2]^+$  که R یک الکیل هیدروکربن بزرگ ( بالاتر از 12 کربن ) است مبادله کرد [12]. این کار باعث شد تا کاتیون های آلی مبادله شده به جای جذب آب مواد نفتی را جذب کنند. تا به امروز اکثر تحقیقات در مورد بهبود خاک به وسیله ی مبادله انواع کاتیون های غیر آلی با آلی صورت گرفته است [13، 14].

در این تحقیق با استفاده از نمونه ای خاک طبیعی که به فراوانی نیز در ایران یافت می شود توانسته ایم بدون عمل اصلاح (مبادله ی کاتیون های غیر آلی با آلی) بر روی خاک، جذب قابل توجهی را از مواد نفتی داشته باشیم.

## 2- بخش تجربی

### 2-1- مواد

خاک طبیعی مورد تحقیق از اطراف شهر شیراز تهیه شده است، شکل (1). گازوئیل (دانسیته 0.84 گرم بر میلی لیتر، وزن مولکولی متوسط 250 گرم بر مول و سولفور حدود 500 ppm)، بنزین معمولی ( عدد اکتان 90) از جایگاه های سوخت شهر شیراز و نفت خام ( API=32.1) از پالایشگاه شهر گچساران تهیه شده اند. ان هگزان (مرک آلمان) برای استخراج مواد نفتی از آب [15]، و سدیم فسفات (مرک آلمان) برای جذب رطوبت احتمالی از ان هگزان استفاده شده است.



شکل 1- خاک طبیعی جاذب



## 2-2- تجهیزات

دستگاه X-ray diffraction (XRD) مدل (Rad 2 a, Rigaku, tokyo) برای ترسیم نمودار فازهای ترکیبات خاک و از دستگاه Atomic absorption spectrophotometry (AAS) مدل (Buck 210 VGP) برای به دست آوردن درصد ترکیبات درون خاک استفاده شده است. برای اندازه گیری میزان مواد نفتی باقی مانده در آب از دستگاه اسپکتروفوتومتری مدل (Genesys 10 UV) استفاده شده است. قبل از انجام آزمایش ها دستگاه اسپکتروفوتومتری به وسیله ی محلول سازی با آن هگزان ، نفت خام ، گازوئیل و بنزین کالیبره شده است.

## 2-3- روش آزمایش

مقدار 1 گرم از خاک طبیعی را به ترتیب درون 50 میلی لیتر محلول آبی حاوی 1000ppm نفت خام، گازوئیل و بنزین می ریزیم. این محلول توسط یک همزن با سرعت مشخص ، دمای ثابت و pH خنثی با خاک مخلوط می شود تا به تعادل برسد. پس از اختلاط خاک جاذب را از آب صاف کرده و مواد آلاینده باقی مانده را به وسیله آن هگزان استخراج می کنیم. پس از استخراج مواد آلاینده، رطوبت آب را توسط رطوبت گیر سدیم فسفات جذب می کنیم و سپس میزان مواد نفتی را توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری می کنیم.

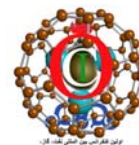
## 3- بحث و نتیجه گیری

### 3-1- ویژگی های خاک طبیعی مورد استفاده

خاک مورد تحقیق به وسیله ی روش های استاندارد XRD و AAS تجزیه و نتایج هر کدام به ترتیب در شکل (2) و جدول (1) آمده است. جدول (1) و بررسی نمودار (1) توسط نرم افزار X'Pert High Score ترکیباتی از عناصر واسطه جدول مندلیف نظیر مس و آهن را نشان می دهند. ترکیباتی با کاتیون های  $\text{Cu}^{+2}$  و  $\text{Fe}^{+2}$  باعث می شوند که این خاک بر خلاف خاک های معمولی آبدوست نباشد و این خاک مانند یک آهنربای قوی عمل کرده و مواد آلی را به خود جذب کند.

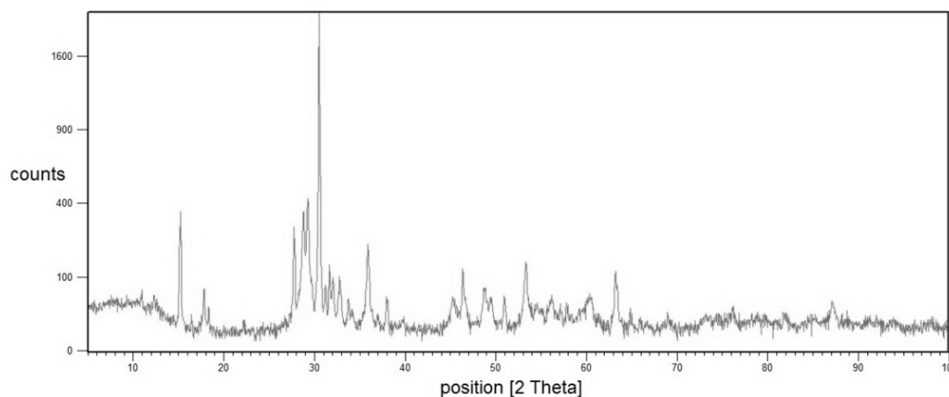
## اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی

مرکز همایش های بین المللی هتل المپیک تهران



جدول (2) میزان جذب 1000ppm نفت خام، گازوئیل و بنزین موجود در 50 میلی لیتر از آب را به وسیله ی 1 گرم از خاک با سایز ذرات کوچکتر از 106 میکرومتر، دمای 25 درجه سانتی گراد، pH خنثی، دور همزن 600rpm و برای زمان 30 دقیقه نشان می دهد.

نمودار 1- منحنی فازهای خاک، ترسیم شده توسط دستگاه XRD



جدول 1- درصد عناصر موجود در خاک اندازه گیری شده به وسیله دستگاه AAS

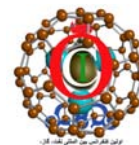
| نام عناصر | Cu   | Fe    | Ni    | Cr    | K     | Zn    | Mn    | P     |
|-----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| درصد وزنی | 4.21 | 0.446 | 0.035 | 0.012 | 0.016 | 0.009 | 0.003 | 0.002 |

جدول 2- میزان جذب 1000ppm نفت خام، گازوئیل و بنزین موجود در 50 میلی لیتر از آب به وسیله ی 1 گرم از خاک با سایز ذرات کوچکتر از 106 میکرومتر، دمای 25 درجه سانتی گراد، pH خنثی، دور همزن 600rpm و برای زمان 30 دقیقه

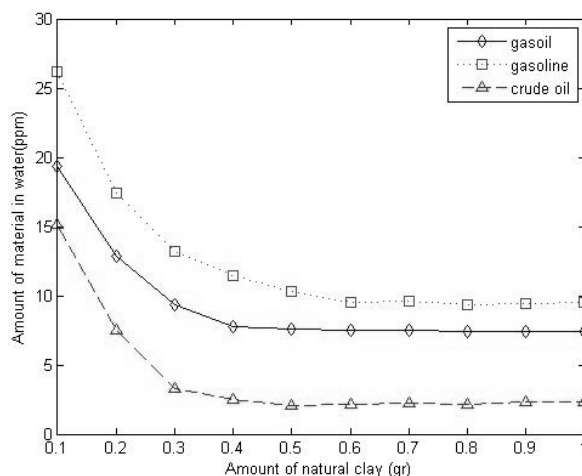
| مواد نفتی موجود در آب                                  | نفت خام | گازوئیل | بنزین |
|--|---------|---------|-------|
| میزان باقی مانده از مواد نفتی پس از عمل جذب بر حسب ppm | 2.3     | 7.38    | 9.55  |

### 2-3- اثر مقدر خاک در میزان جذب

اثر مقدار خاک برای جذب 1000 ppm از نفت خام، گازوئیل و بنزین به صورت جداگانه در 50 میلی لیتر آب آلوده برای مدت زمان 30 دقیقه اختلاط با دور همزن 600 rpm، pH خنثی و دمای 25 درجه سانتی گراد آزمایش و نتایج در نمودار (2) رسم شده است. نمودار (2) مقدار بهینه خاک را برای جذب نشان می دهد و با توجه به این نمودار افزایش مقدار خاک از مقدار بهینه اثری بر میزان جذب ندارد. این مقدار بهینه برای مواد مختلف متفاوت است و با توجه به نمودار (2) با مقدار کمتری از خاک می توان مقدار بیشتری از نفت خام را نسبت به گازوئیل و بنزین جذب کرد.



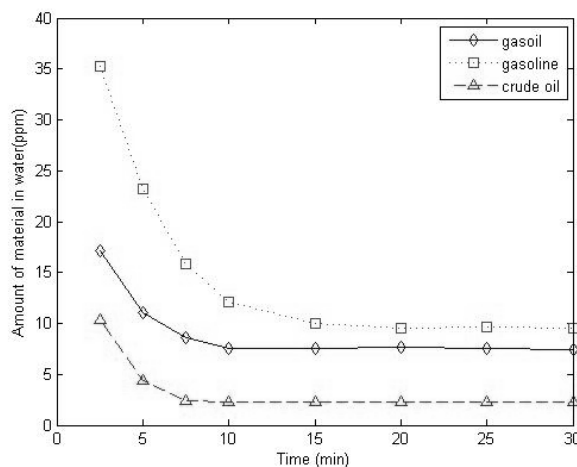
نمودار 2- اثر مقدار خاک جذب برای 1000 ppm از نفت خام، گازوئیل و بنزین در 50 میلی لیتر آب برای مدت زمان 30 دقیقه اختلاط با دور همزن 600 rpm، pH خنثی و دمای 25 درجه سانتی گراد

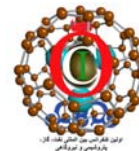


### 3-3- اثر زمان اختلاط بر میزان جذب

اثر زمان بر میزان جذب برای 1 گرم خاک، 50 میلی لیتر از محلولهای شامل 1000 ppm نفت خام، گازوئیل و بنزین در دمای 25 درجه سانتی گراد، دور اختلاط 600 rpm، pH خنثی و زمان متغیر تا 30 دقیقه آزمایش و در نمودار 3 رسم شده است. با توجه به نمودار (3) مشاهده می شود که برای مواد سنگین تر زمان به تعادل رسیدن سریعتر است. یعنی این خاک نفت خام را قبل از گازوئیل و گازوئیل را قبل از بنزین جذب می کند. مورد دیگر که در این نمودار مشاهده می شود، این است که این خاک در مدت زمان کمی میتواند عمل جذب را انجام دهد و نیازی نیست تا برای رسیدن به تعادل زمان زیادی را صبر کرد.

نمودار 3- اثر زمان بر میزان جذب برای 1 گرم خاک، 50 میلی لیتر از محلولهای شامل 1000 ppm نفت خام، گازوئیل و بنزین در دمای 25 درجه سانتی گراد، دور اختلاط 600 rpm، pH خنثی

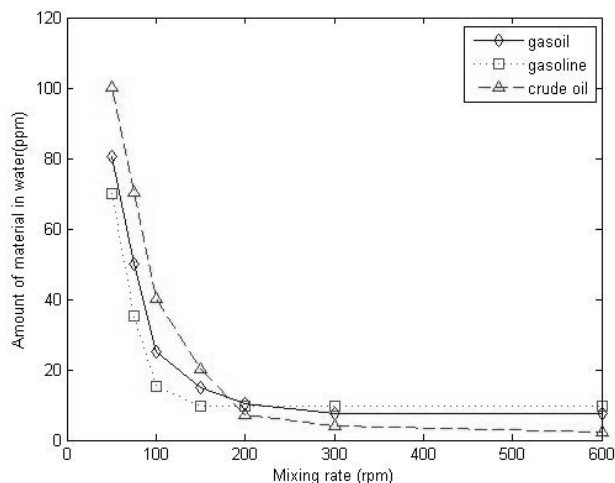




## 3-4- اثر دور همزن در میزان جذب

مواد نفتی و ذرات خاک دانسیته متفاوتی با آب دارند و معمولاً حلالیت خیلی ناچیزی در آب دارند. در عمل جذب ذرات خاک باید بتوانند به مواد آلی نزدیک شوند تا بتوانند عمل جذب را انجام دهند. به همین منظور باید اختلاط مناسبی از مواد نفتی موجود در آب و خاک صورت بگیرد. اثر دور اختلاط را برای دورهای 50 rpm تا 600rpm برای زمان 30 دقیقه اختلاط، دمای 25 درجه سانتی گراد، 1 گرم خاک و pH خنثی در 50 میلی لیتر از آب با 1000ppm آزمایش کرده و نتایج را در نمودار (4) آورده ایم.

نمودار 4- اثر دور همزن بر میزان جذب برای 1 گرم خاک، 50 میلی لیتر از محلولهای شامل 1000 ppm نفت خام، گازوئیل و بنزین در دمای 25 درجه سانتی گراد، pH خنثی و برای مدت زمان 30 دقیقه اختلاط



## 4- نتیجه گیری

تا به امروز روش های زیادی برای جذب مواد نفتی استفاده شده که بسیار گران قیمت و زمان بر هستند. در این کار از خاک طبیعی که مقدار آن نیز در ایران فراوان است استفاده شده و به دلیل آنکه هیچ گونه تغییری در ساختمان آن نداده ایم این خاک قابلیت احیای مجدد را نیز دارد. این خاک به دلیل فراوانی، ارزان تر بودن نسبت به سایر جاذب ها و روش ها، راحتی کار با آن و جذب بالای آن از مواد نفتی این امیدواری را به ما می دهد که در آینده ی نه چندان دور جایگزین بسیاری از روش های معمول در صنعت شود.

## مراجع

اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی  
مرکز همایش های بین المللی هتل المپیک تهران



- [2] Wardley-Smith, J., (1983), "*The Control of Oil Pollution*", Graham and Trotman Publication, London.
- [3] Jordan, R.E., Payne, J.R., (1980), "*Fate and Weathering of Petroleum Spills in the Marine Environment: a literature Review and Synopsis*", ANN Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI.
- [4] Payne, J.R., Phillips, C.R., (1985), "*Photochemistry of Petroleum*", Environ. Sci. Technol, 19, 569-579.
- [5] Kawahara, F.K., (1969), "*Identification and Differentiation of Heavy Residual Oil and Asphalt Pollutants in Surface Water by Comparative Ratios of Infrared absorbances*", Environ. Sci. Technol, 3, 150-153.
- [6] Frankenfeld, J.W., (1973), "*In: The Proceeding of Joint Conference on Prevention of Oil Spills*", American Petroleum Institute, Washington, DC, pp, 485-498.
- [7] Ewis, B., Ergas, S.J, Change, D.P.Y., Schroeder, E.D., (1998), "*Bioremediation Principles*", Mc Graw-Hill International.
- [8] Neelanchery, R., Jih-Gaw, L., (2011), "*Current status of microwave application in waste water treatment- A review*", J.Chemical Engineering, 166, 797-813.
- [9] Klan, P., Varik, M., (2006), "*Non-catalytic remediation of aqueous solution by microwave-assisted photolysis in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*", J. Photochem, Photobiol, 177, 24-33.
- [10] Dong, Ch., (1993), "*Destruction of hazardous organic contaminants by advanced oxidation process*", PhD .Disseration, University of Delaware.
- [11] Tashiaki M., Takashi N., (2000), "*Activated carbon filter treatment of laundry waste water in nuclear power plants and filter recovery by heating vacuum*", J. Carbon, 38, Issue 5, 709-714.
- [12] Boyd, S.a., Mortland, M.M., Chiou, C.T., (1988), "*Sorption Characteristics of Organic Compounds on Hexadecyltrimethylammonium- semectite*", J. Soil Science Society of America, 53, 652-657.
- [13] Lee, J.F., Mortland, M.M., Chiou, C.T., Kile, D.E., Boyd, S.a., (1989), "*Shape-Selective Adsorption of Aromatic Compounds from Water by Tetramethylammonium-semectite*", J. Chemical Society Faraday Transactions, I, 85, 2953-2962.
- [14] Yun-Hwei Sh., (2004), "*Phenol Sorption by Organoclays Having Different Charge Characteristics*", J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 232, 143-149.
- [15] Ahmad, A.L., Sumathi, S., Hameed, B.H., (2005), "*Residual Oil and Suspended Soild Removal Using Natural Adsorbents Chitosan, Bentonite and Activated carbon: A Comparative study*", J. Chemical Engineering, 108, 179-185