Archive of SID

نشریه علوم و مهندسی جداسازی
دوره دهم ، شماره دوم، سال ۱۳۹۷ ، صفحه ۲۰-۲۹

Journal of Separation Science and Engineering
Vol. 10, No. 2, (2019), pp. 20-29

# بهینه‌سازی بازیافت خاک رنگبر مستعمل با استفاده از دی‌اکسیدکربن فوق‌بحرانی به روش سطح پاسخ

مرضیه کاظمی[۱]، امیر حیدری [۱،*]، محمد خرم[۲]، فریدون اسماعیل زاده[۲]

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
۲. دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

**مشخصات مقاله**

**تاریخچه مقاله:**
**دریافت: ۱۵ اسفند ۱۳۹۶**
**دریافت پس از اصلاح: ۷ مرداد ۱۳۹۷**
**پذیرش نهایی: ۳۱ شهریور ۱۳۹۷**

**کلمات کلیدی:**
استخراج فوق‌بحرانی
دی‌اکسیدکربن فوق‌بحرانی
خاک رنگبر مستعمل
روش سطح پاسخ
بهینه‌سازی

**چکیده**

رنگبری با استفاده از خاک رنگبر یکی از فرآیندهای اساسی در تصفیه روغن‌های خوراکی می‌باشد. خاک رنگبر مستعمل حاصله محتوی ۲۰ تا ۴۰ درصد وزنی روغن می‌باشد، بنابراین آماده برای اکسیداسیون سریع و اشتعال می‌باشد. برای جلوگیری از مشکلات زیست محیطی، ضروری است فرآوری مناسبی روی خاک رنگبر مستعمل قبل از دفن آن در زمین صورت گیرد. هدف از این پژوهش بررسی درصد حذف روغن از خاک رنگبر با استفاده از فرآیند استخراج فوق‌بحرانی می‌باشد. آزمایش‌ها بر مبنای طرح مرکب مرکزی با چهار پارامتر طراحی گردید و نتایج با استفاده از روش سطح پاسخ تحلیل و بهینه‌سازی شدند. طبق نتایج مدل ریاضی پیشنهادی، بهترین شرایط عملیاتی در فشار ۲۰۰ بار، دمای ۴۴ درجه سانتی‌گراد، شدت جریان حلال ۰/۰۴ میلی‌لیتر بر ثانیه و زمان ۹۰ دقیقه تعیین گردید. تحت شرایط بهینه به دست آمده، درصد استخراج ۳/۲۶ درصد بود که انطباق مناسبی با مقدار پیش‌بینی شده (۳/۴۹ درصد) توسط مدل مربوط داشت.

* عهده دار مکاتبات
Heydari@uma.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.



www.SID.ir

Archive of SID

## ۱-مقدمه

آلودگی محیط زیست بواسطه پسماندهای حاصل از صنایع، یکی از مهمترین مسائل قابل توجه در جهان امروز به شمار می‌رود که مشکلات زیست محیطی، اقتصادی و بهداشتی بسیاری را برای جوامع بشری به همراه داشته است. از این‌رو ارائه راهکارهایی برای حذف و یا کاهش پسماندها امری ضروری می‌باشد. خاک رنگبر مستعمل یکی از پسماندهای صنعت تصفیه روغن خوراکی می‌باشد که در مرحله رنگبری از روغن خام تولید می‌شود. این خاک حاوی ۴۰-۲۰ درصد روغن، چربی و رنگدانه‌ها می‌باشد و اگر به صورت صحیح و اصولی فرآوری و دفن نشود علاوه بر احتمال اشتعال خود به خودی، موجب متصاعد شدن بوی نامطبوع در محیط خواهد شد [۱, ۲].

به منظور بازیافت و احیاء خاک رنگبر مستعمل مجدد این خاک پژوهش‌های گسترده‌ای صورت گرفته است که شامل استفاده از روش‌های تصفیه شیمیایی [۳, ۴]، حرارتی [۵]، استخراج با حلال آلی [۶, ۷] می باشد و در کنار این روشها می‌توان با استفاده از فناوری‌های نوین، کارایی کمی و کیفی این فرآیندها را افزایش داد.

در سال‌های اخیر استخراج با سیالات فوق‌بحرانی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. از مهمترین سیالات مورد استفاده در این زمینه، دی‌اکسیدکربن می‌باشد. قدرت حلالیت سیالات فوق‌بحرانی در حدود مایعات است، در حالی که خصوصیات انتقالی معمول در حدود گازها را دارا می‌باشد. ویژگی‌هایی همچون ویسکوزیته پایین، قدرت نفوذ بالا و دانسیته بالای این سیالات سبب بروز خصوصیات انتقال جرم بهتر آنها در مقایسه با حلال‌های معمولی می‌گردد [۸, ۹]. از مهم‌ترین مزیتهای استخراج با سیالات فوق‌بحرانی می‌توان به کاهش زمان استخراج، کامل بودن فرآیند استخراج، انتخاب پذیری بالا، عدم استفاده از حلال‌های آلی، جداسازی کامل و آسان حلال، افزایش صرفه اقتصادی و نیزکاهش ضایعات اشاره نمود [۱۰]. از مهم‌ترین نتایج بدست آمده در زمینه بازیافت خاک رنگبر مستعمل با استفاده فناوری فوق‌بحرانی می‌توان به بازیابی ۹۷ درصد روغن باقیمانده در خاک مستعمل، ضمن دستیابی به خاکی با میزان فعالیتی در حدود ۵۰ درصد فعالیت خاک رنگبر استفاده نشده اشاره نمود [۱۱]. از سویی دیگر روغن استخراج شده را می‌توان در تولید بیودیزل استفاده کرده و به عنوان جایگزینی مناسب به جای دیزل به بازار عرضه نمود [۱۲].

بررسی‌ها نشان می‌دهند که در حال حاضر در کشور ما مدیریت جامعی در ارتباط با پسماند خاک رنگبر مستعمل وجود ندارد، لذا در این مطالعه به منظور احیاء و بازیافت خاک رنگبر مستعمل و رفع مشکلات زیست محیطی ناشی از رهاسازی این پسماند، کارایی استخراج با سیال فوق‌بحرانی و نیز پارامترهای اثرگذار در این روش مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

گاز دی‌اکسیدکربن با خلوص ۹۹/۹ درصد از مجتمع صنعتی ابوقداره شیراز و خاک رنگبر مستعمل از کارخانه روغن نباتی نرگس واقع در شهر شیراز تهیه گردید. میزان چربی و رطوبت موجود در خاک رنگبر مستعمل توسط کارشناسان آزمایشگاه آزمون‌گستر کارخانه روغن نباتی نرگس شیراز تعیین گردیده که نتایج این آزمون‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

**جدول (۱) آزمون چربی و رطوبت خاک رنگبر مستعمل**

| ردیف | ویژگی/شرح آزمون | نتیجه آزمون | روش مرجع |
|---|---|---|---|
| ۱ | چربی (درصد وزنی) | ٪۳۹ | سوکسله |
| ۲ | رطوبت (درصد وزنی) | ۱/٪۶۱ | استاندارد ملی ایران شماره ۴۲۹۱ |

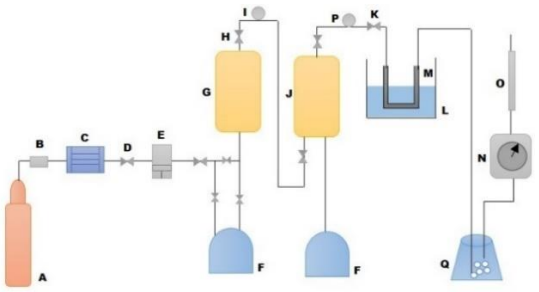
### ۲-۲- شرح آزمایش

آزمایش‌ها در دستگاه ساخته شده در آزمایشگاه تحقیقاتی ترمودینامیک نفت و گاز دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه شیراز انجام گرفت. شماتیک این دستگاه، در شکل ۱ نمایش داده شده است [۱۳]. در هر آزمایش مقدار ۲۰ گرم خاک رنگبر مستعمل در سبد ساخته شده از فولاد ضد زنگ بارگیری و در ظرف استخراج قرار داده شد. پس از روشن نمودن دستگاه، ایجاد فشار توسط پمپ صورت می‌گیرد که برای افزایش کارایی آن، دی‌اکسیدکربن ابتدا وارد سردکننده می‌شود تا دمای آن به حدود ۲۰- درجه سانتی‌گراد برسد و پس از آن وارد پمپ می‌شود. پمپ فشار دی‌اکسیدکربن را به بالاتر از نقطه بحرانی می‌رساند و به منظور جلوگیری از نوسانات فشار، سیال وارد ظرف نوسانگیر شده و به دنبال آن وارد یک لوله مارپیچ می‌گردد. این لوله در


www.SID.ir

Archive of SID

مخزن آب گرم با دمای ثابت قرار دارد تا دمای سیال را به دمای فوق‌بحرانی برساند. کنترل دما و فشار سیستم به‌ترتیب با کنترل کننده‌های دیجیتالی مجهز به ترموکوپل از نوع (PT-100) با دقت ۱± درجه سانتی‌گراد و فشارسنج عقربه‌ای با دقت ۱± بار در گستره فشاری صفر تا ۲۵۰ بار صورت می‌گیرد. پس از آن که سیال به دما و فشار فوق‌بحرانی رسید، ۶۰ میلی‌لیتر گاز دی اکسیدکربن وارد ظرف استخراج می‌شود تا نمونه و سیال فوق‌بحرانی در تماس یکدیگر قرار گیرند. جنس ظرف استخراج از استیل ضد زنگ ۳۱۶ می‌باشد که برای ممانعت از حمل مواد توسط حلال، در دو انتهای این ظرف از فیلتر پارچه‌ای (۵۰ میکرومتر) از جنس استیل ضد زنگ استفاده شده است. پس از گذشت مدت زمان لازم جهت استخراج به صورت استاتیک، شیر خروجی ظرف استخراج باز شده و با تنظیم مقدار جریان خروجی، فشار به فشار اتمسفر کاهش می‌یابد. تنظیم شدت جریان در هر آزمایش با دقت بسیار زیادی انجام گرفته و در طول زمان دینامیک به صورت دقیق کنترل گردیده که این مرحله یکی از مهم‌ترین و حساس‌ترین بخش‌های فرآیند می‌باشد. سپس دی‌اکسیدکربن برای اندازه‌گیری حجم گاز مصرفی وارد دستگاه جریان‌سنج مرطوب با دقت ۰/۰۰۰۰۳ متر مکعب و پس آن جهت اندازه‌گیری دبی حجمی گاز، وارد دستگاه جریان‌سنج حبابی می‌شود. در تمام آزمایش‌ها حجم گاز ۶۰ میلی‌لیتر می باشد. در نهایت درصد حذف روغن بر اساس اندازه‌گیری وزن مواد جداشده از گاز به مقدار روغن موجود در ۲۰ گرم خاک مستعمل (حدود ۷/۸ گرم) بدست می‌آید. وزن مواد جدا شده از گاز دی‌اکسیدکربن به وسیله ترازوی دیجیتالی با دقت یک ده هزارم گرم اندازه‌گیری می‌شود.




**شکل (۱) نمای شماتیک دستگاه آزمایشگاهی استخراج با استفاده از دی‌اکسیدکربن فوق‌بحرانی**

**A: منبع گاز دی‌اکسیدکربن، B: صافی، C: سردکننده، D: شیر یکطرفه، E: پمپ فشار قوی، F: مخزن آب گرم، G: ظرف نوسان‌گیر، H: شیر اطمینان، I: فشارسنج عقربه‌ای، P: ترانسمیتر فشار، J: ظرف استخراج، K: شیر انبساط، L: ظرف یخ، M: جداکننده، Q: نشان‌دهنده جریان گاز، N: جریان‌سنج مرطوب، O: دبی‌سنج حبابی**

## ۲-۳- طراحی آزمایش

بررسی کامل تأثیر متغیرهای مختلف برروی فرآیندها موجب افزایش تعداد آزمایش، زمان و هزینه می‌شود. طراحی آزمایشات یک روش آماری مؤثر و عملی جهت ارزیابی دقیق و اقتصادی متغیرها و پاسخ‌های فرآیند می‌باشد و می تواند علاوه بر مدل‌سازی، بهینه‌سازی فرآیند را نیز انجام دهد [۱۴]. روش سطح پاسخ به دلیل تسهیل روند تحقیق، کاهش زمان و هزینه‌ها، متداول‌ترین روش برای مطالعه فرآیندها می‌باشد. این روش مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی جهت تعیین اثر متقابل متغیرهای مؤثر بر فرآیند و تعیین مقادیر بهینه این متغیرها می‌باشد. برای پیش‌بینی رفتار پاسخ، یک معادله چند جمله‌ای درجه دوم مطابق معادله ۱ تعریف می‌گردد:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^{k} a_i x_i + \sum_{i=1}^{k} a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=i+1}^{k} a_{ij} x_i x_j + \varepsilon \qquad (۱)$$

که $j>i$ ،Y پاسخ پیش‌بینی شده، $a_0$ ثابت مدل، $a_i$ ضرایب خطی، $a_{ij}$ ضرایب اثر متقابل، $a_{ii}$ ضرایب مرتبه دوم، $x_i$ متغیرهای مستقل، k تعداد متغیرها و ε خطای همراه می‌باشد [۱۵-۱۷]. در این مطالعه طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ بر پایه اصول طرح مرکب مرکزی با استفاده از نرم افزار Design Expert (7.0.0) صورت گرفت. چهار متغیر مؤثر بر این فرآیند عبارت از فشار گاز، دما، شدت جریان حلال و زمان می باشند و هر کدام از متغیرها در ۵ سطح و با ۶ بار تکرار در نقطه مرکز (به منظور تکرارپذیری فرآیند) می باشند. مقادیر کدگذاری شده و نیز مقدار واقعی مربوط به هر کد برای هر کدام از متغیرها، در جدول ۲ آورده شده است.

**جدول(۲) سطوح کدگذاری شده و مقادیر واقعی پارامترهای بازیافت خاک به روش فوق‌بحرانی**

| متغیرهای مستقل | واحد | نماد | سطوح | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | +۲ | +۱ | ۰ | -۱ | -۲ |
| زمان | min | A | ۱۱۰ | ۹۰ | ۷۰ | ۵۰ | ۳۰ |
| شدت جریان حلال | mL/s | B | ۰/۱ | ۰/۰۸ | ۰/۰۶ | ۰/۰۴ | ۰/۰۲ |
| فشار | bar | C | ۲۰۰ | ۱۸۰ | ۱۶۰ | ۱۴۰ | ۱۲۰ |
| دما | °C | D | ۵۵ | ۵۰ | ۴۵ | ۴۰ | ۳۵ |


www.SID.ir

Archive of SID

ماتریس آزمایش‌ها که تعداد آزمایش‌ها و سطوح متغیرها در هر آزمایش را مشخص می‌کند به همراه نتایج بدست آمده، در جدول ۳ آورده شده است.

## ۳- ۳- نتایج و بحث

با آنالیز نتایج، مدلی جهت تطابق با داده‌های بدست آمده توسط نرم افزار حاصل گردید که این مدل با آستانه احتمال ۰/۰۵ (سطح اطمینان ۹۵ درصد) معنی‌دار می باشد و می تواند برای آنالیز نتایج مورد استفاده قرار بگیرد. مدل انتخاب شده برای پاسخ بازیافت خاک به روش فوق‌بحرانی، معادله درجه دوم می باشد که متغیرهای مستقل انتخاب شده و پاسخ را به یکدیگر مرتبط می‌کند. شکل کلی مدل اصلاح شده (بدون در نظر گرفتن پارامترهای بی‌اثر) به صورت زیر می‌باشد:

$$\text{Oil Removal} = -5.30 + 0.05\,\text{Time} + 18.75\,\text{Flow rate} - 0.01\,\text{Pressure} + 0.17\,\text{Temperature} - 0.26\,\text{Time}\times\text{Flow rate} - 2.38\text{E-}4\,\text{Time}\times\text{Pressure} + 6.04\text{E-}4\,\text{Time}\times\text{Temperature} - 1.14\text{E-}3\,\text{Pressure}\times\text{Temperature} - 1.04\text{E-}4\,\text{Time}^2 - 115.634\,\text{Flow rate}^2 + 2.96\text{E-}4\,\text{Pressure}^2 \quad (۲)$$

مدل با تحلیل واریانس که در جدول ۴ آورده شده است مورد ارزیابی قرار گرفت. مدل پیشنهاد شده به کمک آزمون عدم برازش مورد بررسی قرار گرفت که با توجه به مقدار P (۰/۲۷۷۷) برای پاسخ، معنی‌دار نبود و در نتیجه کیفیت برازش مدل تایید شد. با توجه به مقدار عددی P در این جدول فشار، شدت جریان حلال و زمان متغیرهای بسیار مؤثر و دما متغیر مؤثر بر روی پاسخ می‌باشد. مقادیر $R^2$، $R^2_{adj}$ و $R^2_{Pred}$ برای مدل بازیافت خاک به روش فوق‌بحرانی به ترتیب ۰/۹۵۶۴، ۰/۹۲۹۸ و ۰/۸۴۴۲، می‌باشند که نشان می‌دهند مدل دارای دقت قابل قبولی می باشد.

به منظور بررسی اثر متغیرهای مستقل، نمودارهای دوبعدی دو پارامتری )نمودارهای کانتور( و نمودارهای سه بعدی مورد ارزیابی قرار گرفتند. این نمودارها، رابطه بین پاسخ و دو متغیر مستقل را در حالی‌که متغیرهای دیگر ثابت می‌باشند، نشان می‌دهند. حلالیت دی‌اکسیدکربن فوق‌بحرانی عاملی مهم در بازده استخراج می‌باشد که با تغییر دانسیته، ویسکوزیته و نفوذ سیال فوق‌بحرانی تغییر می‌کند. به عبارت دیگر شرایط ترمودینامیکی دما و فشار (دانسیته سیال فوق‌بحرانی) فاکتورهای اساسی در فرآیند استخراج فوق‌بحرانی می‌باشند [۱۸]. همان‌گونه که در شکل۳-الف-۱ نشان داده شده است، افزایش فشار در یک دمای معین باعث افزایش میزان استخراج می‌شود که نشان‌دهنده مؤثرتر بودن افزایش انحلال‌پذیری روغن در نتیجه‌ی افزایش دانسیته است. به بیان دیگر افزایش فشار منجر به افزایش قدرت حلالیت دی‌اکسیدکربن و افزایش نیروی پیوندی حلال با حل‌شونده می‌گردد. از طرف دیگر با بالا رفتن فشار، فاصله بین مولکولی کاهش می‌یابد و در نتیجه برخوردهای مؤثر بین مولکول‌های حلال یعنی دی‌اکسیدکربن و روغن موجود در خاک افزایش یافته و باعث افزایش بازده استخراج می‌گردد.

افزایش دما سبب کاهش دانسیته دی‌اکسیدکربن می‌شود که در نتیجه منجر به کاهش قدرت حل‌کنندگی حلال می‌شود. از سوی دیگر افزایش دما، فشار بخار نمونه را افزایش می‌دهد که سبب افزایش حلالیت‌پذیری روغن در دی‌اکسیدکربن فوق‌بحرانی می‌شود. به بیان دیگر در فشارهای بالاتر، حلالیت با دما افزایش می‌یابد که این موضوع به خاطر تأثیر فشار بخار مواد حل‌شده در فاز فوق‌بحرانی می‌باشد. بنابراین افزایش دما در فشار ثابت بستگی به این دارد که فشار بخار جزء حل‌شونده یا دانسیته حلال غالب باشد [۱۸]. با توجه به شکل۳-الف-۱، افزایش میزان استخراج با افزایش دما در یک فشار ثابت نشان‌دهنده افزایش فشاربخار نمونه می‌باشد.

انتخاب مناسب زمان استاتیک نیز از جمله پارامترهای مهم در استخراج فوق‌بحرانی است که سبب برقراری تعادل بین جزء حل‌شونده و حلال و درنتیجه افزایش بازده استخراج می‌شود. همان‌گونه که از نتایج مشخص است افزایش زمان از ۳۰ دقیقه به ۹۰ دقیقه سبب تغییر زیادی در میزان استخراج (در حدود ۶۵ درصد) می‌گردد این در حالی است که در زمان‌های بالاتر تغییر قابل توجهی در میزان استخراج وجود ندارد (در حدود ۵ درصد). در شکل‌های ۳-الف-۲ و ۳-الف-۳ نیز این نتایج قابل مشاهده می‌باشد. در این نوع استخراج، با افزایش شدت جریان حلال این امکان بوجود می‌آید که سیال تازه بیشتری در تماس با نمونه باشند و باعث می‌شود درصد استخراج افزایش پیدا کند. از طرف دیگر شدت جریان می‌تواند اثر معکوس بر روی درصد استخراج داشته باشد، بدین معنی که اگر شدت جریان خیلی زیاد باشد حلال زمان ماند کافی در ظرف استخراج برای حل کردن حل‌شونده نخواهد داشت و در نتیجه بایستی شرایط بهینه ای را برای عملیات استخراج تعیین نمود. همان‌گونه که در شکل۳-الف-۴ نشان داده شده است، با افزایش شدت جریان از شرایط تعادل دور شده و نیز


www.SID.ir

Archive of SID

فرصت انتقال جرم هم وجود نخواهد داشت و در نتیجه میـزان استخراج کاهش می‌یابد.

به منظور بهینه‌سازی شرایط، از روش سطح پاسخ و مدل معنی دار پیشنهادی استفاده گردید. فشار ۲۰۰ بار، دمـای ۴۴ درجه سانتی‌گراد، شدت جریان حلال ۰/۰۴ میلی‌لیتر بر ثانیـه و زمان ۹۰ دقیقه به عنوان مقادیر بهینه تعیین شدند و میـزان استخراج پیش‌بینی شده در این شرایط برابر ۳/۴۹ درصد بـود. آزمایش تکمیلی و تاییدی در همین شرایط بهینه انجام گرفت و مقـدار اسـتخراج ۳/۲۶ درصـد بدسـت آمـد کـه بـا مقـدار پیش‌بینی شده مطابقت خوبی داشته است. میزان پایین درصد حذف در این تحقیق به این دلیل می باشد که نسبت حلال به کار رفته به مـاده حـاوی روغـن بـا توجـه بـه محـددیت هـای سیستم آزمایشگاهی بسیار کم می باشد. در این تحقیـق بـرای ۲۰ گرم از خاک رنگبر مستعمل، فقط ۶۰ میلی‌لیتر از گاز دی اکسید کربن استفاده شده است.

**جدول (۳) شرایط آزمایش بازیافت خاک به روش فوق‌بحرانی**

| آزمایش | زمان (min) | شدت جریان حلال (mL/s) | فشار (bar) | دما (°C) | مقدار استخراج (٪) |
|---|---|---|---|---|---|
| ۱ | ۹۰ | ۰/۰۸ | ۱۸۰ | ۵۰ | ۲/۱۶ |
| ۲ | ۷۰ | ۰/۰۲ | ۱۶۰ | ۴۵ | ۱/۹۹ |
| ۳ | ۷۰ | ۰/۰۶ | ۱۶۰ | ۴۵ | ۱/۹۱ |
| ۴ | ۷۰ | ۰/۰۶ | ۱۶۰ | ۳۵ | ۱/۷٤ |
| ۵ | ۹۰ | ۰/۰۴ | ۱۸۰ | ۴۰ | ۲/۷۹ |
| ۶ | ۵۰ | ۰/۰۸ | ۱۴۰ | ۵۰ | ۱/۳۷ |
| ۷ | ۵۰ | ۰/۰۸ | ۱۸۰ | ۴۰ | ۱/۸۷ |
| ۸ | ۷۰ | ۰/۰۶ | ۱۶۰ | ۵۵ | ۲/۰۹ |
| ۹ | ۷۰ | ۰/۰۶ | ۱۶۰ | ۴۵ | ۱/۹۱ |
| ۱۰ | ۵۰ | ۰/۰۴ | ۱۸۰ | ۴۰ | ۲/۳۹ |
| ۱۱ | ۱۱۰ | ۰/۰۶ | ۱۶۰ | ۴۵ | ۲/۱۲ |
| ۱۲ | ۹۰ | ۰/۰۴ | ۱۴۰ | ۵۰ | ۲/۷۵ |
| ۱۳ | ۷۰ | ۰/۰۶ | ۱۶۰ | ۴۵ | ۱/۷۲ |
| ۱۴ | ۵۰ | ۰/۰۸ | ۱۸۰ | ۵۰ | ۱/۸۹ |
| ۱۵ | ۳۰ | ۰/۰۶ | ۱۶۰ | ۴۵ | ۱/۱۹ |
| ۱۶ | ۷۰ | ۰/۰۶ | ۱۶۰ | ۴۵ | ۲/۰۲ |
| ۱۷ | ۷۰ | ۰/۰۶ | ۱۶۰ | ۴۵ | ۱/۷۹ |
| ۱۸ | ۵۰ | ۰/۰۴ | ۱۸۰ | ۵۰ | ۲/٤۲ |
| ۱۹ | ۹۰ | ۰/۰۸ | ۱۴۰ | ۴۰ | ۱/۱٤ |
| ۲۰ | ۵۰ | ۰/۰۴ | ۱۴۰ | ۵۰ | ۱/٦٥ |
| ۲۱ | ۵۰ | ۰/۰۴ | ۱۴۰ | ۴۰ | ۱/۳۱ |
| ۲۲ | ۹۰ | ۰/۰۴ | ۱۴۰ | ۴۰ | ۲/۱۳ |
| ۲۳ | ۷۰ | ۰/۱ | ۱۶۰ | ۴۵ | ۱/۲۹ |
| ۲۴ | ۷۰ | ۰/۰۶ | ۱۶۰ | ۴۵ | ۱/۹۰ |
| ۲۵ | ۹۰ | ۰/۰۸ | ۱۸۰ | ۴۰ | ۱/۹۳ |
| ۲۶ | ۵۰ | ۰/۰۸ | ۱۴۰ | ۴۰ | ۱/۰۱ |
| ۲۷ | ۹۰ | ۰/۰۴ | ۱۸۰ | ۵۰ | ۲/۸۳ |
| ۲۸ | ۷۰ | ۰/۰۶ | ۲۰۰ | ۴۵ | ۲/۹۸ |
| ۲۹ | ۹۰ | ۰/۰۸ | ۱۴۰ | ۵۰ | ۱/۹۷ |
| ۳۰ | ۷۰ | ۰/۰۶ | ۱۲۰ | ۴۵ | ۱/٦۲ |


www.SID.ir

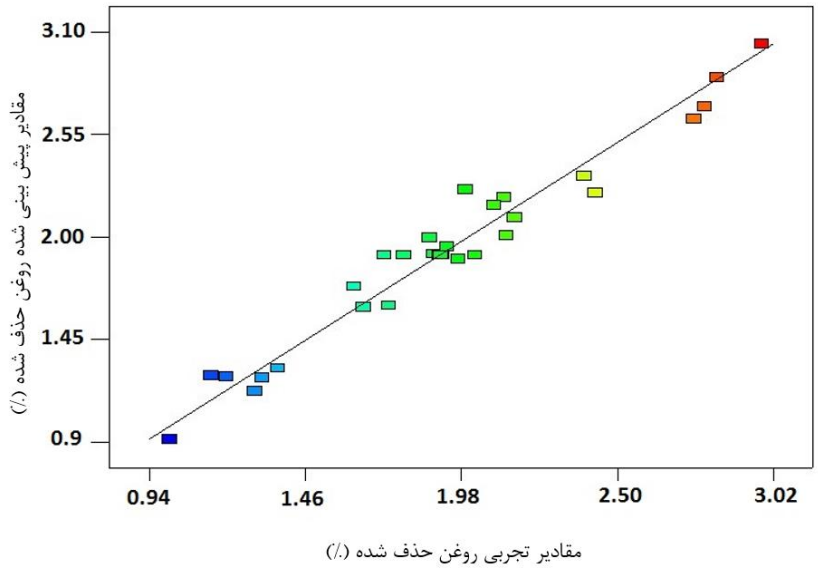
Archive of SID

جدول (۴) نتایج آنالیز واریانس روی بازیافت خاک به روش فوق‌بحرانی

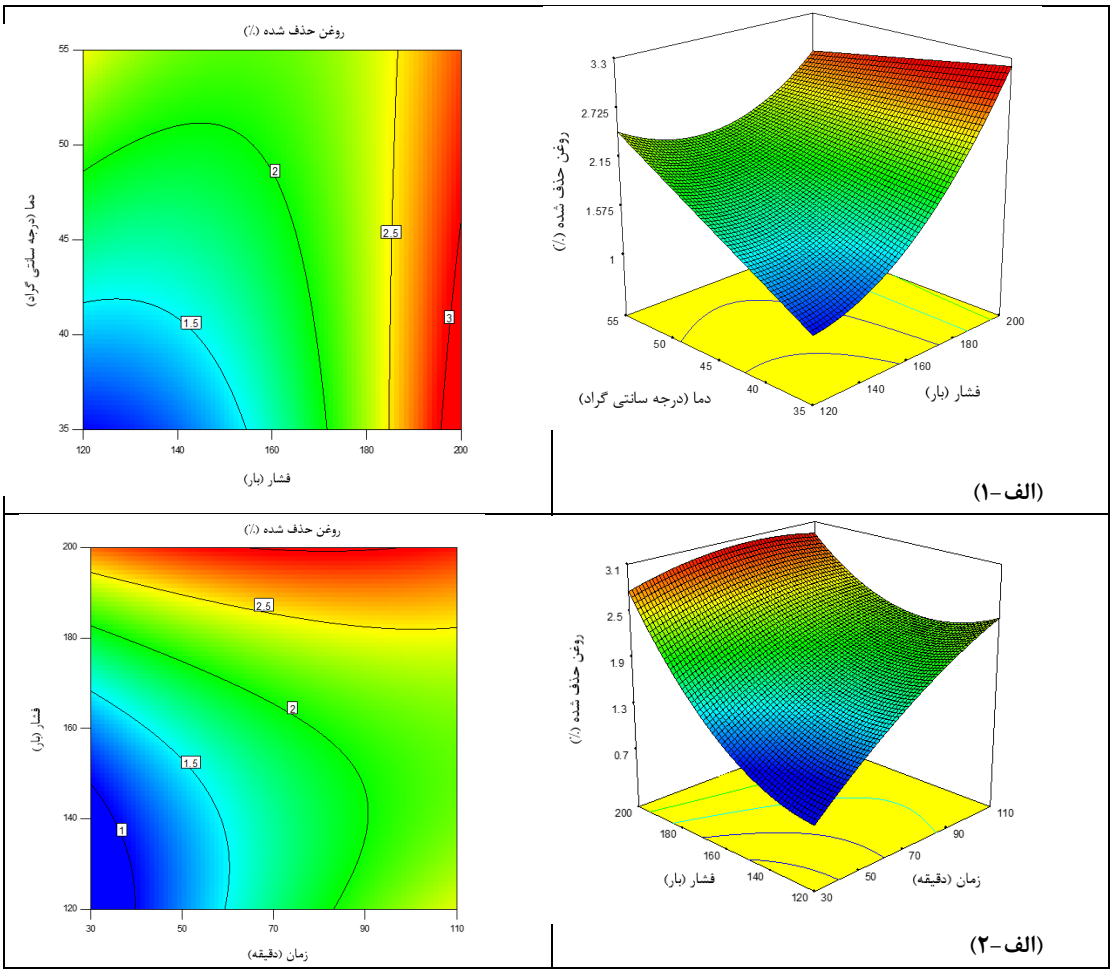
| منبع | درجه آزادی | مجموع مربعات | ارزش F | ارزش P | |
|---|---|---|---|---|---|
| مدل | ۱۱ | ۷/۰۳ | ۳۵/۹۳ | < ۰/۰۰۰۱ | معنی‌دار |
| زمان | ۱ | ۱/۳۳ | ۷۴/۵۶ | < ۰/۰۰۰۱ | |
| شدت جریان حلال | ۱ | ۱/۶۸ | ۹۴/۶۵ | < ۰/۰۰۰۱ | |
| فشار | ۱ | ۲/۴۵ | ۱۳۷/۵۸ | < ۰/۰۰۰۱ | |
| دما | ۱ | ۰/۴۲ | ۲۳/۵۱ | ۰/۰۰۰۱ | |
| زمان× شدت جریان حلال | ۱ | ۰/۱۷ | ۹/۶۴ | ۰/۰۰۶۱ | |
| زمان× فشار | ۱ | ۰/۱۴ | ۸/۱۵ | ۰/۰۱۰۵ | |
| زمان×دما | ۱ | ۰/۰۵۸ | ۳/۲۸ | ۰/۰۸۶۸ | |
| فشار× دما | ۱ | ۰/۲۱ | ۱۱/۷۷ | ۰/۰۰۳۰ | |
| زمان$^{۲}$ | ۱ | ۰/۰۴۹ | ۲/۷۵ | ۰/۱۱۴۶ | |
| شدت جریان حلال$^{۲}$ | ۱ | ۰/۰۶۰ | ۳/۳۷ | ۰/۰۸۳۱ | |
| فشار$^{۲}$ | ۱ | ۰/۳۹ | ۲۲/۱۰ | ۰/۰۰۰۲ | |
| خطای مانده‌ها | ۱۸ | ۰/۳۲ | | | |
| عدم برازش | ۱۳ | ۰/۲۶ | ۱/۷۶ | ۰/۲۷۷۷ | بی‌معنی |
| خطای خالص | ۵ | ۰/۰۵۸ | | | |
| کل | ۲۹ | ۷/۳۵ | | | |


www.SID.ir

Archive of SID



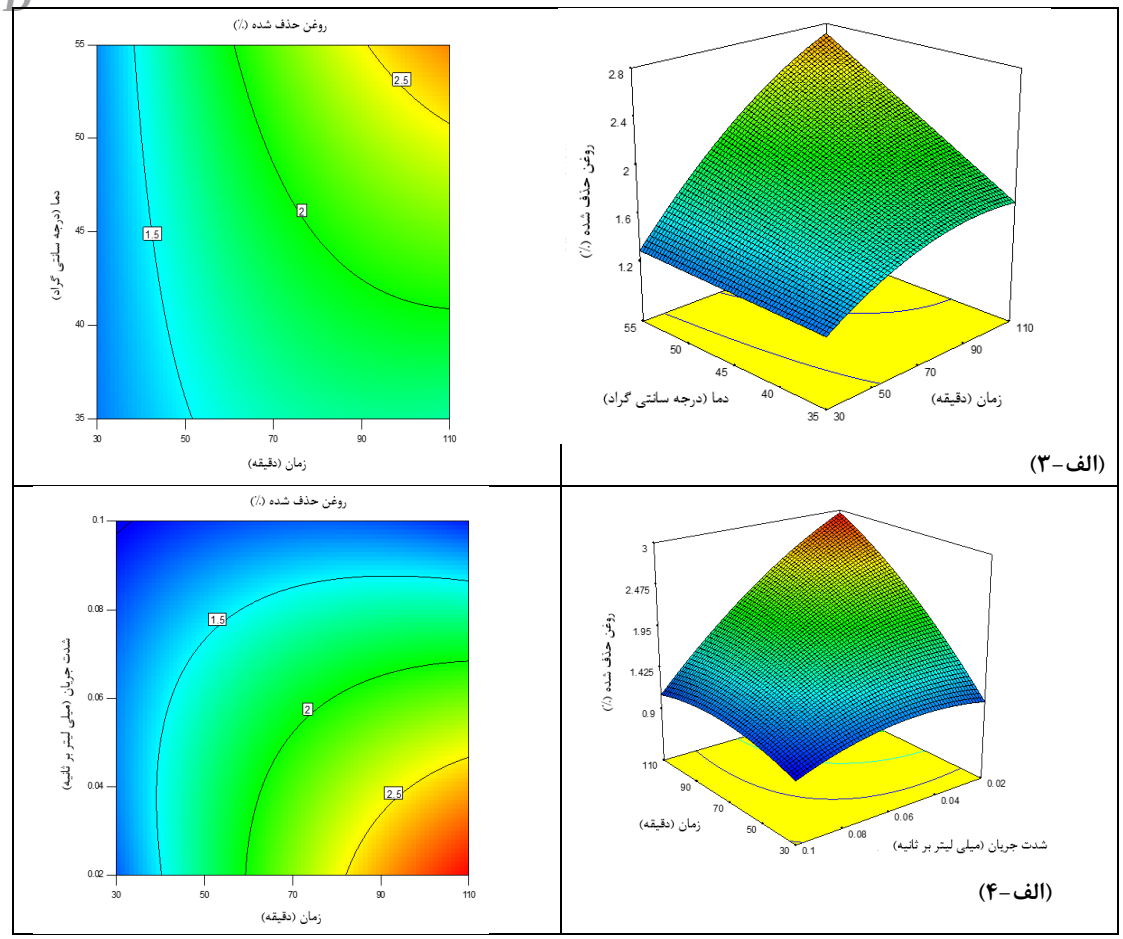

**شکل (۲) نمودار مقادیر واقعی در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده برای بازیافت خاک به روش فوق‌بحرانی**





www.SID.ir

Archive of SID




**شکل (۳) نمودار سه بعدی و کانتور تأثیر متغیرهای مستقل بر بازیافت خاک به روش فوق‌بحرانی؛**
**الف-۱: فشار و دما، الف-۲: زمان و فشار، الف-۳: زمان و دما، الف-۴: زمان و شدت جریان.**

## ۴- نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت رفع معضلات زیست محیطی و بازیابی مواد، این پژوهش با هدف کلی بررسی امکان سنجی استفاده از فرآیند فوق‌بحرانی در استخراج روغن از خاک رنگبر مستعمل انجام شد. تعیین مقادیر بهینه پارامترهای آزمایش (فشار، دما، زمان و شدت جریان حلال) به منظور دستیابی به ماکزیمم میزان استخراج نیز به عنوان هدف جزئی دنبال گردید. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان‌دهنده افزایش میزان جداسازی روغن با افزایش فشار، دما و زمان بود در حالی که افزایش شدت جریان حلال کاهش میزان جداسازی را بدنبال داشت. طبق نتایج بدست آمده از بهینه‌سازی بازیافت خاک رنگبر مستعمل با استفاده از دی‌اکسیدکربن فوق‌بحرانی به روش سطح پاسخ، بهترین شرایط عملیاتی استخراج در شرایط فشار ۲۰۰ بار، دمای ۴۴ درجه سانتی‌گراد، شدت جریان حلال ۰/۰۴ میلی‌لیتر بر ثانیه و زمان ۹۰ دقیقه تعیین شد. مقایسه مقدار تجربی (۳/۲۶ درصد) با مقدار پیش‌بینی شده (۳/۴۹ درصد) در این شرایط بهینه، تطابق نزدیک این اعداد را نشان داد که این امر نشان‌دهنده همبستگی بسیار خوب بین نتایج به دست آمده با روش تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده با روش آماری می‌باشد. بنابراین با توجه به ویژگی های منحصر به فرد سیال فوق‌بحرانی و مزیت‌های استخراج با آن، این روش به عنوان یک فرآیند دوستدار محیط زیست می‌باشد که با استفاده از نتایج بدست آمده می‌توان با طراحی و ساخت دستگاهی در مقیاس صنعتی با ظرفیت مورد قبول، به بازیافت خاک رنگبر مستعمل دست یافت و مسلما درصورتیکه میزان حلال بیشتری استفاده گردد، میزان درصد حذف روغن نیز به میزان قابل ملاحظه ای افزایش خواهد یافت.

## مراجع

[1] Malakootian, M., et al., (2011) "Fluoride removal using Regenerated Spent Bleaching Earth (RSBE) from groundwater: case study on Kuhbonan water", Desalination, 277(1), 244-249.
[2] Huang, Y.-P. and J.I. Chang, (2010) "Biodiesel production from residual oils recovered from spent bleaching earth", Renewable Energy, 35(1), 269-274.


www.SID.ir

علمی پژوهشی
Archive of SID

[3] Low, K., C. Lee, and T. Lee, (2003) "Acid- activated spent bleaching earth as a sorbent for chromium (VI) in aqueous solution", Environmental technology, 24(2), 197-204.
[4] Mana, M., et al., (2008) "Removal of lead from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth", Journal of hazardous materials, 159(2), 358-364.
[5] Tsai, W.T., et al., (2002) "Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63(1)157-170.
[6] Folleto, E.L., et al., (2002) "Regeneration and Utilization of Spent Bleaching Clay", Latin American Applied Research, 32205-208.
[7] Shahi, M., et al., (2015) "Cleaning Spent Bleaching Clay through Using Solvent Extraction Method and RSM Statistical Approach", Cumhuriyet Science Journal, 36(7), 23-40.
[8] Lashkarbolooki, M., et al., (2013) "Solubility of chlorpheniramine maleate in supercritical carbon dioxide", The Journal of Supercritical Fluids, 8429-35.
[9] Ara, K.M., M. Karami, and F. Raofie, (2014) "Application of response surface methodology for the optimization of supercritical carbon dioxide extraction and ultrasound-assisted extraction of Capparis spinosa seed oil", The Journal of Supercritical Fluids, 85173-182.
[10] Bagheri, H., et al., (2016) "Simultaneous determination of pyrethroids residues in fruit and vegetable samples via supercritical fluid extraction coupled with magnetic solid phase extraction followed by HPLC-UV", The Journal of Supercritical Fluids, 107571-580.
[11] Waldmann, C. and R. Eggers, (1991) "De-oiling contaminated bleaching clay by high-pressure extraction", Journal of the American Oil Chemists Society, 68(12), 922-930.
[12] Kheang, L.S., et al., (2006) "A study of residual oils recovered from spent bleaching earth: their characteristics and applications", American Journal of Applied Sciences, 3(10), 2063-2067.
[13] Shahsavarpour, M., et al., (2017) "Extraction of essential oils from Mentha spicata L. (Labiatae) via optimized supercritical carbon dioxide process", The Journal of Supercritical Fluids.
[14] Garcia-Diaz, A. and D.T. Phillips, Principles of experimental design and analysis. 1995: Chapman & Hall.
[15] Whitcomb, P.J. and M.J. Anderson, RSM simplified: optimizing processes using response surface methods for design of experiments. 2004: CRC press.
[16] Montgomery, D.C., Design and analysis of experiments. 2008: John Wiley & Sons.
[17] Sodeifian, G., S.A. Sajadian, and N.S. Ardestani, (2016) "Optimization of essential oil extraction from Launaea acanthodes Boiss: Utilization of supercritical carbon dioxide and cosolvent", The Journal of Supercritical Fluids, 11646-56.
[18] Rajaei, H., et al., (2012) "Investigation on the effect of different supercritical fluid extraction process on the activation of the R-134 catalyst", The Journal of Supercritical Fluids, 671-6.


www.SID.ir

Archive of SID

# Optimization of spent bleaching earth regeneration using supercritical carbon dioxide using response surface methodology

**Marziyeh Kazemi[1], Amir Heydari[1,*], Mohammad Khorram[2], Feridun Esmaeilzadeh[2]**

1. Chemical Engineering Group, Faculty of Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabili, Iran
2. Chemical Engineering Department, Shiraz University, Shiraz, Iran

**ABSTRACT**

Bleaching using bleaching earth is one of the essential processes in edible oil refineries. The spent bleaching earth containing 20-40 % oil, therefore it is ready for rapid oxidation and flammability. To prevent the environmental problems, it is necessary to have a proper treatment on spent bleaching earth before disposal in the earth. The main objective of this study is to examine the removal percent of oil from spent bleaching earth using supercritical extraction process. Experiments were designed based on the central composite design of four parameters and the results were analyzed and optimized using response surface methodology. According to the results of the proposed mathematical model, the best operating conditions were determined at pressure of 200 bar, temperature 44 °C, solvent flow rate 0.04 mL/s and time 90 minutes. The amount of extraction was 3.26 % under the obtained optimum conditions which had been an appropriate compliance with the predicted value by related model (3.49 %).

All right reserved.

**ARTICLE INFO**

Article history:
**Received: March 6, 2017**
**Received in revised form: July 29, 2018**
**Accepted: September 22, 2018**

**Key words:**
Supercritical extraction
Supercritical carbon dioxide
Spent bleaching earth
Response surface methodology
Optimization

* Corresponding author
Heydari@uma.ac.ir


www.SID.ir