

حذف هیدروکربن‌های نفتی از پساب پالایشگاه نفت با استفاده از جاذب‌های طبیعی «بررسی سینتیک و ایزوترم جذب»

امیرحسین سیاحزاده (دانشجوی دکتری)

حسین گنجی‌دوست* (استاد)

ینا آینی (دانشیار)

دانشکده‌ی هندی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

مهندسی عمران شریف، (پاییز ۱۳۹۴)
دوره ۲ - ۳۱، شماره ۲/۳، ص. ۲۸۳-۳۱

پساب پالایشگاه‌های نفتی شامل طیف وسیعی از آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر هستند، که فرایند جذب سطحی با جاذب‌های ارزان و در دسترس، روشی مناسب برای تصفیه‌ی آنها به حساب می‌آید. در این پژوهش از کربن فعال تهیه‌شده از پوست‌های بادام و گردو استفاده شده و اثر عوامل pH، زمان تماس و غلظت جاذب در راندمان حذف مجموع هیدروکربن‌های نفتی بررسی شده است. بیشترین راندمان در $pH = 8$ ، با غلظت کربن فعال 5 gr/L و پس از گذشت 2 ساعت از زمان تماس برابر 85٪ به دست آمده است. داده‌های تعادلی جذب با مدل‌های لانگ‌میر، فرن‌دلیچ، تمکین و دوینین - رادوشکوویچ مقایسه شده و بیشترین مقدار ضریب همبستگی برای مدل فرن‌دلیچ به دست آمده است، که حاکی از ناهمگنی سطح جاذب بوده است. براساس مدل لانگ‌میر، بیشینه‌ی ظرفیت جذب سطحی تک لایه‌ی کربن فعال پوست بادام و گردو به ترتیب 83 mg/gr و 59 mg/gr برآورد شده است. سینتیک جذب نیز از مدل سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم تبعیت کرده است.

واژگان کلیدی: TPH، لانگ‌میر، فرن‌دلیچ، تمکین، دوینین - رادوشکوویچ، پوست بادام، پوست گردو.

۱. مقدمه

براساس مطالعه‌ی صورت گرفته، سالانه بیش از 2 میلیون تن فاضلاب نفتی در پالایشگاه‌های نفت کشورهای خاورمیانه و اتحادیه‌ی اروپا تولید می‌شود، که تخلیه‌ی آن به محیط زیست، سبب بروز معضل اکولوژیکی در سراسر جهان شده است. لذا باید این نوع فاضلاب طوری تصفیه شود که بتواند مورد استفاده‌ی مجدد واقع شود، تا علاوه بر صرفه‌جویی در استفاده از منابع آب از آلودگی محیط زیست نیز محافظت شود.^[۱]

فاضلاب پالایشگاه‌های نفت شامل طیف وسیعی از آلاینده‌هایی با غلظت‌های مختلف و عموماً مضر هستند.^[۲] این نوع فاضلاب به دلیل داشتن مقادیر زیادی ترکیبات چند حلقه‌یی از نوع مواد سمی، در محیط زیست بسیار مقاوم و ماندگارند، و تصفیه‌ی آنها باید در اولویت قرار گیرد.^[۳] ترکیبات نفتی موجود در فاضلاب پالایشگاه‌های نفت، به دلیل سمیت و پایداری بالا، قابلیت تجمع در بدن موجودات زنده و توانایی بقاء در محیط به مدت طولانی، تهدیدی جدی برای محیط زیست محسوب می‌شوند.^[۴]

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۶/۵/۱۳۹۲، اصلاحیه ۱۲/۷/۱۳۹۲، پذیرش ۲۵/۱/۱۳۹۳.

برای تصفیه‌ی فاضلاب پالایشگاه نفت تاکنون از روش‌های متفاوتی استفاده شده است. متداول‌ترین روش‌ها عبارت از فرایندهای بیولوژیکی،^[۵-۷] شیمیایی مانند انعقاد،^[۲] اکسیداسیون شیمیایی،^[۸] و نیز فرایندهای غشایی،^[۹] است. اما در فاضلاب پالایشگاه نفت ترکیبات سخت و مقاومی وجود دارد، که توسط فرایندهای بیولوژیکی به طور مؤثر حذف نمی‌شوند.^[۱۰] مقدار مواد شیمیایی مورد نیاز فرایندهای شیمیایی نیز بسیار زیاد بوده و این فرایندها با تولید لجن همراه و فقط در محدوده‌ی کوچکی از pH قابل بهره‌برداری است.^[۱۱] استفاده از سیستم غشایی نیز برای فاضلاب‌های با حجم بالا نامناسب است.^[۹] لذا، اگر جاذب مورد استفاده ارزان و به سهولت در دسترس باشد، فرایند جذب سطحی، روشی مناسب و جذاب برای تصفیه‌ی پیشرفته‌ی فاضلاب پالایشگاه خواهد بود.^[۱۲] برای تولید جاذب‌های ارزان قیمت با استفاده از مواد ارزان و در دسترس تلاش‌های زیادی صورت گرفته است.^[۱۳-۱۶] پژوهش‌ها نشان داده‌اند که استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب در حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از فاضلاب بسیار مؤثر است.^[۱۷-۱۹] هزینه‌های کربن فعال تجاری نسبتاً بالاست،^[۲۰] و لذا تولید ارزان کربن فعال با خواص قابل مقایسه با کربن فعال تجاری مورد توجه واقع شده است.

جدول ۱. متوسط پارامترهای کیفی خروجی واحد API تصفیه‌خانه‌ی فاضلاب پالایشگاه نفت تهران.

میزان	پارامتر
۲۶۹	اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (mg/L)
۶۸	مجموع هیدروکربن‌های نفتی (mg/L)
۴۳	جامدات معلق (mg/L)
۳۶	دما (°C)
۷٫۲۱	pH

۲.۲. جاذب‌ها

جاذب‌های طبیعی مورد استفاده در این پژوهش، کربن فعال تهیه‌شده از پوست بادام درختی و پوست گردو بوده است.

بدین منظور، پوست بادام درختی و پوست گردو پس از شستشو توسط آب شهر، در آون به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای 105°C خشک و سپس در آسیاب خرد و در نهایت، توسط الک‌های با مش ۳ و ۴ غربال شده و در گروه دانه‌بندی $473-67\text{ }\mu\text{m}$ قرار گرفته است. ذرات پوست بادام و پوست گردو به‌طور مجزا در جرم مشخصی از عامل فعال‌ساز مربوط (برای پوست بادام از محلول کاربیدوری با نسبت آغشتگی ۱۱۵٪ و برای پوست گردو از محلول اسیدفسفریک با نسبت آغشتگی ۱۰۰٪ استفاده شده است) قرار گرفته و ارلن حاوی مخلوط ذرات پوست و عامل فعال‌ساز، به مدت ۲ ساعت بر روی شیکر قرار داده شده است. سپس ذرات پوست از محلول عامل فعال‌ساز، جدا و در دمای محیط خشک شده است. بعد از آن، ذرات به مدت ۱ ساعت در کوره تحت جریان ثابتی از گاز نیتروژن و دمای 500°C قرار گرفته و سپس کوره خاموش و به ذرات کربن فعال حاصل اجازه داده شده است تا به آرامی به دمای محیط برسند.^[۱۸] این ذرات جهت استفاده به‌عنوان جاذب در دسیکاتور محتوی سیلیکاژل نگهداری شده‌اند.

۳.۲. ترکیبات شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش عبارت‌اند از: کلرید روی، اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم جهت فعال‌سازی شیمیایی پوست بادام و پوست گردو و تنظیم pH محلول، تتراکلرو اتیلن، پودر سیلیکاژل و سولفات سدیم جهت اندازه‌گیری TPH. همه‌ی مواد شیمیایی مذکور از نوع آزمایشگاهی و محصول شرکت مرک^۱ بودند. عمده‌ترین دستگاه‌های مورد استفاده، آنالایزر Infracal TPH مدل CVH برای اندازه‌گیری مجموع هیدروکربن‌های نفتی، جارتست مدل Aqualytic جهت هم‌زدن پساب حاوی کربن، ترازوی دیجیتالی مدل Metler-PJ۳۰۰ با دقت 0.001 g گرم و pH متر مدل Metrohm-6۹۱ بوده‌اند.

۴.۲. روش انجام آزمایش‌های جذب

از آنجا که در این پژوهش، بررسی میزان جذب هیدروکربن‌های نفتی پساب پالایشگاه بر روی جاذب‌های طبیعی مد نظر بوده است، با توجه به واقعی بودن پساب و عدم امکان افزایش غلظت آن و دیگر شرایط حاکم بر پژوهش و نیز نتایج حاصل از پژوهش‌های پیشین،^[۲۷-۲۵] pH، زمان تماس و غلظت جاذب به‌عنوان عوامل مورد بررسی در نظر گرفته شده‌اند.

روش کلی انجام آزمایش‌های جذب بدین صورت بوده است که ابتدا نمونه‌هایی از پساب واقعی درون بشرهای یک لیتری ریخته شده و پس از تنظیم pH

پژوهش‌ها نشان داده است که برخی مواد زائد باغبانی نظیر پوست گردو، پوست بادام، و پوست فندق به‌دلیل داشتن مواد لیگنوسولوزی، مواد اولیه‌ی ارزان و مناسبی جهت تولید کربن فعال هستند.^[۲۳] جهت طراحی و استفاده از کربن فعال مواد زائد باغبانی به‌عنوان جاذب، مطالعه بر روی قابلیت‌های جذبی این محصول کاملاً ضروری است؛ که در ادامه، چند نمونه از پژوهش‌های انجام‌شده در این زمینه معرفی شده است.

در پژوهشی در سال ۲۰۱۰، بیشینه‌ی میزان جذب بنزین و هیتان نرمال موجود در آب با نسبت حجمی ۵٪ با استفاده از 10 g گرم باگاس نیشکر در 250 mL میلی‌لیتر از محلول در $\text{pH} = 4.75$ و زمان تعادل ۶۰ دقیقه و دمای اتاق به ترتیب ۹۹ و ۹۰ درصد گزارش شده است.^[۲۳] در پژوهش دیگری (۲۰۰۶) نیز طی مطالعه‌ی بر روی قابلیت جذب مواد نفتی سنگ پرلیت، با افزودن 0.5 تا 5 g گرم پرلیت به مخلوط 400 g گرم نفت خام در 500 mL میلی‌لیتر آب، بیشترین ظرفیت جذب پرلیت را در حدود 7 g گرم مواد نفتی به ازاء هر گرم پرلیت گزارش شده است.^[۲۴] همچنین در مطالعه‌ی در سال ۲۰۰۹ با استفاده از کربن نیمه متخلخل اصلاح‌شده با غلظت 0.2 gr/L در محلول حاوی مشتقات نفتالین، پس از گذشت ۴ ساعت تماس جاذب با محلول در دمای 25°C و غلظت تعادلی 0.14 mmol/L ، به ظرفیت جذبی در حدود 1.5 تا 2.5 میلی‌مول به ازاء هر گرم کربن دست یافتند.^[۲۵] پژوهشگرانی (۲۰۰۸) نیز با استفاده از کربن فعال پودری با غلظت 5 gr/L در $\text{pH} = 6.3$ و زمان تعادل ۳۰ دقیقه، موفق به حذف ۹۲٪ پلی‌وینیل الکل موجود در آب با غلظت اولیه‌ی 50 mg/L شدند.^[۲۶] همچنین در مطالعه‌ی دیگری با افزودن از 0.1 تا 0.5 g گرم کربن فعال کک نفتی به 100 mL محلول هیدروکربن‌های چندحلقه‌ی با غلظت اولیه‌ی $250-3250\text{ }\mu\text{g/L}$ و گذشت زمان تماس ۳۰ دقیقه، موفق به حذف بیش از ۹۰٪ هیدروکربن‌های آروماتیک شدند.^[۲۷] در مطالعه‌ی در سال ۲۰۱۰ هم بر روی حذف فتل با استفاده از کربن فعال هسته‌ی خرما با غلظت 4 gr/L پس از گذشت ۲۴ ساعت از زمان تماس، موفق به حذف ۹۹٪ فتل موجود در پساب با غلظت اولیه‌ی 88 mg/L شدند.^[۲۱]

پژوهش‌های انجام‌شده بر روی تصفیه‌ی فاضلاب واقعی پالایشگاه‌های نفتی بسیار کم است و بیشتر پژوهشگران بر روی تصفیه و حذف یکی از آلاینده‌های موجود در فاضلاب پالایشگاه‌های نفت نظیر: فتل، سولفید، گریس، و دیگر ترکیبات آلی تمرکز کرده‌اند.^[۲۸] از آنجا که تاکنون هیچ گزارشی در زمینه‌ی بررسی جذب مجموع هیدروکربن‌های نفتی پساب واقعی پالایشگاه‌ها مشاهده نشده است، این مطالعه با هدف ارزیابی توانایی جاذب‌های طبیعی کربن فعال پوست بادام و پوست گردو در تصفیه‌ی فاضلاب واقعی پالایشگاه‌های نفت با استفاده از پارامتر TPH (مجموع هیدروکربن‌های نفتی) صورت گرفته است. برای این منظور، علاوه بر بررسی اثر عوامل pH، زمان تماس و غلظت جاذب در راندمان جذب هیدروکربن‌های نفتی پساب، سینتیک، و ایزوترم جذب هیدروکربن‌های نفتی پساب نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. فاضلاب مورد استفاده

فاضلاب مورد استفاده، نمونه‌ی پساب خروجی گرفته‌شده از واحد جداساز API تصفیه‌خانه‌ی فاضلاب پالایشگاه نفت شهید تندگویان تهران بوده است، که مشخصات آن در جدول ۱ ارائه شده است.

در روابط مذکور، C_e غلظت تعادلی ماده‌ی جذب‌شونده در فاز مایع (mg/L) و q_e مقدار ماده‌ی جذب‌شده در هر گرم از جاذب در حالت تعادل (mg/gr) است. انتخاب این مدل‌ها بدین دلیل است که در گزارش‌های علمی اغلب برای توصیف فرایند جذب در فاز مایع از این مدل‌ها استفاده شده است.^[۲۳]

۳. نتایج و بحث

۱.۳. بررسی اثر pH

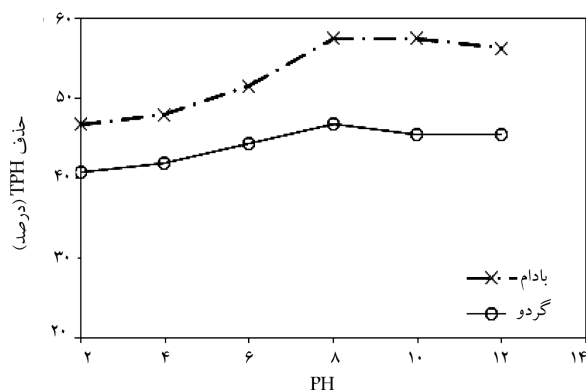
به دلیل خاصیت آمفوتری سطح کربن، خواص جذبی آن ممکن است توسط مقدار pH محلول تحت تأثیر واقع شود. اما نتایج حاصل از آزمایش‌ها که در شکل ۱ ارائه شده است، حاکی از کم اثر بودن عامل pH محلول در جذب هیدروکربن‌های نفتی موجود در پساب پالایشگاه بر روی کربن فعال تهیه‌شده از پوست بادام و پوست گردو است. در این نمودارها با اسیدی‌شدن pH محلول، جذب هیدروکربن‌های نفتی اندکی کاهش یافته است، که عمدتاً به دلیل افزایش جذب H^+ بر روی موقعیت‌های گروه‌های تابعی موجود بر سطح کربن فعال تهیه‌شده از پوست بادام و پوست گردو است، که این پدیده باعث از بین رفتن امکان جذب هیدروکربن‌های نفتی در این موقعیت‌ها می‌شود.^[۱۲]

۲.۳. بررسی اثر زمان تماس

نتایج به‌دست‌آمده از آزمایش‌های بررسی اثر زمان تماس در شکل ۲ نشان می‌دهد که نزدیک به ۹۰٪ جذب، طی ۳۰ دقیقه‌ی اول اتفاق افتاده و با گذشت ۶۰ دقیقه از زمان تماس، فرایند جذب به حالت تعادل رسیده است. همچنین با افزایش زمان تماس و گذشتن از زمان ۶۰ دقیقه، تغییر محسوس دیگری در غلظت هیدروکربن‌های نفتی محلول مشاهده نشده است. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که زمان تماس بهینه‌ی جذب هیدروکربن‌های نفتی بر کربن فعال پوست گردو و بادام در حدود ۳۰ دقیقه است.

۳.۳. بررسی اثر غلظت جاذب

در این مرحله از آزمایش‌ها مشاهده شده است که با افزایش غلظت جاذب از ۰/۲ gr/L تا ۱ gr/L، راندمان حذف TPH با نرخ تقریباً ثابت و قابل ملاحظه‌ی افزایش یافته است؛ اما با بیشترشدن غلظت جاذب از ۱ gr/L تا ۵ gr/L اندازه‌ی



شکل ۱. اثر pH در راندمان حذف TPH ([TPH] = ۶۸ mg/L)، [C] = ۱ gr/L، pH = ۸، rpm = ۱۰۰ سرعت هم‌زن.

نمونه‌ها (با افزودن اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم) و افزودن کربن فعال به آنها، محلول درون بشرها در دمای محیط (۲۳°C) توسط دستگاه جارتست با سرعت ۱۰۰ rpm به مدت ۲ ساعت هم‌زده شد، تا از به تعادل رسیدن واکنش جذب اطمینان حاصل شود.^[۲۷] سپس جهت انجام آنالیز TPH، محلول در مقداری کمتر از ۲ تنظیم شده است. لازم به تذکر است که اندازه‌گیری TPH براساس روش استاندارد ASTM D۳۹۲۱ و با ۳ بار تکرار انجام شده است.^[۲۹]

در مرحله‌ی تعیین pH بهینه، pH نمونه‌ها بر روی مقادیر ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ تنظیم و به اندازه‌ی کربن فعال به هر نمونه افزوده شده است تا غلظت آن در هر نمونه به ۱ gr/L برسد. در مرحله‌ی بررسی اثر زمان تماس، ۵ میلی‌لیتر از پساب درون هر یک از بشرها در فواصل زمانی ۱، ۳، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه از شروع هم‌زدن، جهت آنالیز TPH برداشته شده است. در مرحله‌ی بررسی اثر غلظت جاذب، غلظت جاذب در نمونه‌ها در مقادیر ۰/۲، ۰/۵، ۱، ۲، ۳ و ۵ gr/L تنظیم شده است.

۵.۲. روش بررسی سینتیک جذب

به منظور تعیین زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل فرایند جذب و شناخت مکانیسم کنترل‌کننده‌ی این فرایند، سینتیک جذب و میزان تطابق آن با معادلات سینتیکی مرتبه‌ی اول و مرتبه‌ی دوم بررسی شده‌اند.^[۲۶، ۲۴، ۱۲] معادلات خطی‌سازی شده‌ی سینتیک شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم به صورت رابطه‌های ۱ و ۲ است.^[۲۶]

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln(q_e - q)$ بر حسب t و نمودار $\frac{t}{q}$ بر حسب t می‌توان k_1 و k_2 ثابت نرخ مدل‌های شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم و q_e مقدار ماده‌ی جذب‌شده در جاذب در شرایط تعادل را به دست آورد. در این روابط، t زمان (دقیقه) و q مقدار ماده‌ی جذب‌شده در جاذب (mg/gr) در زمان t است.

۶.۲. روش بررسی ایزوترم جذب

برای بررسی ایزوترم جذب سطحی چندین مدل توسعه و استفاده شده است. هر چند که تاکنون یک مدل عمومی که بتواند بر داده‌های آزمایشگاهی تحت هر شرایطی به‌طور دقیق منطبق شود، یافت نشده است.^[۲۶] در این مطالعه، تطابق داده‌های آزمایشگاهی تعادلی جذب با مدل‌های ایزوترم لانگ‌مویر، فرنللیج، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ بررسی شده است. معادله‌ی مربوط به هر یک از این ایزوترم‌ها به این شرح است (روابط ۳ الی ۶):^[۲۹]

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{لانگ‌مویر} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{فرنللیج} \quad (4)$$

$$q_e = B \ln(A_T C_e) \quad \text{تمکین} \quad (5)$$

$$q_e = (q_s) \exp(-K_{ad} \varepsilon^T) \quad \text{دوبینین - رادوشکویچ} \quad (6)$$

که در رابطه‌ی ۶، ε از رابطه‌ی ۷ به دست می‌آید:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

جدول ۲. راندمان حذف TPH و COD ($[TPH_0] = 68 \text{ mg/L}$) و 269 mg/L COD. $[COD_0] = 269 \text{ mg/L}$ ، زمان تماس = ۲ hr، $\text{pH} = 8$ ، $\text{rpm} = 100$ (سرعت هم‌زن).

جاذب (%)	کربن فعال	
	پوست بادام	پوست گردو
راندمان حذف TPH	۸۸٫۷	۸۵٫۱
راندمان حذف COD	۸۱٫۴	۷۹٫۵

جدول ۳. نتایج حاصل از برازش داده‌ها بر روی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم.

مدل سینتیکی	کربن فعال		ضرایب ثابت مدل
	پوست بادام	پوست گردو	
شبه مرتبه‌ی اول	۰٫۰۴۱	۰٫۰۵۹	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
	۱۵٫۳۸	۱۹٫۶۵	$q_e \text{ (mg/gr)}$
	۰٫۶۴۴	۰٫۸۹۰	R^2
شبه مرتبه‌ی دوم	۰٫۰۰۷۳	۰٫۰۰۶۴	$k_r \text{ (gr/(mg.min))}$
	۴۰	۳۳٫۳	$q_e \text{ (mg/gr)}$
	۰٫۹۷۶	۰٫۹۶۱	R^2

پوست بادام و کربن فعال پوست گردو به مدت ۲ ساعت در $\text{pH} = 8$ انجام شده است. پس از جذب به‌طور عمده شامل آلکان‌های نرمال C_{10} تا C_{20} و هیدروکربن‌های زنجیره‌ی شاخه‌دار میانی و دیگر ترکیبات نفتی بوده است. مقایسه‌ی کروماتوگراف‌های شکل ۴ نشان می‌دهد که پیک بیشتر ترکیبات نفتی پس از فرایند جذب به شدت کاهش یافته است. این مسئله مبین آن است که غلظت ترکیبات نفتی پس از فرایند جذب به مقدار قابل ملاحظه‌ی کاهش یافته و مؤید توانایی کربن فعال پوست بادام و پوست گردو در جذب بیشتر ترکیبات نفتی پس از جذب است.

۵.۳. بررسی سینتیک جذب

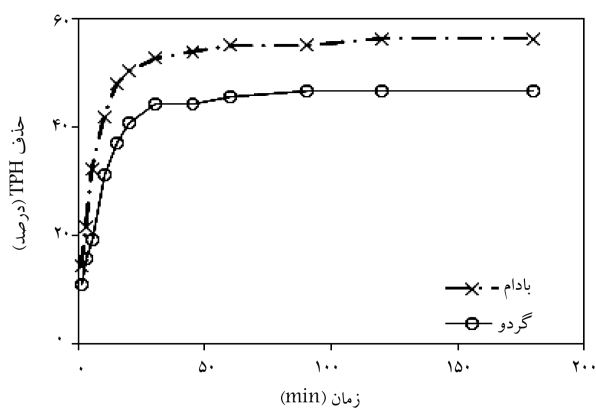
در شکل ۵، نتایج آزمایش‌های بررسی اثر زمان تماس در مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم برازش داده شده و در جدول ۳، نتایج حاصل از این برازش ارائه شده است، که همان مقادیر ضرایب ثابت مدل‌های سینتیکی برای فایند جذب مورد بررسی است.

بنا بر مقادیر ضرایب همبستگی به‌دست آمده برای هر دو مدل، جذب هیدروکربن‌های نفتی بر روی کربن فعال پوست بادام و پوست گردو بیشتر از سینتیک مرتبه‌ی دوم تبعیت می‌کند. نتایج مشابهی نیز برای جذب ترکیبات نفتی بر انواع جاذب‌ها از جمله کربن فعال به‌دست آمده است.^[۲۶،۲۴،۲۳]

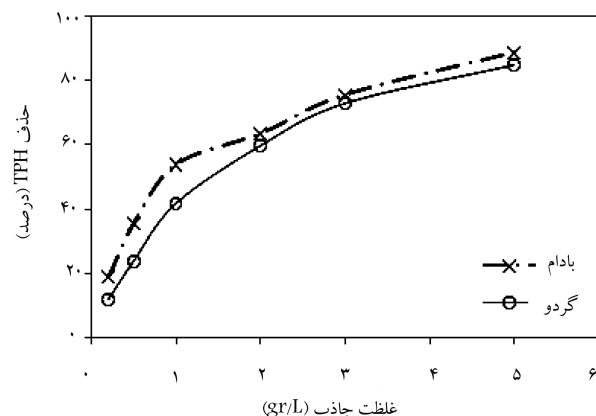
این واقعیت که جذب هیدروکربن‌های نفتی بر روی کربن فعال پوست بادام و پوست گردو از سینتیک مرتبه‌ی دوم تبعیت بیشتری دارد، نشان می‌دهد که مکانیسم غالب کنترل‌کننده‌ی نرخ جذب، نفوذ نیست؛ بلکه جذب هیدروکربن‌های نفتی در سطح جاذب است.^[۲۳]

۶.۳. بررسی مدل‌های ایزوترم جذب

ایزوترم جذب سطحی به‌عنوان یک توصیف ریاضی دقیق از ظرفیت تعادلی جذب، جهت نشان دادن رفتار جذب و تخمین ظرفیت جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفته است.^[۲۵] با برازش ۴ مدل ایزوترم جذب لانگ‌مویر، فرندلیچ، تمکین و دوینین -



شکل ۲. اثر زمان تماس در راندمان حذف TPH ($[TPH_0] = 68 \text{ mg/L}$)، $[C] = 1 \text{ gr/L}$ ، $\text{pH} = 8$ ، $\text{rpm} = 100$ (سرعت هم‌زن).



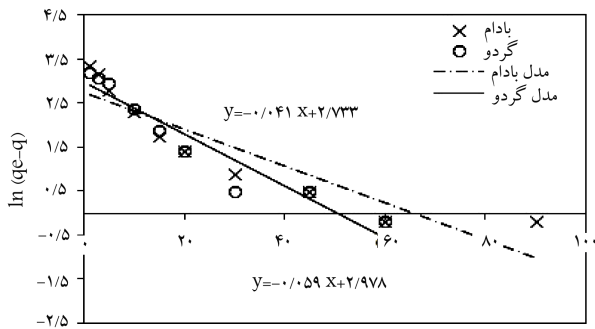
شکل ۳. اثر غلظت جاذب در راندمان حذف TPH ($[TPH_0] = 68 \text{ mg/L}$)، $\text{pH} = 8$ ، $\text{rpm} = 100$ (سرعت هم‌زن).

این نرخ به تدریج کاسته شده است (شکل ۳). به عبارت دیگر، با بیشتر شدن غلظت جاذب از 1 gr/L ، راندمان حذف هیدروکربن‌های نفتی متناسب با افزایش غلظت جاذب نبوده است. هر چند که انتظار می‌رفت با افزایش غلظت جاذب که منجر به افزایش سطح تماس و موقعیت جذب می‌شود، راندمان جذب هیدروکربن‌های نفتی به همان نسبت افزایش یابد. وقوع این نتیجه‌ی خلاف انتظار به این دلیل است که افزایش غلظت جاذب، منجر به چسبیده شدن بخشی از ذرات جاذب به یکدیگر شده است، که کاهش نسبی سطح تماس و موقعیت‌های جذب و در نتیجه کاهش بهره‌وری از جاذب را به دنبال خواهد داشت.^[۲۳]

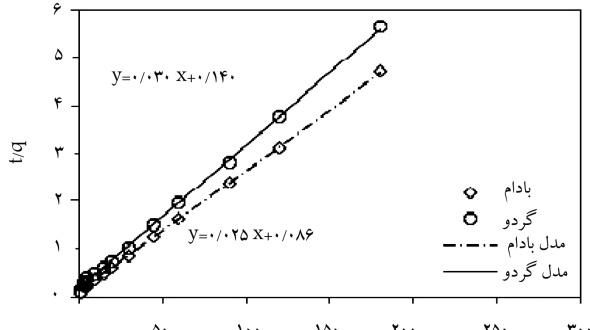
نتایج به‌دست آمده نشان داده است که با استفاده از غلظت 5 gr/L کربن فعال پوست بادام یا کربن فعال پوست گردو به مدت ۲ ساعت در $\text{pH} = 8$ ، می‌توان 85% هیدروکربن‌های نفتی پس از پساب پالایشگاه را حذف کرد. در این شرایط علاوه بر مجموع هیدروکربن‌های نفتی، COD پساب در ابتدا و انتهای فرایند جذب نیز اندازه‌گیری شده است، که نتایج مربوط به آن در جدول ۲ ارائه شده است.

۴.۳. بررسی قابلیت جذب هر یک از ترکیبات نفتی

به منظور بررسی عملکرد جذب در حذف یا کاهش غلظت هر یک از ترکیبات نفتی موجود در پساب، آنالیز کروماتوگرافی گازی/اسپکترومتری جرمی (GC-Mass) بر روی پساب قبل از جذب و بعد از جذب با استفاده از غلظت 5 gr/L کربن فعال

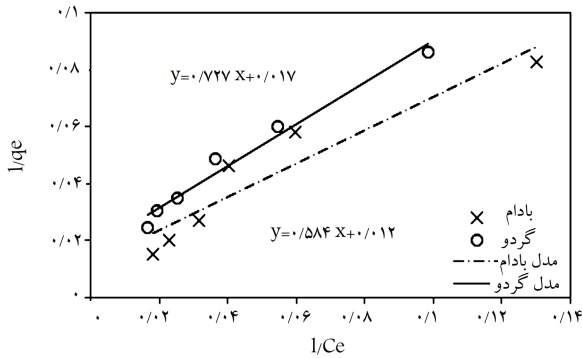


شکل ۳. زمان (min) الف) سینتیک مرتبه اول؛

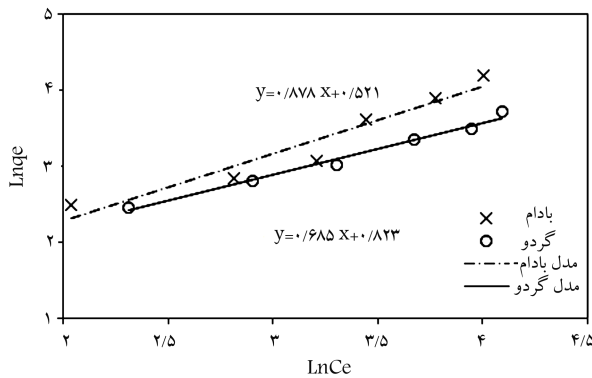


شکل ۴. زمان (min) ب) سینتیک مرتبه دوم

شکل ۵. راندمان حذف TPH.



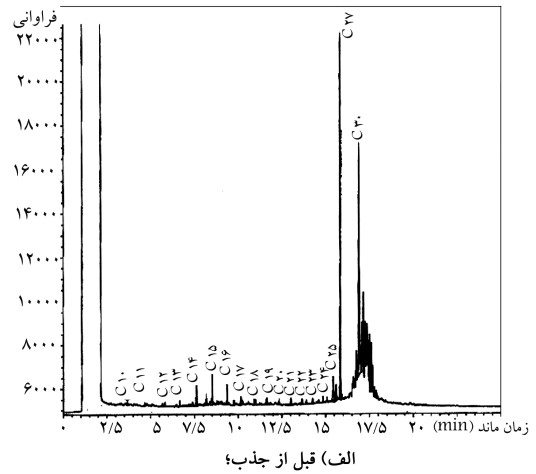
شکل ۶. برازش مدل ایزوترم لانگمویر روی داده‌های تعادلی جذب.



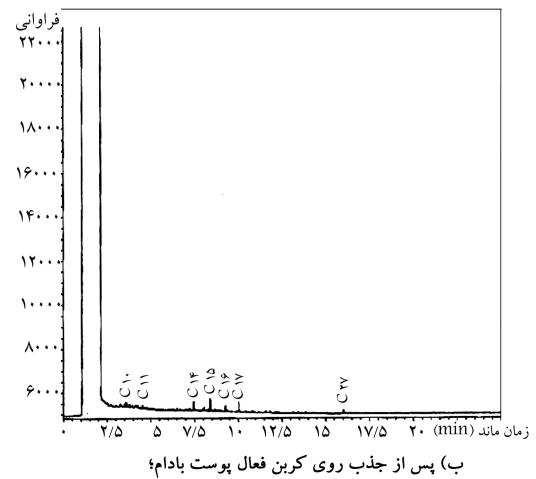
شکل ۷. برازش مدل ایزوترم فرنلیدج روی داده‌های تعادلی جذب.

رادشکویج روی داده‌های تعادلی جذب (شکل‌های ۶ تا ۹)، پارامترهای هر مدل استخراج و مقادیر هر یک به ازاء هر یک از دو نوع کربن فعال مورد استفاده در جدول ۴ ارائه شده است.

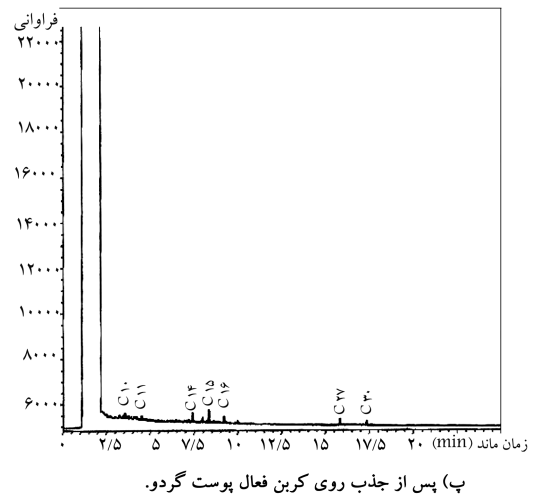
مطابق جدول ۴، مشخص است که مدل فرنلیدج تطابق بیشتری نسبت به ۳ مدل بررسی‌شده دیگر برای جذب هیدروکربن‌های نفتی پساب پالایشگاه بر روی کربن فعال پوست بادام و پوست گردو از خود نشان داده است. این نتیجه حاکی



الف) قبل از جذب؛

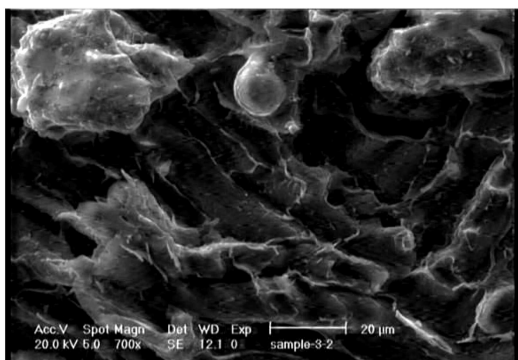


ب) پس از جذب روی کربن فعال پوست بادام؛

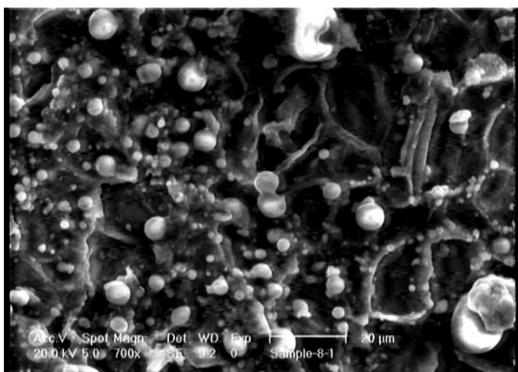


پ) پس از جذب روی کربن فعال پوست گردو.

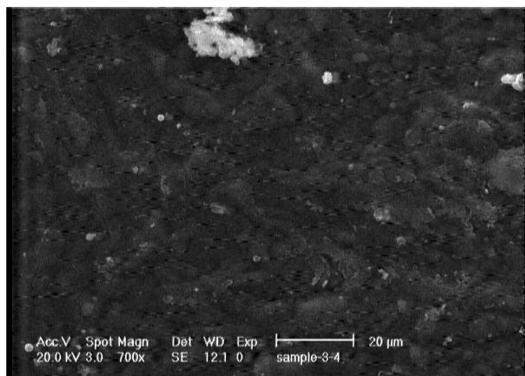
شکل ۴. کروماتوگرافی ترکیب‌های نفتی پساب.



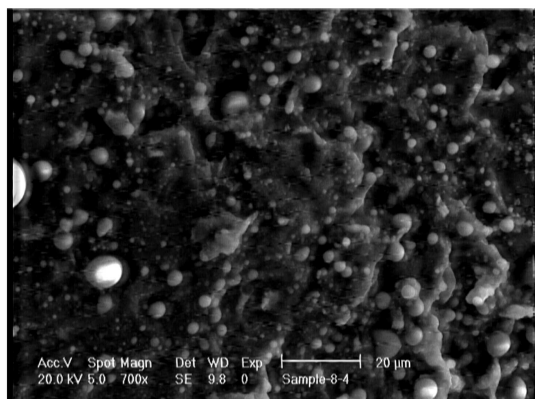
الف) کربن فعال پوست بادام قبل از جذب؛



ب) کربن فعال پوست بادام بعد از جذب؛

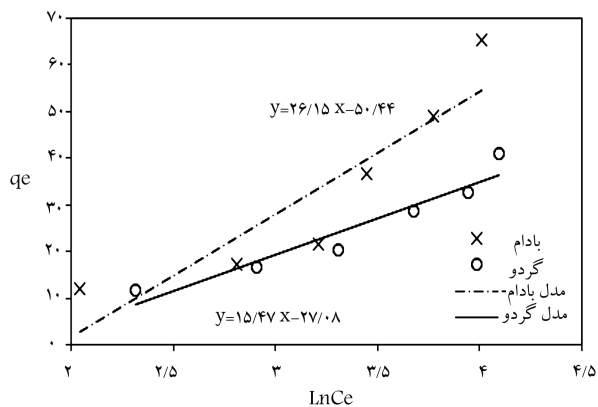


پ) کربن فعال پوست گردو قبل از جذب؛

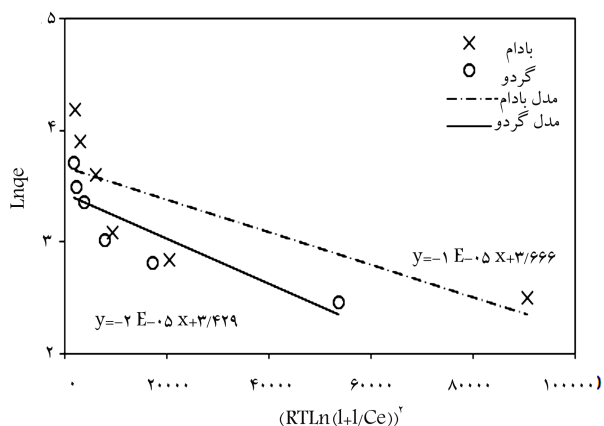


ت) کربن فعال پوست گردو بعد از جذب.

شکل ۱۰. تصویر میکروسکوپی الکترون پویشی از سطح کربن فعال پوست بادام و پوست گردو (بزرگ‌نمایی ۷۰۰ برابر).



شکل ۸. برازش مدل ایزوترم تمکین روی داده‌های تعادلی جذب.



شکل ۹. برازش مدل ایزوترم دو بینین - رادوشکویچ روی داده‌های تعادلی جذب.

از ناهمگنی سطح جاذب و غیریکنواختی موقعیت‌های جذب روی سطح جاذب است. [۲۶]

در مدل ایزوترم فرن‌دلیچ برای هر دو نوع کربن فعال، مقدار n بیشتر از ۱ به دست آمده است؛ که نشان می‌دهد فرایند جذب انجام شده، فرایند فیزیکی مطلوبی است. [۲۵]

بر اساس مدل ایزوترم لانگ‌مویر، بیشینه ظرفیت جذب سطحی تک لایه‌ی کربن فعال پوست بادام و پوست گردو به ترتیب در حدود 83 mg/g و 59 mg/g برآورد شده است. از مدل ایزوترم تمکین نیز می‌توان گرمای فرایند جذب بر روی کربن فعال پوست بادام و پوست گردو را به ترتیب در حدود 26.15 J/mol و 15.47 J/mol برآورد کرد، که مبین وقوع یک فرایند جذب فیزیکی است. [۳۰]

۷.۳. تصاویر میکروسکوپی الکترون پویشی^۲ از جاذب

جهت مشاهده‌ی میزان تأثیر فرایند جذب سطحی در سطح کربن فعال پوست بادام و پوست گردو و منافذ موجود بر روی آنها، تصاویر میکروسکوپی الکترون پویشی از این سطوح در قبل و بعد از تماس با پساب واقعی پالایشگاه طی فرایند جذب در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با مقایسه‌ی تصاویر ارائه‌شده به وضوح مشخص است که ساختار حفره‌ی و خلل و فرج دار سطوح کربن فعال با مولکول‌های متفاوتی پوشانده شده است.

۴. نتیجه گیری

کربن فعال تولیدشده از پوست بادام درختی و پوست گردو، جاذب مناسبی جهت حذف هیدروکربن های نفتی از پساب پالایشگاه است، به طوری که با استفاده از ۵ gr/L از این جاذب طی مدت ۱ ساعت می توان ۸۵٪ هیدروکربن های نفتی پساب پالایشگاه را حذف کرد. pH عامل تأثیرگذاری در فرایند جذب هیدروکربن های نفتی نیست. فرایند جذب با گذشت ۶۰ دقیقه از زمان تماس، به حالت تعادل می رسد، در حالی که نزدیک به ۹۰٪ هیدروکربن های نفتی جذب شده طی ۳۰ دقیقه اول جذب می شوند.

سینتیک جذب هیدروکربن های نفتی پساب پالایشگاه بر روی کربن فعال پوست بادام و پوست گردو از مرتبه ی دوم است. مقایسه ی داده های تعادلی جذب با چندین مدل ایزوترم جذب سطحی نشان داده است که مدل فرندلیچ تطابق بیشتری برای جذب هیدروکربن های نفتی پساب پالایشگاه بر روی کربن فعال پوست بادام و پوست گردو دارد، که این نتیجه حاکی از ناهمگنی سطح جاذب و غیریکنواختی موقعیت های جذب روی سطح جاذب است. همچنین بزرگ تر بودن مقدار n از ۱ در مدل فرندلیچ نشان داده است که فرایند جذب انجام شده، فرایند فیزیکی مطلوبی است.

جدول ۴. مقادیر به دست آمده برای پارامترهای ۴ ایزوترم مورد بررسی.

نام ایزوترم	مقدار به ازاء کربن فعال		پارامترهای ایزوترم
	پوست بادام	پوست گردو	
لانگ مویر	۰٫۰۲۳۴	۰٫۰۲۰۵	K_L (L/mg)
	۵۸٫۸۲۴	۸۳٫۳۳	Q_0 (mg/gr)
فرندلیچ	۰٫۹۱۶	۰٫۷۱۱	R^2
	۱٫۴۶۰	۱٫۱۳۹	n
تمکین	۲٫۲۷۷۳	۱٫۶۸۳۷	K_F ((mg/gr)(L/mg) ^{1/n})
	۰٫۹۷۵	۰٫۹۳۵	R^2
دوبینین - رادشکوچ	۰٫۱۷۳۷	۰٫۱۴۵۳	A_T (L/gr)
	۱۵٫۴۷	۲۶٫۱۵	B (J/mol)
	۰٫۹۲۰	۰٫۸۱۶	R^2
	۳٫۰۸۴۶	۳۹٫۰۹۵	q_s (mg/gr)
	۰٫۰۰۰۰۰۲	۰٫۰۰۰۰۰۱	K_{ad} (mol ² /kJ ²)
	۰٫۶۷۱	۰٫۴۰۱	R^2

پانویس ها

1. Merck
2. scanning electron Microscopy

منابع (References)

1. Salahi, A., Noshadi, I., Badrnezhad, R., Kanjilal, B. and Mohammadi, T. "Nano-porous membrane process for oily wastewater treatment: Optimization using response surface methodology", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1**(3), pp. 218-225 (2013).
2. Santo, C.E., Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Bhatnagar, A., Kumar, E. and Boaventura, R.A.R. "Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant", *Chemical Engineering Journal*, **183**, pp. 117-123 (2012).
3. Wake, H. "Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment", *Estuar. Coast Shelf Sci.*, **62**(1-2), pp. 131-140 (2005).
4. Diyauddin, B.H., Daud, W.M.A.W. and Abdul Aziz, A.R. "Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review", *Process Safety and Environmental Protection*, **89**(2), pp. 95-105 (2011).
5. Schneider, E.E., Cerqueira, A.C.F.P. and Dezotti, M. "MBBR evaluation for oil refinery wastewater treatment with post-ozonation and BAC for wastewater reuse", *Water Science & Technology*, **63**(1), pp. 143-148 (2011).
6. Rastegar, S.O., Mousavi, S.M., Shojaosadati, S.A. and Sheibani, S. "Optimization of petroleum refinery effluent treatment in a UASB reactor using response surface methodology", *Journal of Hazardous Materials*, **197**, pp. 26-32 (2011).
7. Gargouri, B., Karray, F., Mhiri, N., Aloui, F. and Sayadi, S. "Application of a continuously stirred tank bioreactor (CSTR) for bioremediation of hydrocarbon-rich industrial wastewater effluents", *Journal of Hazardous Materials*, **189**(1-2), pp. 427-434 (2011).
8. Abdelwahab, O., Amin, N.K. and El-Ashtouky, E.-S.Z. "Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, **163**(2-3), pp. 711-716 (2009).
9. Rahman, M.M. and Al-Malack, M.H. "Performance of a crossflow membrane bioreactor (CF-MBR) when treating refinery wastewater", *Desalination*, **191**(1-3), pp. 16-26 (2006).
10. Chavan, A. and Mukherji, S. "Treatment of hydrocarbon-rich wastewater using oil degrading bacteria and phototrophic microorganisms in rotating biological contactor: Effect of N:P ratio", *Journal of Hazardous Materials*, **154**(1-3), pp. 63-72 (2008).
11. Kuyukina, M.S., Ivshina, I.R., Serebrennikova, M.K., Krivorutchko, A.B., Podorozhko, E.A., Ivanov, R.V. and Lozinsky, V.I. "Petroleum-contaminated water treatment in a fluidized-bed bioreactor with immobilized Rhodococcus cells", *Int. Biodeterioration Biodegrad.*, **63**(4), pp. 427-432 (2009).
12. El-Naas, M.H., Al-Zuhair, S. and Abu Alhaija, M. "Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, **162**(3), pp. 997-1005 (2010).
13. Purnomo, C.W., Salim, C. and Hinode, H. "Effect of the activation method on the properties and adsorption behavior of bagasse fly ash-based activated carbon", *Fuel Processing Technology*, **102**, pp. 132-139 (2012).
14. Nahil, M.A. and Williams, P.T. "Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks", *Biomass and Bioenergy*, **37**, pp. 142-149 (2012).

15. Jasiński-Hałat, M. and Majewski, D. "Preparation of activated carbons from willow (*Salix* spp.). Part 3: Activation with sodium and potassium compounds", *Przemysł Chemiczny*, **91**(7), pp. 1412-1415 (2012).
16. Isil Gurten, I.; Ozmak, M.; Yagmur, E. and Aktas, Z. "Preparation and characterization of activated carbon from waste tea using K_2CO_3 ", *Biomass and Bioenergy*, **37**, pp. 73-81 (2012).
17. Theydan, S.K. and Ahmed, M.J. "Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by $FeCl_3$ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **97**, pp. 116-122 (2012).
18. Al Bahri, M., Calvo, L., Gilarranz, M.A. and Rodriguez, J.J. "Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water", *Chemical Engineering Journal*, **203**(1), pp. 348-356 (2012).
19. Arami-Niya, A., Ashri Wan Daud, W.M., Mjalli, F.S., Abnisa, F. and Shafeeyan, M.S. "Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology", *Chemical Engineering Research and Design*, **90**(6), pp. 776-784 (2012).
20. Babel, S. and Kurniawan, T.A. "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review", *J. Hazard. Mater.*, **97**(1-3), pp. 219-243 (2003).
21. Ioannidou, O. and Zabaniotou, A. "Agricultural residues-as precursors for activated carbon production -A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**, pp. 1966-2005 (2007).
22. Suhas, A., Carrott, P.J.M. and Ribeiro Carrott, M.M.L. "Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review", *Bioresource Technology*, **98**(12), pp. 2301-2312 (2007).
23. Brandão, P.C., Souza, T.C., Ferreira, C.A., Hori, C.E. and Romanielo, L.L. "Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent", *Journal of Hazardous Materials*, **175**(1-3), pp. 1106-1112 (2010).
24. Bastani, D., Safekordi, A.A., Alihosseini, A. and Taghikhani, V. "Study of oil sorption by expanded perlite at 298.15K", *Separation and Purification Technology*, **52**(2), pp. 295-300 (2006).
25. Anbia, M. and Moradi, S.E. "Adsorption of naphthalene-derived compounds from water by chemically oxidized nanoporous carbon", *Chemical Engineering Journal*, **148**(2-3), pp. 452-458 (2009).
26. Behera, S.K., Kim, J.H., Guo, X. and Park, H.S. "Adsorption equilibrium and kinetics of polyvinyl alcohol from aqueous solution on powdered activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, **153**(3), pp. 1207-1214 (2008).
27. Yuan, M., Tong, S., Zhao, S. and Jia, C.Q. "Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon", *Journal of Hazardous Materials*, **181**(1-3), pp. 1115-1120 (2011).
28. Diyauddin, B.H., Abdul Aziz, A.R. and Daud, W.M.A.W. "Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process", *Chemical Engineering Research and Design*, **90**(2), pp. 298-307 (2012).
29. Ayguun, A., Yenisoay-Karakas, S. and Duman, I. "Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties", *Microporous and Mesoporous Materials*, **66**(2-3), pp. 189-195 (2003).
30. Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M. and Dada, O. "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} onto phosphoric acid modified rice husk", *IOSR Journal of Applied Chemistry*, **3**(1), pp. 38-45 (2012).