

تصفیه پساب صنایع پتروشیمی و نفت با استفاده از خاک‌های شاخص بنتونیت - توفیت - تالک و زئولیت به‌عنوان لخته کننده

حسن ثریان*⁺

مهاباد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مهاباد، دانشکده علوم، گروه شیمی کاربردی، صندوق پستی ۴۴۱-۵۹۱۳۵

صمد طباطبایی

تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، دانشکده علوم، گروه شیمی کاربردی

انور خدیف

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده: خاک‌های شاخص جزو مواد معدنی هستند که می‌توان آنها را به‌عنوان لخته کننده به کار برد. در دهه هفتاد در اتحاد جماهیر شوروی متوجه شدند که کانی‌های زئولیتی دارای خاصیت رنگ‌بری بیشتری نسبت به کربن فعال هستند و در سال ۱۹۹۰ خان تارگانوف نشان داد که زئولیت‌های طبیعی مانند توفیت، ظرفیت و کارایی بالایی برای تصفیه از خود نشان می‌دهد. اسماعیلوف نیز آخرین گزارش را در مورد استفاده از بنتونیت به‌عنوان لخته کننده در تصفیه پساب‌هاست ارائه کرده است. برای کنترل در پساب‌های پتروشیمی و تعیین مقادیرهای حذف از تغییرهای TOC و TUR استفاده می‌کنیم. با توجه به بازده، بهترین خاک را که بیشترین حذف را انجام می‌دهد انتخاب می‌کنیم. هدف از این پژوهش بررسی مقایسه‌ای بین انواع خاک‌های شاخص است که می‌توان آنها را برای رسوب‌دهی و صاف کردن این پساب‌ها به کار برد. خاک‌هایی که در این پروژه بررسی می‌شود به شرح ذیل است: ۱- توفیت ۲- بنتونیت ۳- زئولیت ۴- تالک. موردهایی که مورد توجه است عبارت‌اند از: ۱- انتخاب ماده معدنی که حداکثر لخته‌کنندگی را ایجاد کند. ۲- تعیین سرعت واکنش جذب و لخته‌کنندگی روی انواع خاک در مش‌های متفاوت. ۳- بررسی تاثیر pH روی مقدار لخته‌کنندگی. ۴- ابداع روشی ساده و عملی در واحدهای تولیدی برای اندازه‌گیری TOC و TUR و مقایسه آن با مقادیرهای استاندارد. برای کنترل تاثیر این خاک‌ها تغییرهای کمیت‌های TOC و TUR را اندازه‌گیری می‌کنیم. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته می‌توان خاک بنتونیت را به‌عنوان بهترین خاک که بیشترین جذب ذره‌های امولسیون را دارد معرفی کرد. برای حذف بهتر امولسیون پساب‌های پتروشیمی و نفت، این مواد واکنش‌پذیری بیشتری در محیط‌های بازی دارند، زیرا فعالیت لخته‌سازی در محیط بازی از محیط اسیدی بیشتر است.

واژه‌های کلیدی: امولسیون، خاک‌های شاخص، لخته کننده، پساب صنایع شیمیایی، مواد معدنی.

KEY WORDS: Amolusion, Good Soil, Coagulation, Wastewater industrial chemica, Mineral.

مقدمه

یکی از مشکلات صنایع شیمیایی، وجود پساب‌های حاوی مواد امولسیون شده نفتی است که این پساب‌ها محیط زیست را به شدت آلوده می‌کنند. به همین علت اکنون صنایعی وجود دارد که کار آنها تصفیه پساب‌های صنعتی است [۱] و با روش‌های متفاوتی می‌توان عمل تصفیه را انجام داد (صاف کردن، اوزناسیون، کواگولاسیون، ...) که ما در این بررسی از روش کواگولاسیون یا لخته‌سازی استفاده کرده‌ایم [۲]. لخته‌سازی روشی است که به‌وسیله‌ی آن می‌توان مواد روغنی نفتی امولسیون شده را از محیط حذف کرد که این خاصیت مربوط به جذب، به‌وسیله‌ی خاک‌های شاخص و نمونه پساب پتروشیمی در این مقاله است [۳ و ۴] که این خاک‌ها ذره‌های امولسیون شده را به خود گرفته و از محیط عمل خارج می‌کنند. در روش لخته‌سازی می‌توان از انواع مواد شیمیایی به عنوان منعقد کننده استفاده کرد ولی چون تهیه مواد شیمیایی خود یک فرایند شیمیایی را به دنبال دارد و همچنین این مواد به عنوان یک ترکیب شیمیایی خود نیز جزو مواد آلاینده محسوب می‌شوند، می‌توان از این خاک‌ها به‌صورت کاربردی به‌عنوان لخته کننده استفاده کرد [۵]. به‌منظور اقتصادی بودن این طرح، سعی شده که از خاک‌های منطقه آذربایجان شرقی استفاده شود. در نخستین بررسی‌هایی که حدود دهه هفتاد توسط دانشمندان اتحاد جماهیر شوروی سابق روی برخی از کانی‌های کربن جاذب و نیز خاک‌های نوع زئولیتی Polygorospite و Montmorillorite و Atlapulgit به عمل آمد خاصیت رنگ‌زدایی این خاک‌ها خیلی بیشتر از کربن فعال بود [۶ و ۷]. این بررسی‌ها نشان داد که خاصیت رنگ‌بری زئولیت‌هایی مانند ترکیب‌های آنیلین سیاه^(۱) و آبی فنول^(۲) و قرمز کنگو^(۳) فقط به خاطر جذب سطحی روی ماتریس‌های زئولیت طبیعی نبوده بلکه نوعی خاصیت کاتالیستی نیز در این فرایند دخالت داشته است [۸]. این مطالعه‌ها نشان می‌دهد که دو عامل جاذب ترکیب‌های حلقوی مانند فنول و آنیلین و نیز احتمالاً خاصیت کاتالیستی ویژگی چنین خاک‌هایی است.

در سال ۱۹۹۰ میلادی خان تارگانوف [۹] نشان داد که زئولیت‌های طبیعی مانند توفیت ظرفیت و کارایی خیلی بالایی برای تصفیه پساب‌های صنعتی دارند. در این مطالعه‌ها بیشترین

بازدهی با توفیت که در دمای ۲۳۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد فعال شده بود به‌دست آمد. حدود ۱۰ ساعت بعد از عملیات صاف کردن، خروجی شامل $1.5 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ مواد کلئیدی و معلق بود.

خان تارگانوف این روش را برای تصفیه پساب‌های واحدهای پتروشیمی و فرآورده‌های نفتی پیشنهاد کرد. بعدها عده‌ای این روش را برای Et₄Pb و ترکیب‌ها و یا یون‌های معلق برخی فلزهای سنگین و یا کمپلکس‌های آنها اعمال کردند [۱۰].

در سال ۱۹۹۱ میلادی همین مطالعه‌ها روی زئولیت‌های NaA و NaX که پیوندهایی با اسکائولیتی داشتند برای صاف کردن، خشک کردن و جداسازی انواع هیدروکربن‌ها انجام شد. Tisisun و همکاران (دانشمندان روسی) دریافتند که هر مقدار جذب و جداسازی روی انواع زئولیت‌ها صورت گیرد، نیروی تراکم‌پذیری آنها تغییر می‌یابد [۱۱ و ۱۲].

در سال ۱۹۹۲ میلادی Spivakava و همکاران دریافتند که نوع بنتونیت رسی^(۴) و یا اسکانیت^(۵) فعال شده شیمیایی (در HCl و یا H₂SO₄ رقیق) و یا نوع مصنوعی سیلیکات آلومینیم و یا سیلیکاژل تأثیر جذب بالایی را در روغن‌های روان‌کاری در بستر ثابت، دارد. در این بررسی بیشترین تأثیر جذب^(۶) در مورد اسکانیت در مقایسه با بنتونیت فعال نشده و سیلیکات و یا سنگ مصنوعی سیلیکات آلومینیم به‌دست آمد. این مطالعه‌ها فقط در مورد ساختمان و هم‌آرایی نوع بلوری و طبیعت شیمیایی خاک‌ها بود و در مورد مقاطع جذب و یا سطوح و خلل و فرج و یا سطوح فعال شده، هیچ داده‌ای ارائه نشده است [۱۳].

در سال ۲۰۰۲ میلادی در کنگره محیط زیست در باکو اسماعیلوف گزارش کرد که خاصیت جذب و لخته‌کنندگی بعضی از خاک‌های شاخص آرایه شده به‌وسیله‌ی آنها بیانگر این مطلب است که خاک‌های شاخص را می‌توان به‌عنوان لخته‌ساز در پساب‌های روغنی به کار برد [۱۴ و ۱۵]. پیش‌تر آنها بیان کرده بودند که می‌توان از خاک‌های شاخص به‌عنوان لخته‌کننده استفاده کرد و این موضوع ناشی از این بود که در کشور آنها افزایش سریع در کشف و توسعه منابع نفتی در حال شکل‌گیری است و موضوع آلاینده‌های پساب‌های واحدهای مربوط می‌تواند یک موضوع بحران‌ساز باشد، و بدین شکل آنها نتیجه نهایی را به دست آوردند [۱۵].

(۱) Black aniline

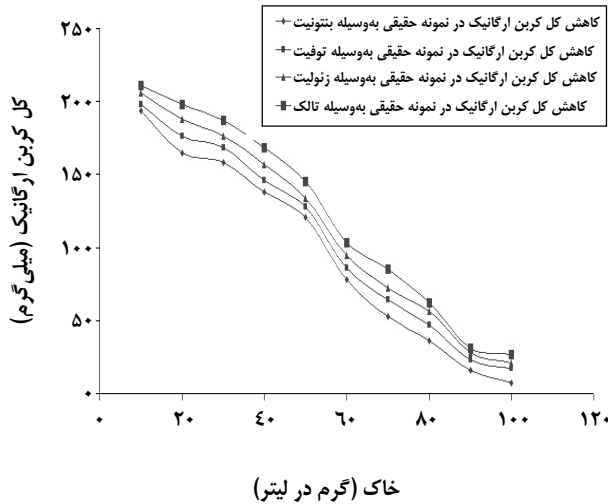
(۲) Phenol blue

(۳) Congo red

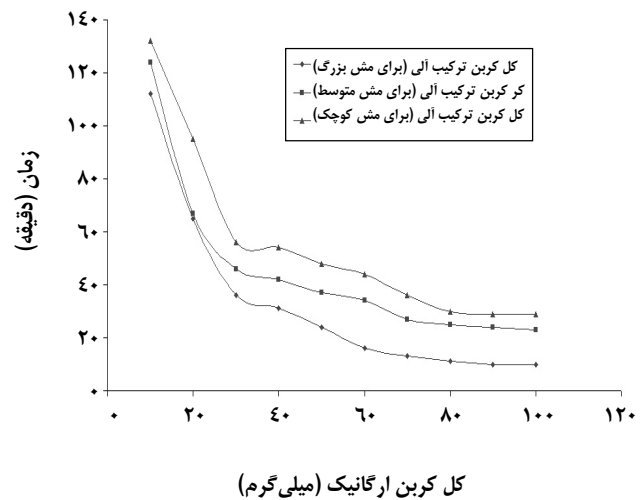
(۴) Bentonite clay

(۵) Askanite

(۶) Sorption effect



شکل ۲- تغییرهای کل کربن ارگانیک کدر نمونه حقیقی به وسیله بنتونیت، توفیت، زئولیت و تالک در ۸ مش ۴ درصد.



شکل ۱- تغییرهای کل کربن ارگانیک حذف امولسیون در نمونه حقیقی به وسیله بنتونیت ۴ درصد.

عملیات فعال سازی

برای بالا بردن سطح تماس فعال و بازده بهتر و خواص کاتالیستی می‌توان از دو روش ذیل برای فعال سازی استفاده کرد:

- الف- فعال سازی به روش شیمیایی
- ب- فعال سازی به روش تخلخل

الف - فعال سازی به روش شیمیایی

همواره کانی‌ها، حاوی مقداری ناخالصی و ذره‌های آهکی هستند که باید از محیط عمل خارج شوند، زیرا هم در میزان مصرف دقیق خاک و هم یکنواخت سازی عمل واکنش، لازم و ضروری است. بدین منظور از سولفوریک اسید و کلریدریک اسید تجاری ۵ درصد، می‌توان استفاده کرد.

با افزایش مقادیر لازم اسید و زمان لازم برای انجام واکنش که به طور معمول بین ۳ تا ۴ ساعت است و انجام یک مرحله حرارتی (بین ۷۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد) رسوبات آهکی باقی مانده در کانی‌ها را می‌توان جداسازی کرد. در این عملیات سطوح فعال کانی‌ها چند برابر می‌شود و سبب می‌شود که خاک‌های مورد استفاده فعالیت بیشتری را از خود نشان دهد. عملیات حرارتی را به طور حتم باید انجام داد تا در موردهایی که اسید نمی‌تواند خوب عمل کند، حرارت لازم، واکنش را کامل کند. در نتیجه بهتر می‌توان خاک فعال را به دست آورد. هر چه عملیات فعال سازی با دقت بیشتری انجام شود، نتیجه بهتری در کار خواهیم داشت. سپس عملیات شستشو را روی خاک انجام می‌دهیم

مواد و روش‌ها

دانه بندی و تهیه سنگ‌های انتخابی (توفیت، زئولیت، بنتونیت و تالک)

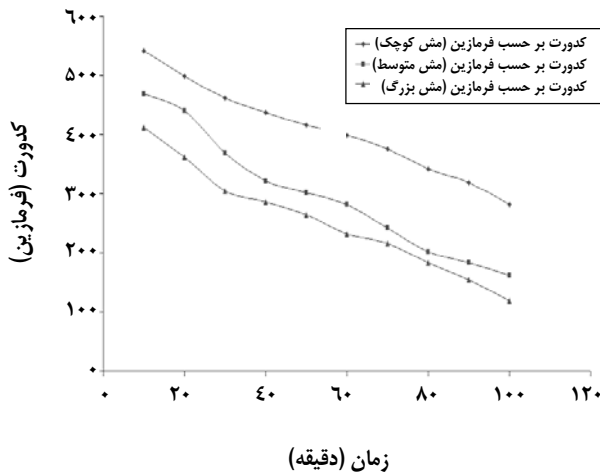
سنگ‌هایی که مورد استفاده قرار می‌گیرند باید یک سری عملیات روی آن صورت گیرد تا بتوان آن را به شکل قابل استفاده برای تصفیه درآورد. سنگ‌های انتخابی بیشتر به صورت کلوخ و یا تکه‌های کنده شده از معدن است که باید بعد از استخراج آن را خرد کرده و سپس به اندازه‌های ذیل تهیه کرد:

- مش‌های بزرگ (۳ میلی‌متر - ۸ مش یا الک نمره ۸)

- مش‌های متوسط (۲ میلی‌متر - ۱۲ مش یا الک نمره ۱۲)

- مش‌های کوچک (۰/۵ میلی‌متر - ۵۰ مش یا الک نمره ۵۰)

همه نمونه‌های مورد استفاده، قابل دانه بندی هستند و می‌توان در مرحله نخست آن‌را به وسیله‌ی دستگاه خردکن خرد کرد و سپس به وسیله الک‌های درجه بندی شده، آن خاک‌ها را دانه بندی کرد. در آزمایشگاه باید الک‌های مناسب را انتخاب کرد و آنها را از بزرگ به کوچک روی هم قرار داد و کم کم مقادیرهای خاک خرد شده را در الک بالایی ریخته و دستگاه را روشن کرد. حرکت لرزشی باعث الک کردن شده و مشاهده می‌شود که الک کوچک‌تر مقدار کمی از پودر مناسب را از خود عبور می‌دهد. برای عبور دانه‌های خاک از سوراخ‌های الک می‌توان از آب همراه با فشار استفاده کرد تا دانه‌های مناسب از الک عبور کند. سپس عملیات خشک کردن و خرد کردن را دوباره انجام داد [۱۶].

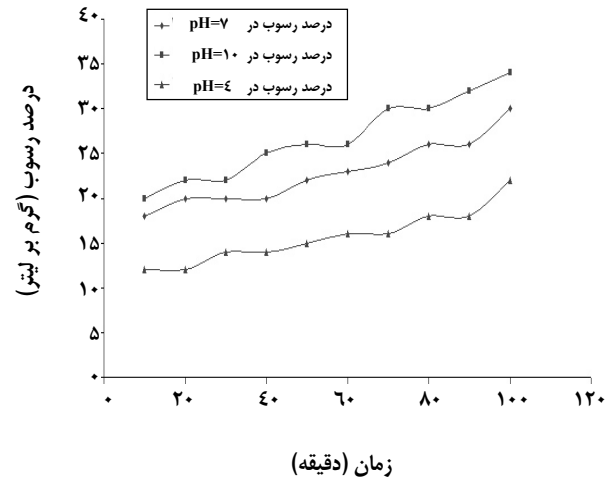


شکل ۴- تغییرهای کدورت با افزایش بنتونیت ۴ درصد در ۸ مش و ۵۰ مش.

عمل لخته‌سازی صورت نگیرد بلکه کدورت بیشتری ایجاد شود. بدین‌وسیله کلیه ناخالصی‌ها و عامل‌هایی را که برای ایجاد لخته‌سازی مشکل‌آفرین هستند از محیط عمل خارج کرده و بهترین خاک را با بهترین شرایط به‌دست آورده‌ایم. در صورت عدم مطلوب بودن نتیجه‌های آزمایشگاهی، همین اعمال را تکرار خواهیم کرد [۱۶].

روش ابداعی برای تخمین مقدارهای مواد آلی و روغن‌های امولسیون‌شده در پساب‌های پتروشیمی [۱۷]

یکی از ویژگی‌ها و مشخصه‌های مهم در پساب‌های پتروشیمی، $TOC^{(۱)}$ است که در روش‌های متفاوت می‌توان آن را اندازه‌گیری کرد. ۲۵۰ میلی‌لیتر از نمونه مورد نظر کل نمونه پساب را چه مصنوعی و چه طبیعی که ممکن است قبل یا بعد از صاف کردن وجود داشته باشد انتخاب کرده و برای استخراج مواد آلی از حلال‌های آلی استفاده می‌کنیم. این حلال ممکن است استون، اتر یا کربن تتراکلرید باشد. ولی به‌طور معمول از اتر یا استون که بیشتر در دسترس است استفاده می‌کنیم. برای ۲۵۰ میلی‌لیتر نمونه، حدود ۱۲۵ میلی‌لیتر حلال اتر را اضافه کرده و بعد از افزایش اتر به پساب، دما را تا ۶۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد بالا می‌بریم. عملیات رفلاکس را چند ساعت ادامه می‌دهیم تا مواد آلی به‌طور کامل از محیط آبی جدا شده و وارد فاز آلی گردد. بعد به‌وسیله‌ی قیف دکانتور دو فاز را از یکدیگر جدا می‌کنیم. فاز آلی حاوی روغن‌های



شکل ۳- تغییرهای رسوب‌دهی در نمونه حقیقی و استفاده از مش به‌وسیله خاک بنتونیت در pHهای متفاوت.

تا pH آب شستشو به pH=7 برسد. بعد از این مرحله باید اطمینان حاصل کنیم که خاک، حاوی ذره‌های معلق و کدورت‌زا نیست. به‌همین منظور کار صاف کردن را نیز چند بار انجام می‌دهیم تا آب حاصل از پایین صافی، به‌صورت شفاف درآید. در غیر این صورت به‌طور حتم در حین آزمایش ما با نتیجه‌های نادرستی از عمل انعقاد برخورد خواهیم کرد. در صورت وجود چنین ذره‌هایی باید عمل اسیدی‌کردن و حرارت دادن را تکرار کرد تا به‌طور کامل تمام ذره‌های آهکی حذف شوند. بعد از خشک کردن باید دوباره آن را به‌صورت پودر درآوریم تا قابل استفاده برای لخته‌سازی باشد [۱۶].

ب- فعال‌سازی به روش تخلخل

در این روش خاک آماده‌شده را باید در کوره قرار داد و حرارت دادن را تا حداکثر ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داد. این کار باعث ایجاد یک انبساط درونی در خاک می‌شود و مجراهای تخلخل خاک را باز می‌کند. این حفره‌ها در داخل و پوسته خاک ظاهر می‌شوند که این عمل را کلسینه‌کردن^(۱) می‌گویند.

با بالا رفتن دما، اول آب‌های هیدراته و گاز CO_2 حاصل از عمل کلسینه‌کردن از محیط خاک خارج می‌شوند و سطوح فعال را به حداکثر خود می‌رساند ولی باید به‌طور حتم به این نکته توجه کرد که نباید ساختار بلوری خاک‌ها دچار دگرگونی شود، زیرا این عمل باعث می‌شود که نتیجه‌های نادرستی به‌دست آید و نه تنها

(۱) Calcination

(۲) Total Organic Chemicals

جدول ۱- تغییرهای TOC در نمونه حقیقی به وسیله ی بنتونیت ۴ درصد.

زمان (دقیقه)	TOC در ۵۰ مش	TOC در ۱۲ مش	TOC در ۸ مش
۱۰	۱۱۲	۱۲۴	۱۳۲
۲۰	۶۵	۶۷	۹۵
۳۰	۳۶	۴۶	۵۶
۴۰	۳۱	۴۲	۵۴
۵۰	۲۴	۳۷	۴۸
۶۰	۱۶	۳۴	۴۴
۷۰	۱۳	۲۷	۳۶
۸۰	۱۱	۲۵	۳۰
۹۰	۱۰	۲۴	۲۹
۱۰۰	۱۰	۲۳	۲۹

- ۱- در حالتی که کل سیستم را به هم بزنیم و بعد یک نمونه ۲۵۰ میلی لیتر را انتخاب کنیم.
- ۲- در حالتی که سیستم به حالت ساکن درآمده و بعد از ته نشینی رسوبات ۲۵۰ میلی لیتر از نمونه را انتخاب کنیم.
- ۳- در حالتی که سیستم در حالت ساکن است هم رسوبات و هم مواد شناور شده را جداسازی و دکانته کرده و در این حالت ۲۵۰ میلی لیتر از نمونه را انتخاب کنیم.

انتخاب محل نمونه برداری به عنوان حالت بهینه و تهیه نمونه های مصنوعی و حقیقی

الف - نمونه مصنوعی

بیشتر روغن های امولسیونه در واحدهای صنعتی فرآورده های نفتی و پتروشیمی هستند که برای روان کاری^(۱) و یا خنک کاری^(۲) به کار می روند. بستگی به طبیعت و نوع استفاده، این مواد حاوی مواد اضافه شده از ترکیب های آلی هستند که در پساب های صنعتی آغشته به روغن در برخی از محیط های صنعتی یافت می شوند. لذا نمونه ای از ۵ درصد روغن سوخته ماشین و ۵ درصد روغن معمولی موتور را انتخاب کرده که حاوی مقدارهای مختلفی از ترکیب های حلقوی و نمک های مربوط و هیدروکربورهای خطی است که در اصطلاح هیدروکربن معدنی گفته می شود. بعد از آنکه هیدروکربورهای معدنی^(۳) در آب تهیه شد و در ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت چند ساعت آن را حرارت دادیم، آن را به مدت نیم ساعت رفلاکس می کنیم. مشاهده می شود که نمونه،

امولسیون کننده است و فاز آبی حاوی نمک و مواد معدنی است و مدتی صبر می کنیم تا حلال آلی اتر، در دمای اتاق تبخیر شود. بعد از چند ساعت که مقداری از حلال و مواد روغنی باقی ماند، مواد را وارد یک کروزه چینی کرده و دما را تا ۵۰ درجه سانتی گراد بالا می بریم تا تمام حلال تبخیر شود و سپس کروزه را که حاوی روغن های امولسیون شده بدون آب است وزن می کنیم و بعد آن را در داخل کوره قرار داده و می سوزانیم. بعد از سوختن دوباره آن را وزن می کنیم.

این تفاوت، وزن TOC (کل کربن آلی) است. که مربوط به نمونه پساب واقعی است. این کار را چندین بار روی نمونه های متفاوت تکرار می کنیم. میانگین عددهای به دست آمده نشان دهنده روغن امولسیون واقعی است.

اگر بخواهیم نمک های آلی را نیز که در فاز آبی حل شده اند وارد فاز آلی کنیم، با استفاده از HCl آزمایشگاهی pH محیط را به ۴ می رسانیم تا بدین وسیله نمک های حل شده در فاز آبی را وارد فاز آلی کنیم، سپس حلال را تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد گرم کرده و به مدت یک ساعت رفلاکس می کنیم. خواهیم دید که روغن های معدنی نیز وارد فاز آلی می شود، سپس دوباره با حلال اتر یا استون عمل استخراج را انجام می دهیم. مقدار به دست آمده را مانند آزمایش قبل با استفاده از کروزه و دمای بالا و سوزاندن روغن، مقدار روغن امولسیون به دست می آید که این مقدار را به مقدارهای بالایی اضافه می کنیم که TOC نامیده می شود. مقدارهای TOC را در چندین شکل می توان به دست آورد [۱۷]:

(۱) Lubricants

(۲) Cooling Oils

(۳) Mineral hydrocarbons

جدول ۲- تغییرهای TOC در نمونه واقعی با (بنتونیت، توفیت، زئولیت و تالک) ۴ درصد مش متوسط.

تالک	تالک TOC	زئولیت	توفیت	بنتونیت	توفیت	زئولیت	تالک
۱۰	۱۹۴	۱۹۸	۲۰۶	۲۶۶	۱۹۸	۱۸۸	۱۹۸
۲۰	۱۶۵	۱۶۸	۱۷۶	۱۸۷	۱۶۸	۱۵۷	۱۶۸
۳۰	۱۵۸	۱۴۶	۱۳۴	۱۴۵	۱۴۵	۹۵	۱۰۳
۴۰	۱۳۸	۸۶	۷۲	۸۵	۶۲	۵۶	۶۲
۵۰	۱۲۱	۶۴	۴۷	۳۱	۳۱	۲۸	۳۱
۶۰	۷۸	۴۷	۲۳	۲۷	۲۷	۲۱	۲۷
۷۰	۵۳	۴۷	۲۳	۲۷	۲۷	۲۱	۲۷
۸۰	۳۶	۴۷	۲۳	۲۷	۲۷	۲۱	۲۷
۹۰	۱۶	۴۷	۲۳	۲۷	۲۷	۲۱	۲۷
۱۰۰	۷	۴۷	۲۳	۲۷	۲۷	۲۱	۲۷

انتخاب خاک‌های قابل دسترس

به‌صورت عام و اختیاری انتخاب شده است و همین انتخاب روی هر روغن معدنی نیز می‌تواند انجام گیرد [۱۶].

به‌خاطر وسعت کار و انجام آزمایش‌های متفاوت و در دسترس بودن خاک‌های متفاوت، کار خود را روی چهار نوع خاک که در منطقه آذربایجان شرقی یافت می‌شود متمرکز کردیم. خاک‌هایی که در منطقه وجود دارد با توجه به نیاز به شرح ذیل است [۱۶]:

۱- توفیت ۲- بنتونیت ۳- تالک ۴- زئولیت

۱- توفیت

یکی از خاک‌هایی است که در استان آذربایجان شرقی به‌مقدار فراوان یافت می‌شود. این خاک در دامنه‌های شرقی سه‌سند، منطقه کندوان و نوار شرقی استان آذربایجان شرقی یافت می‌شود. یکی از مشخصات خوب این سنگ‌ها این است که ساختار بلوری آن حالت یکسان دارد و شکل‌گیری بلوری آن به شکل‌های متفاوت نیست [۱۶].

۲- بنتونیت

بنتونیت یکی دیگر از سنگ‌های مورد استفاده است و می‌توان آن را در معادن منطقه میانه پیدا کرد. یکی از کاربردهای خوب این سنگ برای کاشی و سرامیک است و در مقدارهای کمتر برای مصارف دیگر همچون صاف کردن آب میوه، به کار می‌رود. این خاک شامل دو نوع، یکی پایه سدیمی و دیگری کلسیمی است، ولی چون با پایه سدیمی دارای فعالیت زیادتری است از این نوع که مصرف زیادتری برای تصفیه دارد استفاده می‌شود. نوع کلسیمی بیشتر برای کاشی و سرامیک به کار می‌رود [۱۶].

به‌صورت عام و اختیاری انتخاب شده است و همین انتخاب روی هر روغن معدنی نیز می‌تواند انجام گیرد [۱۶].

ب- نمونه حقیقی

پساب حاوی روغن‌های امولسیون شده پتروشیمی اغلب دارای ترکیب‌های موجود در بند مربوط به نمونه مصنوعی است. البته در واحدهای تولیدی پیشرفته از نشت چنین روغن‌هایی به بیرون از سیستم حفاظت می‌شود. درضمن در پالایشگاه‌ها و پتروشیمی‌ها در پساب‌های خروجی احتمالاً مخلوطی از انواع روغن‌ها و یا فراورده‌های نفتی دیگر وجود دارد که در مشابه‌سازی آنها در آزمایشگاه به اشکال فنی برخورد می‌کنیم [۱۶].

TOC و $TUR^{(1)}$ را ابتدا بدون افزایش خاک و سپس با افزایش خاک در مقدارهای متفاوت اندازه‌گیری می‌کنیم. عامل‌هایی که در مقدار TOC مؤثر است بستگی به سطوح تماس خاک‌ها دارد. اگر از خاک‌هایی با مش بزرگ (کوچکتر از ۰/۵ میلی‌متر) استفاده شود سطوح تماس زیادتر است و نتیجه به‌دست‌آمده بهتر است. نتیجه‌های، زمان بیشتر و درصد خاک زیادتری را برای رسیدن به نتیجه مطلوب می‌خواهد و زمانی که نتیجه‌ها را بررسی می‌کنیم درخواستیم یافت که مش‌های کوچک‌تر، بازده بالاتری را به ما می‌دهند. در این مرحله مقدارهای مربوط به بازدهی خاک‌ها را بررسی می‌کنیم. بعد از اضافه کردن خاک و رسوب‌دهی، TOC را که در فاز بالایی باقی مانده است به‌دست آورده و باقی‌مانده TOC یا روغن امولسیون شده در لخته‌های رسوب‌کرده موجود است و برای این‌که تصور درستی از داده‌ها داشته باشیم آن را به شکل منحنی رسم می‌کنیم [۱۷].

(۱) Turbidity

جدول ۳- رسوبدهی به وسیله بنتونیت در نمونه واقعی مش متوسط در pHهای مختلف (۱ گرم در لیتر).

زمان (دقیقه)	درصد رسوب (pH=۷)	درصد رسوب (pH=۱۰)	درصد رسوب (pH=۴)
۱۰	۱۸	۲۰	۱۲
۲۰	۲۰	۲۲	۱۲
۳۰	۲۰	۲۲	۱۴
۴۰	۲۰	۲۵	۱۴
۵۰	۲۲	۲۶	۱۵
۶۰	۲۳	۲۶	۱۶
۷۰	۲۴	۳۰	۱۶
۸۰	۲۶	۳۰	۱۸
۹۰	۲۶	۳۲	۱۸
۱۰۰	۳۰	۳۴	۲۲

جدول ۴- مقایسه خاک‌های شاخص در مش متوسط (۱ گرم در لیتر).

نوع خاک شاخص	کدورت	TOC	زمان لخته شدن
بنتونیت	۱۸۷	۱۹۸	۱۰
توفیت	۲۲۸	۲۲۵	۱۰
زئولیت	۲۴۵	۲۴۸	۱۰
تالک	۲۶۳	۲۶۹	۱۰

جدول ۵- تعیین کدورت با افزایش بنتونیت ۴ درصد در مش‌های مختلف.

زمان (دقیقه)	کدورت مش بزرگ (FTU)	کدورت مش متوسط (FTU)	کدورت مش کوچک (FTU)
۱۰	۴۴۱	۴۶۸	۵۴۱
۲۰	۳۶۱	۳۴۰	۳۹۹
۳۰	۳۰۴	۳۶۸	۴۶۱
۴۰	۲۸۶	۳۲۱	۴۳۷
۵۰	۲۶۴	۳۰۱	۴۱۶
۶۰	۲۳۱	۲۸۱	۳۹۸
۷۰	۲۱۶	۲۴۲	۳۷۶
۸۰	۱۸۳	۲۰۱	۳۴۱
۹۰	۱۵۴	۱۸۳	۳۱۸
۱۰۰	۱۱۸	۱۶۱	۲۸۱

جدول ۶- عددهای بهینه متغیرهای موثر در آزمایش.

متغیر	نماد	مقدار
کل کربن ارگانیک	TOC	میلی گرم بر لیتر
کدورت	TUR	جکسون
کل اکسیژن بیولوژی	BOD	میلی گرم بر لیتر
کل اکسیژن شیمیایی	COD	میلی گرم بر لیتر
کل ذرات معلق	TDS	میلی گرم بر لیتر

۳- تالک

شدیم که بنتونیت بالاترین جذب را داشته و توانسته است بیشترین حذف را در محلول امولسیون پساب انجام دهد. برای اطمینان از کارایی بنتونیت در حالت دیگر زمان را ثابت نگه داشته و با افزایش مقادیرهای یک گرمی از خاک‌های شاخص مورد نظر به ۱۰۰۰ میلی لیتر پساب، مقدار کدورت و کل کربن آلی را اندازه‌گیری کرده و باز متوجه شدیم که بنتونیت، بالاترین جذب و بیشترین حذف را پس از ۱۰ دقیقه در محلول انجام داده است (جدول ۴).

این دو تجربه نشان می‌دهد که بنتونیت در میان این چهار نوع خاک (بنتونیت - زئولیت - تالک - توفیت) دارای بهترین خاصیت حذف ذره‌های امولسیون می‌باشد، اما این پرسش مطرح می‌شود که کدام مش را می‌توان به کار برد تا توانایی خاک بنتونیت را برای حذف ذره‌های امولسیون افزایش داد.

با توجه به کاربرد خاک بنتونیت، آن را در سه مش متفاوت تهیه کرده و سپس آن را بر یک نمونه مشخص و ثابت اثر دادیم. تغییرهای TUR و TOC را در مرحله‌های متفاوت اندازه‌گیری کرده و نتیجه‌های به‌دست آمده مشخص کرد که مش کوچک (۵۰ مش) بهترین نتیجه را به ما داده است (جدول ۵ و ۱).

یکی دیگر از عامل‌هایی که در لخته شدن بسیار موثر است، pH محیط است که باید آن را کنترل کرد. برای این منظور سه نمونه محلول پساب را در pH های متفاوت تهیه کرده و با افزایش یک گرم در لیتر، درصد رسوب را اندازه‌گیری می‌کنیم. نتیجه‌های به‌دست آمده بدین صورت است که بهتر است واکنش‌های مورد نظر را در محیط بازی انجام دهیم تا به نتیجه‌های بهتری برسیم (جدول ۳).

نتیجه‌گیری نهایی

با توجه به تجربیات ذکر شده می‌توان خاک بنتونیت را به عنوان بهترین خاک شاخص که می‌تواند در میان این چهار نوع خاک (بنتونیت - زئولیت - تالک - توفیت) که بیشترین حذف ذره‌های امولسیون را انجام می‌دهد معرفی کرد. اما این نکته را خاطر نشان می‌کنیم که برای رسیدن به نتیجه‌های بهتر باید حذف ذره‌های امولسیون را در محیط به‌طور کامل بازی $pH=10$ انجام داد و از خاک بنتونیت که ۵۰ مش است استفاده کرد تا بالاترین حذف ذره‌های امولسیون را داشته باشیم.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۳/۳/۲۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۴/۵/۱۷

معادن سنگ تالک در ایران کمیاب است ولی ویژگی‌های مناسبی که در کاربردهای متفاوت دارد مصرف آن را روز به روز افزایش می‌دهد. نزدیک‌ترین منطقه‌ای که تالک در آن یافت می‌شود در استان تهران است که در ۴۸ کیلومتری شمال کرج واقع است. این خاک دارای خلوص ۴/۴۳ درصد است. یکی از شاخص‌های شناخت این سنگ حالت صابونی آن است که بر خلاف سنگ‌های دیگر زبر و خشن نیست [۱۶].

۴- زئولیت

زئولیت را می‌توان از معادن منطقه شاهین‌دژ و قوشچی آذربایجان غربی به‌دست آورد. زئولیت این دو معدن تا حدود ۹۸ درصد خالص است. به دلیل مصارف صنعتی زیاد می‌توان بدون عملیات فعال‌سازی روی آن کار کرد [۱۶].

نتیجه‌ها و بحث

نمونه‌هایی که برای کاربرد نتیجه‌ها به کار گرفته شد به دو دسته تقسیم می‌شود:

۱- نمونه واقعی ۲- نمونه مصنوعی

در این مرحله خاک‌های مورد استفاده را که در پیش معرفی شد انتخاب می‌کنیم و عملیات مراحل مختلف را برای آماده‌سازی خاک‌ها چنان‌که در پیش توضیح داده شد انجام می‌دهیم. خاک‌های مورد استفاده عبارت‌اند:

۱- بنتونیت ۲- توفیت ۳- تالک ۴- زئولیت

برای این‌که میزان مصرف خاک‌ها و توانایی آنها را بررسی کنیم دو ویژگی TUR و TOC را در نظر می‌گیریم. نخست مقادیرهای ۴ درصد از خاک‌ها را به کار برده تا درصد کاهش کدورت و TOC در محلول امولسیون بررسی شود. هرچه مقادیرهای TOC جذب شده به‌وسیله‌ی خاک بیشتر باشد و محلول پس از واکنش کمتر باشد کارایی خاک بهتر است. این مسأله در مورد کاهش کدورت نیز صدق می‌کند. انتخاب مقدار مصرف ۴ درصد برای این است که در شرایط صنعتی این مقدار را برای لخته‌کننده‌های شیمیایی پیشنهاد می‌کنند.

در این بررسی‌ها روی انواع خاک‌هایی که در دسترس است آنها را در مش متوسط روی نمونه طبیعی پساب اثر دادیم (جدول ۲). با اندازه‌گیری TOC باقی‌مانده محلول، در ابتدا و پس از انجام واکنش و مقدار باقی‌مانده از ذره‌های امولسیون در محلول پساب، متوجه

مراجع

- [۱] خالدی، شهریار؛ "مبانی محیط زیست"، انتشارات عمیدی، ص ۱۸-۸۶ (۱۳۷۹).
- [۲] چالکش امیری، محمد؛ "تصفیه آب"، انتشارات نشرارکان اصفهان، ص ۱۵-۶۹ (۱۳۸۱).
- [۳] حسینیان، مرتضی؛ "تصفیه آب‌های صنعتی"، انتشارات فنی حسینیان، ص ۸-۵۶ (۱۳۷۸).
- [۴] حسینیان، مرتضی؛ "تصفیه آب‌های صنعتی"، انتشارات فنی حسینیان، ص ۳۲-۹۸ (۱۳۸۰).
- [۵] کریم پور، محمود؛ "سنگ‌ها و خاک‌های صنعتی"، انتشارات امیر کبیر، ص ۲۵-۱۱۸ (۱۳۷۸).
- [6] Maney, K.H., Gates, W.E., Ege, J.D., and Deb, P.K., The Adsorption Kinetics Univ., West Lafayette, Indiana, 146 (1964).
- [7] Mckay, Co., Otteburn, M.S., and Sweeny, Mi., The Removal of Color from Effluent Using Various Adsorbents-IV Silica, Equilibrium and Column Studies, *Water Research*, **14**, p. 12 A.G. (1979).
- [8] Miller, W.W., Valoras, N. and Letey, M., Movement of Two Nonionic Surfactant in Wettable and Water-Repellent Soils, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **39**, p. 11 (1975).
- [9] Khontargavo, A.D., Nemtsev, V.A., Tarnopols Kaya, Selection of Mineral and Carbon Sorbents for Removal of Petroleum Products from Waste Water or Precoated Filters. M.G; (USSR). *Fiz-Khim. Ochistka metody Anal. prom. Stoch., Vod. M.* 1988, 57 (Russ). *ZhKhim.* (1989), Abstr. No. 81401.
- [10] Khanturgaev, G.A., Use of Buryat Zeolites for Removal of Petroleum Products from Waste Water., (Vost-Sib. Tekhnol. Inst., Ulan-Ude, USSR). *Kom; eksn. Ispol'z. Syrya*, **2**, p. 65 (1990).
- [11] Konovalchikov, E.L., Tasisun, O.D., Savin, E.M., Nefedov, B.K., Simolkna, T.R., (VNIINP, USSR), Kaoline clays on binders for molded zeolite adsorbents, *Khim. Tekhnol. Topl. Masel*, **2**, p. 12 (1991).
- [12] Gentsler, G.L., Kozlova, L.A., Saprionova, R.A., (USSR), Development of Techniques for the Removal of Petroleum Product and Surfactants from Wastewater. *Intensif. Protesessov Obogasheh. Mineral. Syrya I Ochistki Stoch. Vod, Novosibirsk* (1990) 124-7 (Russ). From *Ref. Zh., Khim.* (1991), Abstr. No. 11502.
- [13] Dubrovskaya, L.B., N.V. Fedorov Spivakova, O.M., Servyergov, N.P., Danelishvili, T.M., Treatment of Wastewaters by Absorbant from Bentonite Clays (Inst. Probl. Kompleks. Osvoen. Nedr, Moscow, USSR). *Khim Tekhnol. vody*, **11**(3), p. 261 (1989).
- [14] Personal Communication with Professor Saidov from Azarbayjan Academy of Chemistry and Chemical Eng., Applied Coagulation in the Industrial Petrochemical and Oil, Conference Proceeding, **1**, 1125 (1992).
- [15] Ismaylov, Sh. I., A New Technology of Physico-Chemical Cleaning of the Wastewater Forming During Oil Production, 6th Baku International Congress, "Energy, Ecology, Economy", 30 May-3 June (2002).

[۱۶] مدیر شهلا، ناصر، "استفاده از خاک‌های شاخص برای تصفیه پساب‌های روغنی"، طرح پژوهشی دانشگاه آزاد

اسلامی واحد تبریز، ص ۷-۸۰ (۱۳۷۸)

[17] Ganjidoust, H., Removal of Detergents from Wastewater Industries by Sorption on Soil Minerals, Printed in a Conference booklet at the Department's archives, Department of Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, (June 11-1999).

Archive of SID