



سال دوم، شماره‌ی ۵
زمستان ۱۳۸۹، صفحات ۲۹-۳۸

بررسی کاهش آلانینده‌های نفتی موجود در آب با استفاده از جاذب کائولن

هادی شامی زاده

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر- ایران
Echemica64@yahoo.com

حسین مسعودی طولارود

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر- ایران
h.massoudi67@yahoo.com

چکیده

رشد فرایندهای آلانینده‌های زیست محیطی در اثر مصرف بی روبیه اثری و منابع طبیعی سبب بروز پیامدهای ناگوار گشته است. آلودگی منابع آب، خطر انفراض بسیاری از گونه‌های حیات وحش، بر هم خوردن توازن زندگی موجودات زنده، تهدید سلامتی انسان و بروز بسیاری از بیماری‌های خطربناک را سبب شده است. بنابراین ارائه‌ی روش‌های مناسب برای از بین بردن این آلودگی‌ها حائز اهمیت می‌باشد. یکی از آلانینده‌های آب مواد نفتی می‌باشد که در این پژوهش، فرایند حذف نفت از آب با استفاده از جاذب کائولن انجام شد و تأثیر عوامل مختلف بر این فرایند با استفاده از روش تاگوچی مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، مشخص گردید که بهترین نتیجه زمانی حاصل می‌شود که آزمایش را با غلظت $L/0.7\text{ g}$ در دمای کلیسیناسیون 110°C درجه‌ی سانتی‌گراد، مقدار ۶ گرم از کائولن و در $\text{PH}=11$ انجام دهیم.

کلمات کلیدی: طبقه‌بندی زائدات، انواع پسماندها

۶- دیرگذاری کائولن باید در حدود C1700 ? باشد.

مقدمه

آلودگی آبها در دنیا امروز مسئله‌ی بسیار مهمی است، زیرا با کاهش روزافروزن منابع آب در دنیا، بسیاری از کشورها به دنبال آب برای زندگی هستند. بنابراین ارائه‌ی روشهای حذف این آلودگی‌ها ضروری می‌باشد. یکی از آلانده‌های آب مواد نفتی می‌باشد. در این پژوهه برای حذف نفت از آب از جاذب کائولن استفاده شده است و هدف بررسی اثر همزمان پارامترهای مقدار کائولن، دمای کلسیناسیون، زمان تماس و PH روی درصد حذف نفت از آب می‌باشد. برای اندازه‌گیری درصد حذف نفت از آب، مقدار جذب نفت، قبل و بعد از اضافه کردن جاذب کائولن اندازه‌گیری شد.

مواد مورد استفاده

- ۱- کائولن زنوز مرند
- ۲- آمونیاک
- ۳- اسید کلریدریک
- ۴- آب مقطر
- ۵- سیلیکاژل
- ۶- نفت سفید

وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده

- ۱- بشر
- ۲- کریستالیزور
- ۳- قیف دکانتور
- ۴- دسیکاتور
- ۵- کوره‌ی الکتریکی
- ۶- دستگاه اسپکتروفوتومتر (2100 S spectrophotometer مدل Diod array)
- ۷- کاغذ PH متر
- ۸- ترازوی دیجیتال (۰/۰۱)

مشخصات ترکیب شیمیایی کائولن مورد استفاده -
کائولن زنوز مرند

| ترکیبات | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | L.O.I |
|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-------------------|------------------|------------------|-------|
| مقادیر حسب درصد وزنی | 61.5 | 24.5 | 0.55 | 1.35 | 0.6 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 9.75 |

دستگاه طیف سنج ماوراء بنفش - مرئی

یک دستگاه اسپکتروفوتومتر ماوراء بنفش - مرئی شامل یک منبع نوری، یک تکفام ساز و یک آشکارساز است. منبع نوری عموماً لامپ دوتریم است که در ناحیه‌ی ماوراء بنفش از طیف الکترومغناطیس تابش می‌کند. منبع نوری دوم،

استانداردها

بهترین کائولن‌ها ۲۰ درصد ناخالصی دارند. از این رو باید کائولن را تغییظ کرد و مواد قلایی آن را به کمتر از ۱/۵ درصد رسانید.

وجود عدسی‌های آهن‌دار و سنگ‌های ولکانیک آندزیتی تا بازالتی و فلدسپات‌های دگرسان نشده باعث پایین آمدن کیفیت کائولن می‌شود. سولفات کلسیم (گچ) نقطه‌ی ذوب کائولن را پایین می‌آورد.

حداکثر انقباض کائولن ۱۲ درصد است و برای بالا بردن آن می‌توان به آن، مونت موریونیت افزود.

کائولن مصرفی در صنعت باید دارای مشخصات

عمومی زیر باشد

۱- درصد آلومین آن باید از ۲۰ درصد به بالا باشد تا مرغوبیت پیدا کند.

۲- میزان اکسیدهای آهن نباید از ۱ درصد بیشتر باشد.

۳- میزان اکسید تیتانیوم باید به ۰/۲ درصد کاهش یابد.

۴- جمع اکسیدهای قلایی نباید از ۲ درصد فراتر باشد.

۵- افزایش میزان کائولینیت نسبت به سایر کانی‌های موجود باعث مرغوبیت کائولن می‌شود. به طور معمول درصد این ماده خاکی باید از ۷۰ درصد بیشتر باشد.

آشکارسازهای فتودیودی است که در کنار یکدیگر بر روی یک بلور سیلیسیم قرار گرفته‌اند.

هر دیود جهت ثبت نوار باریکی از طیف طراحی شده است. این دیودها به گونه‌ای به یکدیگر مرتبط شده‌اند که سر تا سر طیف در یک زمان ثبت می‌شود. این نوع آشکارساز دارای هیچ قسمت متحرکی نبوده و می‌تواند طیف‌ها را به سرعت ثبت کند. علاوه بر این خروجی آن به یک رایانه داده شده که قادر است اطلاعات را پردازش کند و فرمت‌های خروجی مفید و متنوعی را فراهم سازد. از آنجا که تعداد فتودیودها محدود هستند لذا سرعت و محاسن این نوع دستگاه به قیمت کاهش اندک قدرت تفکیک تمام می‌شود ولی مزایای زیاد این گونه دستگاه به از دست دادن قدرت تفکیک سرآمد است.

آماده سازی کائولن (کلسیناسیون در دماهای مختلف)

کلسیناسیون یک فرایند حرارتی برای تجزیه‌ی حرارتی، انتقال فاز و یا حذف یک جزء فرار است که روی کانی‌ها یا سایر ماده‌های جامد انجام می‌شود. فرایند کلسیناسیون معمولاً در دماهای کمتر از نقطه‌ی ذوب مواد محصول رخ می‌دهد.

کلسیناسیون از Roasting تمیز داده می‌شود، در بسیاری از واکنش‌های گاز-جامد کمپلکس‌ها که بین هوای کوره و جامدات رخ می‌دهد.

فرآیندهای صنعتی

فرایند کلسیناسیون نام خود را از بسیاری از کاربردهای معمولش گرفته است، از جمله تجزیه‌ی کربنات کلسیم (سنگ آهک) به اکسید کلسیم (آهک) و دی اکسید کربن، برای رسیدن به محصول سیمان.

محصول کلسیناسیون معمولاً بدون توجه به رفتار حرارتی معادن زیرزمینی واقعی به "کلسین" مربوط می‌شود. کلسیناسیون در کوره یا راکتورهایی با طراحی‌های مختلف که شامل کوره‌ی

یعنی تنگستن، برای طول موج‌های ناحیه‌ی مرئی از طیف الکترومغناطیس به کار می‌رود.

تکفام ساز یک شبکه‌ی پراش است و نقش آن پخش کردن پرتوی نوری به طول موج‌های تشکیل شده از آن است. مجموعه‌ای از روزنه‌ها، طول موج مورد نظر را بر روی سل نمونه متوجه می‌سازد و نوری که از درون سل نمونه می‌گردد به آشکارساز می‌رسد که آن شدت نور عبوری (I₀) را ثبت می‌کند. آشکارساز عموماً یک لوله‌ی تکثیر کننده‌ی فوتونی است ولی در دستگاه‌های جدید از فتودیودها هم استفاده می‌شود.

در یک دستگاه دو پرتویی نور ساطع شده از منبع نوری به دو پرتو تقسیم می‌شود: پرتو نمونه و پرتو شاهد.

وقتی نمونه‌ای در مقابل پرتو شاهد نور آشکار شده معادل شدت نور ورودی به نمونه (I₀) است.

سل نمونه باید از ماده‌ای ساخته شده باشد که نسبت به تابش الکترومغناطیس مورد استفاده در آزمایش شفاف باشد. برای طیف‌هایی که در محدوده‌ی مرئی از طیف الکترومغناطیس گرفته می‌شوند، سل‌های مورد استفاده از جنس شیشه یا پلاستیک اند، اما برای طیف-گیری در ناحیه‌ی UV نمی‌توان از شیشه یا پلاستیک استفاده کرد، زیرا آن‌ها نور UV را جذب می‌کنند. در عوض باید از سل‌های از جنس کوارتز استفاده شود، چرا که کوارتز تابش این ناحیه از طیف را جذب نمی‌کند.

دستگاه مذکور فقط برای کار در یک طول موج بسیار مناسب است، اگر طیف جامعی مورد نظر باشد این نوع دستگاه دارای نواقصی خواهد بود. یک سیستم مکانیکی جهت چرخش تکفام ساز و ایجاد ردیش تمامی طول موج‌های مورد نظر ضروری خواهد بود. این نوع سیستم آهسته عمل می‌کند و بنابراین زمان قابل توجهی برای ثبت یک طیف مورد نیاز است.

دستگاه اسپکتروفوتومتری که در این کار استفاده شده است از نوع اسپکتروفوتومترهای جدیدتر، یعنی اسپکتروفوتومترهای ردیف دیودی است. یک ردیف دیود شامل مجموعه‌ای از

میله ای، کوره های چرخان، کوره های چند دندانه و ... می باشد، انجام می شود.

واکنش های کلسیناسیون

واکنش های کلسیناسیون معمولاً یا در دمای تجزیه ی حرارتی یا بالاتر از آن رخ می دهدن (برای واکنش های تجزیه و تبخیر)، و یا در دمای انتقال (برای انتقالات فاز). این دما معمولاً به عنوان دمایی تعریف می شود که در آن انرژی آزاد گیس استاندارد واکنش که برای واکنش کلسیناسیون مشخص برابر صفر است. برای مثال در کلسیناسیون سنگ آهک، یک فرایند تجزیه، واکنش شیمیایی به صورت زیر است :



انرژی آزاد استاندارد این واکنش وقتی که دما برابر 1121 kJ و یا 848°C باشد؛ صفر است.

مثال هایی از فرایند کلسیناسیون

- ۱- تجزیه ی حرارتی کانی های کربنات مانند کلسیناسیون دائم استون برای جدا کردن دی اکسید کربن
 - ۲- تجزیه ی حرارتی کانی های هیدراته مانند کلسیناسیون بوکسیت برای حذف آب تبلور به صورت بخار آب
 - ۳- تجزیه ی حرارتی ماده ی فراز موجود در کک نفت خام
 - ۴- رفتار حرارتی در اثر تغییر فاز.
- انرژی آزاد گیس استاندارد این واکنش در دمای $T=158^\circ\text{C}$ است. $\Delta G_r^\circ = 177,700$

| شماره آزمایش | غلظت (g / L) | مقدار کاتالیست (g) | دمای کلسیناسیون ($^\circ\text{C}$) | زمان تماس (min) | PH |
|--------------|--------------|--------------------|--------------------------------------|-----------------|----|
| ۱ | ۰/۷ | ۰/۵ | ۱۱۰ | ۵ | ۳ |
| ۲ | ۰/۷ | ۲ | ۲۵۰ | ۱۵ | ۷ |
| ۳ | ۰/۷ | ۴ | ۵۵۰ | ۲۵ | ۹ |
| ۴ | ۰/۷ | ۶ | ۷۰۰ | ۴۰ | ۱۱ |
| ۵ | ۰/۸۵ | ۰/۵ | ۲۵۰ | ۲۵ | ۱۱ |
| ۶ | ۰/۸۵ | ۲ | ۱۱۰ | ۴۰ | ۹ |
| ۷ | ۰/۸۵ | ۴ | ۷۰۰ | ۵ | ۷ |
| ۸ | ۰/۸۵ | ۶ | ۵۵۰ | ۱۵ | ۳ |
| ۹ | ۱ | ۰/۵ | ۵۵۰ | ۴۰ | ۷ |
| ۱۰ | ۱ | ۲ | ۷۰۰ | ۲۵ | ۳ |
| ۱۱ | ۱ | ۴ | ۱۱۰ | ۱۵ | ۱۱ |
| ۱۲ | ۱ | ۶ | ۲۵۰ | ۵ | ۹ |
| ۱۳ | ۱/۲ | ۰/۵ | ۷۰۰ | ۱۵ | ۹ |
| ۱۴ | ۱/۲ | ۲ | ۵۵۰ | ۵ | ۱۱ |
| ۱۵ | ۱/۲ | ۴ | ۲۵۰ | ۴۰ | ۳ |
| ۱۶ | ۱/۲ | ۶ | ۱۱۰ | ۲۵ | ۷ |

جدول (۱)

قانون "بیر - شدت نور ورودی به سل محتوی نمونه : I_0 لامبرت " به هنگام جذب یک جزء منفرد صادق است . اما هنگامی که اشکال گوناگونی از مولکول جاذب در تعادل ، مثلاً آنگاه که حلال و حل شونده ایجاد وجود داشته باشد ، وقتی که تعادل حرارتی بین حالت کمپلکس‌هایی را کرده اند الکترونی پایه و حالت برانگیخته‌ی پایین وجود داشته باشد و بالاخره آن هنگام که ترکیبات فلورسانس یا ترکیباتی که با وان از تابش تغییر می‌یابند وجود داشته باشند ، در آن صورت قانون فوق استفاده کرد .

تعريف X (کسر تبدیل)

برای رسم نمودارهای لازم در این کار پژوهشی از X (کسر تبدیل) استفاده شده است . X در واقع بیانگر میزان حذف ماده اولیه یعنی نفت است؛ و از رابطه‌ی (۱) بدست می‌آید .

$$X = C - C_0 / C_0$$

که در این رابطه، C_0 بیانگر غلظت اولیه‌ی نفت و C غلظت نفت در هر لحظه می‌باشد و X کسر تبدیل در آن لحظه است .

پارامترهای موثر روی جذب سطحی

با توجه به امطالعات انجام شده، ۵ پارامتر: غلظت ماده‌ی نفتی، مقدار کائولن، دمای کلسیناسیون، زمان تماس و PH روی جذب سطحی تاثیر دارند که به بررسی نتایج حاصل از تاثیر آن‌ها روی راندمان حذف می‌پردازم .

بررسی تاثیر غلظت ماده‌ی نفتی روی راندمان حذف

برای بررسی اثر غلظت ماده‌ی نفتی در فرایند حذف نفت از آب، آزمایش‌ها در ۴ غلظت مختلف: ۰/۷، ۰/۸۵، ۱ و ۱/۲ انجام گرفت و نتایج طبق جدول (۲) به دست آمد .

روش کار

۱- برای اینکه نفت و آب تقریباً یک فاز تشکیل دهنده، محلول در قیف دکاتور ریخته و تکان داده می‌شود؛ بعد از تک فاز شدن مقداری از آن به عنوان نمونه‌ی صفر برداشته می‌شود .

۲- محلول داخل بشر ریخته و در هر آزمایش مقدار تعیین شده از کائولن که در دمای خاصی کلسینه شده است، به آن اضافه می‌شود .

۳- جذب نمونه‌های صفر و نمونه‌های آزمایشی بعد از گذشت مدت زمان تعیین شده و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری می‌شود .

۴- با استفاده از نمودار کالیبراسیون از روی جذب به دست آمده، غلظت نفت باقیمانده به دست می‌آید .

۵- از روی غلظت اولیه‌ی نفت و غلظت باقیمانده‌ی نفت در هر لحظه، کسر تبدیل نفت در همان لحظه با استفاده از رابطه می‌گردد .

$$X = C - C_0 / C_0$$

اصول طیف سنجی جذبی

هر چه تعداد مولکول‌های جاذب نور با طول موج معین بیشتر باشد، مقدار جذب نور نیز بیشتر می‌شود . به علاوه هر چه یک مولکول جاذب نور با طول موج معین مؤثرتر عمل کند، مقدار جذب نور هم بیشتر می‌گردد . در نتیجه می‌توان عبارت تجربی زیر را که به عنوان قانون "بیر - لامبرت" شناخته می‌شود فرمول بندی کرد :

$$A = -\log T = \epsilon cl \quad , \quad T = I / I_0$$

مقدار جذب : A

میزان عبور : T

قدرت جذب مولی : E

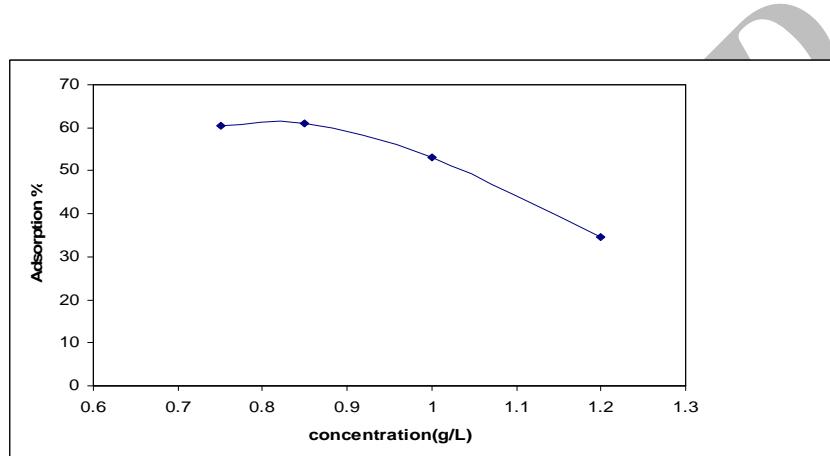
غلظت مولار حل شونده : C

طول سل محتوی نمونه بر حسب سانتی متر : l

شدت نور خروجی از سل محتوی نمونه : I

| درصد تبدیل | غلظت (g/L) |
|------------|------------|
| ۶۰/۵ | ۰/۷ |
| ۶۱ | ۰/۸۵ |
| ۵۲ | ۱ |
| ۳۴/۵ | ۱/۲ |

جدول (۲)



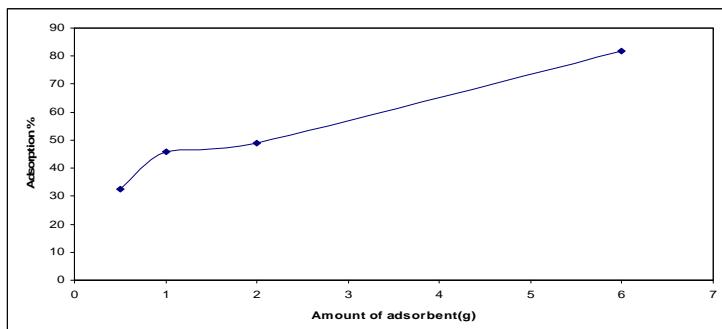
شکل (۱)

بر اساس شکل (۱) که بر اساس جدول (۲) رسم شده است
راندمان حذف نفت در غلظت ۰,۷، نسبت به مایر غلظت‌ها بیشتر است.

بررسی تأثیر مقدار کائولن در راندمان حذف نفت از آب: برای مطالعه اثر مقدار کاتالیست در فرایند حذف نفت
از آب از مقادیر ۰,۵، ۰,۴، ۰,۲، و ۰,۶ گرم از کائولن استفاده شد
که نتایج حاصل از اجرای آزمایش‌ها در جدول (۳) آمده است.

| درصد تبدیل | مقدار کائولن |
|------------|--------------|
| ۳۲/۵ | ۰/۵ |
| ۴۵/۷۵ | ۰/۲ |
| ۴۹ | ۰/۴ |
| ۸۱/۷۵ | ۰/۶ |

جدول (۳)



شکل (۲)

با توجه به شکل (۲)، راندمان حذف نفت برای مقدار ۶ گرم از کائولن نسبت به سایر مقادیر بالاتر است.

بررسی اثر دمای کلسیناسیون روی راندمان حذف

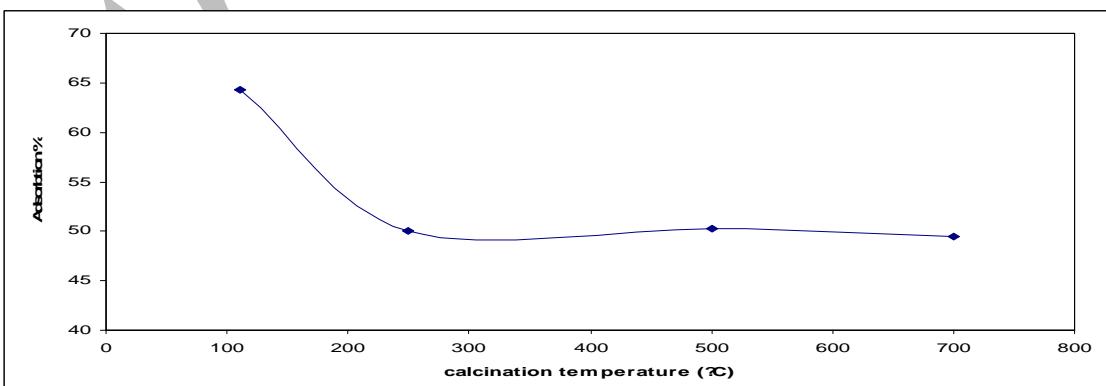
مطالعه‌ی اثر دمای کلسیناسیون در فرایند حذف، در ۴ دمای

۱۱۰، ۲۵۰، ۵۵۰ و ۷۰۰ °C انجام گرفت. نتایج حاصل در

جدول شماره (۴) زیر آورده شده است.

| دماهای کلسیناسیون | درصد تبدیل |
|-------------------|------------|
| ۱۱۰ | ۶۴/۲۵ |
| ۲۵۰ | ۵۰ |
| ۵۵۰ | ۵۰/۲۵ |
| ۷۰۰ | ۴۹/۵ |

جدول (۴)



شکل (۳)

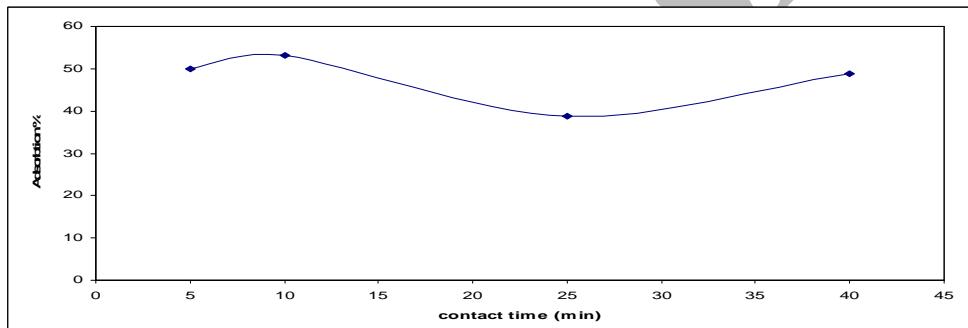
براساس نمودار به دست آمده، راندمان حذف در دمای ۱۱۰ °C نسبت به سایر دمایها بیشتر می‌باشد.

دقیقه مورد بررسی قرار گرفت؛ که نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۵) آورده شده است.

بورسی تاثیر زمان تماس در راندمان حذف: اثر زمان تماس با اجرای آزمایش‌ها در ۴ زمان مختلف: ۵، ۱۵، ۲۵ و ۴۰

| زمان تماس | درصد تبدیل |
|-----------|------------|
| ۵ | ۵۰ |
| ۱۵ | ۵۳/۲۵ |
| ۲۵ | ۳۸/۷۵ |
| ۴۰ | ۴۸/۷۵ |

جدول (۵)



شکل (۴)

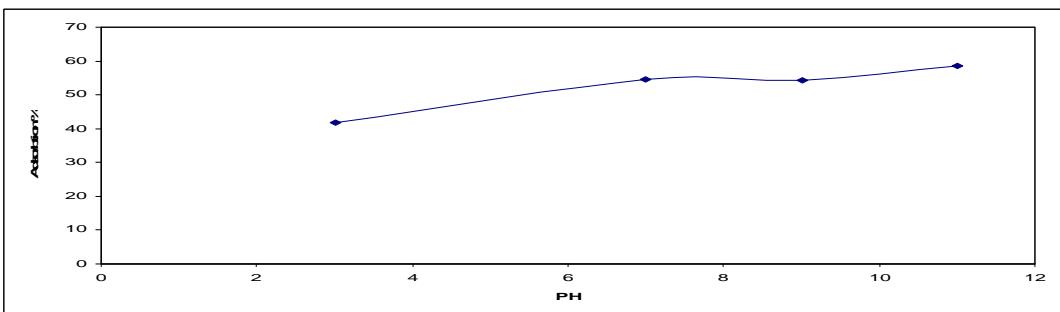
با توجه به شکل (۴) که از روی جدول (۵) به دست آمده است، زمان تماس تاثیر چندانی بر روی راندمان حذف ندارد.

بورسی تاثیر PH بر روی راندمان حذف: برای مطالعه ۷، ۹ و ۱۱ تنظیم شد. و نتایج حاصل از این مطالعه در جدول (۶) آورده شده است.

بورسی تاثیر PH بر روی راندمان حذف، PH محلول‌ها در مقادیر ۳،

| PH | درصد تبدیل |
|----|------------|
| ۳ | ۴۱/۷۵ |
| ۷ | ۵۴/۵ |
| ۹ | ۵۴/۲۵ |
| ۱۱ | ۵۸/۵ |

جدول (۶)



شکل (۵)

براساس نمودار به دست آمده، مشخص می‌شود که راندمان حذف نفت از آب در $\text{PH} = 11$ نسبت به سایر PH ها بالاتر است.

منابع

- [1] A. P. Sullivan, P. K. Kilpatrick, Ind. Eng. Chem. Res., 41 (2002) 3389-3404.
- [2] R. Kurane, Y. Nohata, Agric. Biol. Chem., 55 (1991) 1127-1129.