

Removal of Hydrogen Sulfide from the Sour Water of Tabriz Refinery Using Clinoptilolite Zeolite Adsorbent

H. Esmailzadeh¹, E. Fataei², H. Saadati³

1. PhD Student, Dept. of Environmental Sciences and Engineering, Ardabil Branch, Islamic Azad University, Ardabil, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Environmental Sciences and Engineering, Ardabil Branch, Islamic Azad University, Ardabil, Iran
(Corresponding Author) ebfataei@iauardabil.ac.ir
3. Assist. Prof., Dept. of Environmental Sciences and Engineering, Ardabil Branch, Islamic Azad University, Ardabil, Iran

(Received Apr. 20, 2020 Accepted Aug. 11, 2020)

To cite this article:

Esmailzadeh, H., Fataei, E., Saadati, H. 2021. "Removal of hydrogen sulfide from the sour water of Tabriz refinery using clinoptilolite Zeolite adsorbent" Journal of Water and Wastewater, 32(1), 1-15.
Doi: 10.22093/wwj.2020.228670.3011. (In Persian)

Abstract

Hydrogen sulfide (H₂S) is a toxic, odorous, colorless, flammable and acidic gas. The main problems of hydrogen sulfide are the threat to health and safety, and causing corrosion and damage to metal installations. This study was conducted to remove hydrogen sulfide from the sour waters of Tabriz refinery and to recycle large amounts of water as well as to reduce air pollution in the refinery. In this experimental and laboratory study, the effect of pH, adsorbent content, initial concentration of pollutant, contact time and temperature on hydrogen sulfide removal process using clinoptilolite adsorbent was investigated. Thermodynamics, kinetics, and isotherms of adsorption process were studied. The results were used to remove H₂S from the sour water of Tabriz refinery. The results showed that the optimal values of pH, adsorbent value, initial pollutant concentration, contact time and temperature were 3, 1g/100 mL, 50 mg/L, 30 min and 25 °C, respectively. The results of thermodynamic studies showed that the adsorption process was exothermic, irreversible and spontaneous. The experimental data were better fitted to the pseudo-second order kinetics model and Freundlich isotherm model. After passing 100 ml of sour water from the fixed bed at 25 °C and 45 minutes, the removal efficiency was 96.7%. According to the results of this study, the proposed method due to its simplicity and high efficiency and the clinoptilolite due to its cheapness, abundance, ability to resuscitate and increase efficiency by enhancing the amount of clinoptilolite can be considered as an appropriate method and suitable adsorbent to remove hydrogen sulfide from the sour water of refineries and effluents.

Keywords: Pollutant Removal, Sour Water, Water Recovery, Surface Adsorption, Clinoptilolite, Kinetic, Thermodynamic.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۲، شماره ۱، صفحه: ۱۵-۱

حذف هیدروژن سولفید از آب ترش پالایشگاه تبریز با استفاده از جاذب زئولیت کلینوپتیلولیت

حسن اسماعیل زاده^۱، ابراهیم فتایی^۲، حسین سعادت^۳

- ۱- دانشجوی دکترا، گروه علوم و مهندسی محیط زیست، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران
۲- دانشیار، گروه علوم و مهندسی محیط زیست، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران
(نویسنده مسئول) ebfataei@iauardabil.ac.ir
۳- استادیار، گروه علوم و مهندسی محیط زیست، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

(دریافت ۹۹/۲/۷ پذیرش ۹۹/۵/۲۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

اسماعیل زاده، ح، فتایی، ا، سعادت، ح، ۱۴۰۰، "حذف هیدروژن سولفید از آب ترش پالایشگاه تبریز با استفاده از زئولیت کلینوپتیلولیت" مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۱)، ۱-۱۵. Doi: 10.22093/wwj.2020.228670.3011

چکیده

هیدروژن سولفید (H_2S) گازی سمی، بد بو، بی رنگ، آتش گیر و دارای خاصیت اسیدی است. مشکلات عمده هیدروژن سولفید، تهدید سلامتی و ایمنی، ایجاد خوردگی و آسیب به تأسیسات فلزی است. این پژوهش به منظور حذف هیدروژن سولفید از آب های ترش پالایشگاه تبریز و بازیافت مقدار بسیار زیادی آب و همچنین کاهش آلودگی هوای پالایشگاه انجام شد. در این پژوهش تجربی و آزمایشگاهی با استفاده از روش جذب سطحی، تأثیر پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه آلاینده، زمان تماس و دما بر فرایند حذف هیدروژن سولفید با استفاده از جاذب کلینوپتیلولیت بررسی شد و ترمودینامیک، سینتیک و ایزوترم فرایند جذب بررسی شد. از نتایج به دست آمده برای حذف H_2S از آب ترش پالایشگاه تبریز استفاده شد. نتایج نشان داد مقدار بهینه pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه آلاینده، زمان تماس و دما به ترتیب برابر با ۳، ۱ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول، ۵۰ میلی گرم در لیتر، ۳۰ دقیقه و ۲۵ درجه سلسیوس بود. نتایج حاصل از بررسی ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب گرماده، برگشت ناپذیر و خودبه خودی بود. نتایج تجربی نشان داد که سینتیک جذب با مدل شبه مرتبه دوم و ایزوترم جذب با مدل فروندولیچ برازش بهتری داشت. کارایی حذف هیدروژن سولفید بعد از عبور ۱۰۰ میلی لیتر آب ترش از بستر ثابت در شرایط دمایی ۲۵ درجه سلسیوس و در مدت ۴۵ دقیقه برابر با ۹۶/۷ درصد بود. مطابق نتایج این پژوهش روش به کار برده شده، به دلیل سادگی عمل و کارایی زیاد و جاذب انتخاب شده به دلیل ارزانی، فراوانی، قابلیت احیا و افزایش کارایی با افزایش مقدار جاذب، می تواند به عنوان روش و جاذب مناسب برای حذف هیدروژن سولفید از پساب ها و آب ترش پالایشگاه ها استفاده شوند.

واژه های کلیدی: حذف آلاینده، آب ترش، بازیابی آب، جذب سطحی، کلینوپتیلولیت، سینتیک، ترمودینامیک

۱- مقدمه

سولفید^۱ است که از طریق میعانات واحدهای مختلف عملیاتی وارد آب ترش می شود. هیدروژن سولفید گازی سمی، بدبو، بی رنگ

آب ترش یکی از پساب های پالایشگاهی است که برای محیط زیست و انسان بسیار خطرناک است. آب ترش پالایشگاه ها حجم زیادی دارد و شامل آلاینده های مختلف از جمله هیدروژن

¹ Hydrogen Sulfide (H_2S)

طبیعی که کلینوپتیلولیت نامیده می‌شود بررسی شد. جذب هیدروژن سولفید به وسیله کلینوپتیلولیت آناتولیای غربی^۴ در یک بستر ثابت در دماهای مختلف بین ۱۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس، در فشار اتمسفر بررسی شد. ظرفیت جذب کلینوپتیلولیت در ۶۰۰ درجه سلسیوس در حدود ۰/۰۳ گرم جذب شونده به گرم کلینوپتیلولیت به دست آمد. آنها یک مدل غیرفعال سازی با توجه به غلظت وابسته به زمان فعالیت در نتایج آزمایش را به کار بردند و مقدار ثابت سرعت جذب و انرژی اکتیوسیون را ارزیابی کردند و توافق خوبی بین منحنی‌های دستیابی موفقیت و با مدل پیش‌بینی شده را مشاهده کردند (Yasyerli et al., 2002). تفاوت این پژوهش با پژوهش حاضر در شرایط انجام فرایند جذب از نظر دما و محل استخراج جاذب است.

گوین تنه و باندوز در سال ۲۰۰۵ اثر کربن‌های فعال با اتصال‌دهنده^۵های بنتونیتی^۶ حاوی فلزات مختلف را در حذف هیدروژن سولفید بررسی کردند. نتایج کار آنها نشان داد که افزودن فلز مس به اتصال‌دهنده بنتونیتی ظرفیت کربن فعال در حذف هیدروژن سولفید را افزایش می‌دهد (Nguyen-Thanh and Bandosz, 2005).

یو و همکاران تشخیص ایزوله شده و خصوصیات میکروارگانسیم‌ها را در سیستم‌های فیلتر زیستی و فیلتر زیستی چکنده در حذف هم‌زمان آمونیاک و هیدروژن سولفید بررسی کردند. آنها از کلینوپتیلولیت در فیلترهای زیستی خود استفاده کردند (Yu et al., 2007).

در پالایشگاه‌ها، آب زیادی در فرایند تصفیه نفت به کار می‌رود، بنابراین حجم بسیار زیادی آب ترش تولید می‌شود. به‌عنوان مثال اگر ظرفیت اسمی یک پالایشگاه ۱۰۰۰۰۰ بشکه نفت خام در روز باشد، با فرض اینکه حجم آب ترش تولید شده برابر حجم نفت پالایش شده باشد و با توجه به اینکه حجم هر بشکه نفت برابر ۱۵۹ لیتر است، روزانه حدود ۱۵۹۰۰ مترمکعب آب ترش تولید خواهد شد. بنابراین حذف هیدروژن سولفید و آلاینده‌های دیگر از آب ترش، سبب بازیافت مقدار بسیار زیادی آب می‌شود که باعث کاهش آلودگی محیط‌زیست و هوای پالایشگاه می‌شود و سبب

و آتش‌گیر دارای بوی شبیه تخم‌مرغ گندیده است. این ماده به گاز ترش و یا گاز فاضلاب معروف است. چون خاصیت اسیدی دارد به آن هیدروسولفوریک اسید هم می‌گویند. این ماده قطبی است و در آب، الکل و حلال‌های قطبی حل می‌شود. جرم مولی هیدروژن سولفید ۳۴/۰۸ g/mol، دمای ذوب و جوش آن به ترتیب ۸۳/۳۰- و ۶۰/۲۸- درجه سلسیوس و چگالی آن در حالت گازی برابر ۱/۳۶ گرم بر لیتر است (U.S. Department of Helth and Human Dervices, 2006).

از مشکلات عمده ناشی از هیدروژن سولفید، تهدید سلامتی و ایمنی است. مطابق استاندارد بین‌المللی OSHA^۱ حداکثر غلظت مجاز هیدروژن سولفید در هوا برای ۸ ساعت کاری ۸ ppm است. قرار گرفتن ۸ ساعت در معرض غلظت‌های بیش از ۱۰۰ ppm هیدروژن سولفید به خونریزی و مرگ منجر خواهد شد و غلظت‌های بیش از ۶۰۰ ppm اثرات مهلکی در کمتر از سه تا پنج دقیقه بر جای می‌گذارد (Hudgins et al., 1966).

تکیه بر بوی نامطبوع هیدروژن سولفید ایده مناسبی برای هشدار و دوری از منطقه خطر نیست، زیرا در غلظت‌های بیش از ۱۰۰ ppm، پس از چند دقیقه حس بویایی شخص در معرض خطر، از کار می‌افتد. گاز هیدروژن سولفید خالص، چگال‌تر از هواست و در سطوح پایین فضاها بسته تجمع می‌یابد (Abbasghorbani, 2015) از معایب دیگر هیدروژن سولفید این است که باعث خوردگی فلزات می‌شود و به تأسیسات فلزی آسیب وارد می‌کند. در ادامه به چند مورد از پژوهش‌های انجام شده در این‌باره اشاره می‌شود.

بابونیچ در سال ۱۹۹۵ اثر اصلاح شیمیایی را بر روی کلینوپتیلولیت^۲ به‌عنوان یک زئولیت طبیعی در حذف مولکول‌های قطبی بررسی کرد. نتایج کار بابونیچ نشان داد که این زئولیت^۳ طبیعی قدرت جذب مناسب برای هیدروژن سولفید دارد (Bobonich, 1995).

سنا یا شیرلی و همکاران پژوهش‌هایی در مورد حذف هیدروژن سولفید به وسیله کلینوپتیلولیت به‌عنوان جاذب بستر ثابت انجام دادند. در این پژوهش جذب هیدروژن سولفید روی یک زئولیت

⁴ Western Anatolian

⁵ Binder

⁶ Bentonite

¹ Occupational Safety and Helth Administration (OSHA)

² Clinoptilolite

³ Zeolite

شسته شد تا ناخالصی‌های سطح آن از بین برود و در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در فر آزمایشگاه خشک شد.

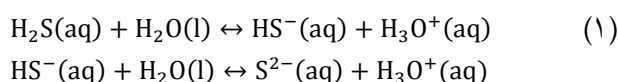
۲-۲- مواد، محلول‌ها و آب ترش

هیدروکلریک اسید (HCl)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، روی استات $(Zn(CH_3COO)_2)$ ، سدیم سولفید (Na_2S) و کاغذ صافی واتمن از یک شرکت فروش مواد شیمیایی معتبر خریداری شد.

با استفاده از Na_2S یک لیتر محلول ۵۰ ppm سولفید (H_2S, HS^-, S^{2-}) در آزمایشگاه تهیه شد. محلول آب ترش از پالایشگاه تبریز نمونه برداری شد با توجه به اینکه غلظت هیدروژن سولفید در آب ترش پالایشگاهی در زمان‌های مختلف متفاوت است، بنابراین در سه زمان مختلف سه نمونه از آب ترش برداشته شد و غلظت سولفید در آنها تعیین و از نمونه‌ای که غلظت سولفید بیشتری داشت، در آزمایش‌ها استفاده شد. آب ترش مخلوطی از آلاینده‌های مختلف است ولی هدف این پژوهش حذف هیدروژن سولفید از آن بود. غلظت سولفید در نمونه غلیظ ۴۳ ppm و $pH=11$ بود. ظرف نمونه برداری کاملاً پر شد و به ازای هر لیتر آب ترش ۴ میلی لیتر روی استات ۱۰ درصد $Zn(CH_3COO)_2$ اضافه و بلافاصله به آزمایشگاه منتقل شد و تا انجام آزمایش‌ها در یخچال نگهداری شد. برای تنظیم pH از محلول‌های HCl و $NaOH$ استفاده شد.

۲-۳- روش کار

در این پژوهش از روش جذب سطحی و جاذب زئولیت کلینوپتیلولیت در حذف هیدروژن سولفید از محلول‌های آبی و محلول آب ترش پالایشگاه تبریز استفاده شد. هیدروژن سولفید مطابق معادلات زیر می‌تواند به‌عنوان یک اسید ضعیف دو ظرفیتی عمل کند. به این دلیل هیدروژن سولفید در محلول‌ها به صورت یون سولفید (S^{2-}) ، یون هیدروژن سولفید (HS^-) و مولکول هیدروژن سولفید وجود دارد که با هم در حالت تعادل هستند



در فرایندهای نفت و گاز اصطلاح "sulfide" به هر سه گونه

ایجاد محیط با آلودگی کمتر برای فعالیت کارکنان و ساکنان محلی خواهد شد.

در پالایشگاه‌ها روش‌های معمول برای حذف آلاینده‌ها اغلب مؤثر نیست. هدف این پژوهش حذف هیدروژن سولفید از آب‌های ترش پالایشگاهی و کاهش خطرهای مربوط به آن بود. فناوری حذف آلاینده‌ها به روش جذب سطحی یکی از روش‌های حذف آلاینده‌های آلی و معدنی موجود در فاضلاب‌ها است که در این پژوهش در نظر گرفته شده است. از مزایای این روش قابلیت احیای جاذب، آسانی عمل و مقرون به صرفه بودن و دسترسی آسان به جاذب و کارایی حذف بالا است (Pirsaheb et al., 2014).

در این پژوهش برای اولین بار از زئولیت کلینوپتیلولیت که به وفور در ایران به خصوص مناطق سمنان و میانه یافت می‌شود به‌عنوان جاذب برای حذف هیدروژن سولفید از آب ترش پالایشگاه تبریز استفاده شد که نوآوری این پژوهش است. با اینکه می‌توان با انجام اصلاحات ساختاری کلینوپتیلولیت به وسیله اسید یا بهبود خواص آن با استفاده از سورفاکتانت‌های کاتیونی کارایی آن را بهبود بخشید ولی انجام چنین عملیاتی در پالایشگاه با توجه به مقدار مصرف زیادی جاذب از نظر اقتصادی و انجام عملیات اضافی و صرف زمان زیاد توصیه نمی‌شود. در این پژوهش اثر pH ، دوز جاذب، دما، غلظت اولیه آلاینده و زمان تماس بر کارایی حذف هیدروژن سولفید از محلول استوک با غلظت ۵۰ ppm بررسی و ترمودینامیک، سینتیک و ایزوترم جذب بررسی شد. سپس از نتایج حاصل، برای حذف هیدروژن سولفید از آب‌های ترش پالایشگاه تبریز استفاده شد.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش تجربی و آزمایشگاهی از روش جذب سطحی و یک زئولیت طبیعی ایرانی به نام کلینوپتیلولیت که در ایران بسیار فراوان است به‌عنوان جاذب برای حذف هیدروژن سولفید از محلول‌های آبی و آب ترش پالایشگاه تبریز استفاده شد.

۲-۱- جاذب

کلینوپتیلولیت از شرکت صادرات زئولیت ایران واقع در سمنان در اندازه ۱ تا ۳ میلی متر خریداری شد. این ماده چندین بار با آب مقطر

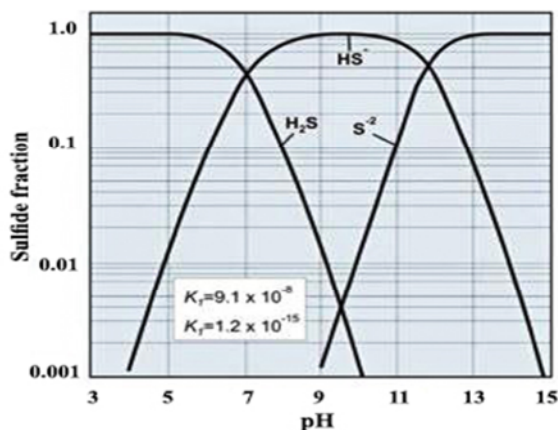


Fig. 1. Total sulfide fraction at different pH (M-I, 2001)
شکل ۱- کسر سولفید کل در pH های مختلف (M-I, 2001)

پسماند و احیای جاذب، مقدار بهینه متغیر مورد نظر تعیین شد.

۲-۴-۱- آزمایش های تعیین pH بهینه

پنج ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتر انتخاب و در هر کدام ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۵۰ میلی گرم در لیتر سولفید ریخته شد. pH محلول های موجود در ارلن ها در ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ تنظیم شد و در مدت ۶۰ دقیقه ضمن هم زدن، عمل جذب انجام شد. سپس جاذب از محلول جدا و غلظت سولفید در محلول ها قرائت شد و با توجه به نتایج pH بهینه تعیین شد.

۲-۴-۲- آزمایش های تعیین دز جاذب بهینه

چهار ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتر انتخاب و در هر کدام ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر سولفید ریخته شد و در pH برابر ۱۱ بهینه و مدت ۶۰ دقیقه در حضور ۱، ۳، ۵ و ۱۰ گرم جاذب، ضمن هم زدن عمل جذب انجام شد. سپس جاذب از محلول جدا شد. غلظت سولفید در محلول ها قرائت شد و با توجه به نتایج مقدار جاذب بهینه تعیین شد.

۲-۴-۳- آزمایش های تعیین غلظت اولیه بهینه آلاینده

۱۰۰ میلی لیتر سولفید به غلظت های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ برحسب میلی گرم در لیتر در پنج ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتر ریخته در شرایط بهینه یک گرم جاذب و pH برابر ۱۱ در مدت ۶۰ دقیقه عمل جذب انجام شد. سپس جاذب از محلول جدا و غلظت آلاینده

(H_2S, HS^-, S^{2-}) اطلاق می شود. مطابق شکل ۱ در pH های اسیدی فرم H_2S غالب است و در pH های بین ۷ تا ۱۲ فرم HS^- و در pH های بیش از ۱۲ فرم S^{2-} غالب هستند (M-I, 2001).

آزمایش ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد. ابتدا شرایط بهینه شامل pH، دوز جاذب و غلظت اولیه آلاینده، زمان تماس و دما تعیین، سپس ترمودینامیک، سینتیک و ایزوترم فرایند جذب، برای حذف سولفید از محلول تهیه شده به غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر بررسی شد سپس از نتایج حاصل برای حذف هیدروژن سولفید از محلول آب ترش پالایشگاه تبریز استفاده شد. برای سنجش غلظت هیدروژن سولفید از روش متیلن بلو^۱ و دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 استفاده شد. آزمایش ها در ارلن های ۲۵۰ میلی لیتر انجام و حجم نمونه ها ۱۰۰ میلی لیتر انتخاب شد. برای جداسازی جاذب از مخلوط از کاغذ صافی واتمن ۴۲/۰ میکرون استفاده شد. برای محاسبه درصد حذف یا کارایی حذف آلاینده (%R) و ظرفیت جذب جاذب (q) برحسب میلی گرم بر گرم از معادلات ۲ و ۳ استفاده شد (Mousavi and Lotfi, 2011)

$$\%R = \frac{100(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (2)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (3)$$

که در آن

C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی هیدروژن سولفید برحسب میلی گرم در لیتر، W جرم جاذب برحسب گرم و V حجم محلول برحسب لیتر است.

۲-۴-۴- مراحل روش کار

در طراحی آزمایش ها از روش کلاسیک و معمول، برای این پژوهش استفاده شد. به این صورت که تمام متغیرهای مستقل ثابت نگه داشته شد و متغیر مورد نظر در محدوده معین تغییر داده شد و اثر آن روی پاسخ فرایند (کارایی حذف %R و ظرفیت جاذب q) تحلیل و بررسی شد با توجه به مسائل محیط زیستی، اقتصادی، دفع

¹ Methylene Blue

که در آنها

K_c ثابت تعادل و C_{ad} و C_e به ترتیب غلظت سولفید جذب شده و غلظت سولفید تعادلی برحسب میلی گرم در لیتر هستند. (J/mol.K) $R = 8/314$ ثابت عمومی گازها و T دمای مطلق برحسب درجه سلسیوس است (Tang and Zhang, 2016, Mohammadnia and Naghizadeh, 2016)

۲-۴-۷- بررسی سینتیک فرایند جذب

در مطالعات سینتیک برای بررسی عوامل مؤثر بر سرعت فرایند جذب از معادلات ۷ و ۸ که به ترتیب معادلات سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند استفاده شد (Lu et al., 2009, Mousavi and Lotfi, 2011)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

که در آنها

k_1 برحسب min^{-1} و k_2 برحسب $(\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min})$ به ترتیب ثابت سرعت معادله شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم و q_t و q_e به ترتیب ظرفیت جذب جذب در زمان تعادل و زمان t برحسب میلی گرم بر گرم هستند. برای تعیین ثابت سرعت k_1 نمودار خطی $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t و برای تعیین ثابت سرعت k_2 نمودار خطی $\frac{t}{q_t}$ در مقابل t رسم شد (Tang, 2015).

۲-۴-۸- بررسی ایزوترم فرایند جذب

در پژوهش های ایزوترم جذب، از مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. ایزوترم لانگمیر فرض می کند که جذب به عنوان یک لایه روی سطوح همگن اتفاق می افتد. در حالی که مدل فروندلیچ روی سطوح ناهمگن با انرژی های مختلف جذب و در مکان های غیر یکسان قابل اجرا است. برای بررسی ایزوترم جذب از معادلات ۹ و ۱۰ که به ترتیب معادلات لانگمیر و فروندلیچ هستند استفاده شد (Sivakumar et al., 2018)

قرائت شد اثر غلظت اولیه آلاینده بر فرایند جذب بررسی و غلظت اولیه بهینه آلاینده تعیین شد.

۲-۴-۴- آزمایش های تعیین زمان برخورد بهینه

شش ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتر که هر کدام حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول در شرایط بهینه یک گرم جاذب، pH برابر ۱۱ و غلظت ۵۰ ppm سولفید در زمان های ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ دقیقه، ضمن هم زدن عمل جذب انجام شد، سپس غلظت محلول در زمان های مذکور قرائت شد و زمان بهینه تعیین شد.

۲-۴-۵- آزمایش های تعیین دمای بهینه

در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتر حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول سولفید در شرایط بهینه یک گرم جاذب، pH برابر ۱۱، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ ppm و زمان ۳۰ min ضمن هم زدن مخلوط عمل جذب در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس انجام شد و بعد از صاف کردن مخلوط غلظت تعادلی برای هر دما قرائت شد و دمای بهینه تعیین شد.

۲-۴-۶- بررسی ترمودینامیک فرایند جذب

برای بررسی ترمودینامیکی و درک تغییرات انجام شده در فرایند جذب، مقدار تغییر آنتالپی (ΔH) برحسب (kJ/mol)، تغییر آنتروپی (ΔS) برحسب (kJ/mol.K) و تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG) برحسب (kJ/mol) از معادله های ۴ و ۵ و ۶ محاسبه شد

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

نمودار خطی $\ln K_c$ در مقابل $\frac{1}{T}$ رسم شد. شیب نمودار برابر $\frac{\Delta H}{R}$ و عرض از مبدا نمودار برابر $\frac{\Delta S}{R}$ است. مقدار ΔG از معادله ۵ و ۶ به دست آمد

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (5)$$

$$K_c = \frac{C_{ad}}{C_e} \quad (6)$$

۳۰ دقیقه و ۲۵ درجه سلسیوس، به دست آمد. نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها و بررسی‌های ترمودینامیکی و سینتیکی و ایزوترم جذب به شرح زیر است:

۳-۱- اثر pH بر فرایند جذب و تعیین pH بهینه

نتایج نشان داد با افزایش pH، کارایی حذف سولفید (%R) و ظرفیت جذب جذب (q) کاهش می‌یابد و این کاهش از pH ۷ تا ۱۱ شدید است. علت این است که در فرایند جذب، دو یون هیدروکسید (OH⁻) و هیدرونیوم (H⁺) تعیین‌کننده بار سطحی هستند (Sprynskyy et al., 2006).

مکان‌های فعال جذب در سطح زئولیت به دلیل وجود آنیون‌های سیلیکات و آلومینات دارای بار منفی است، در pH‌های اسیدی کمتر از ۷ غلظت H⁺ در محلول زیاد است که جذب مکان‌های فعال جذب شده و سطح جذب را مثبت‌تر می‌کند که سبب جذب بهتر یون‌های S²⁻ و HS⁻ می‌شود. بنابراین مطابق اصل لوشاتلیه^۱ باعث کاهش غلظت هیدروژن سولفید تعادلی در محلول شده و در نتیجه %R افزایش می‌یابد. برعکس در pH‌های قلیایی بیشتر از ۷ غلظت یون H⁺ در محیط کم است و در نتیجه مکان‌های فعال جذب در سطح زئولیت منفی‌تر بوده و به دلیل دفع یون‌های S²⁻ و HS⁻، این یون‌ها کمتر جذب سطوح فعال جذب شده است. بنابراین %R و q کاهش می‌یابند. بنابراین به دلیل زیاد بودن %R و q در pH برابر ۳، این pH به عنوان pH بهینه انتخاب شد. نتایج حاصل از آزمایش‌های اثر pH بر %R و q در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است.

۳-۲- تأثیر دوز جذب بر فرایند جذب و تعیین دوز بهینه

نتایج حاصل از بررسی دوز جذب نشان داد که با افزایش دوز جذب، %R افزایش و q کاهش یافت. علت افزایش %R با افزایش دوز جذب این است که با افزایش مقدار جذب سطوح فعال جذب افزایش یافته و دسترسی ذرات آلاینده به مکان‌های جذب بیشتر می‌شود. افزایش بیش از حد مقدار جذب سبب تراکم زیاد ذرات جذب شده و در نتیجه افزایش چندانی در دسترسی سطوح فعال جذب به ذرات آلاینده نمی‌شود. بنابراین در دوزهای زیاد تغییر چندانی در %R ایجاد نمی‌شود (Wajima et al., 2009).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (9)$$

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad (10)$$

که در آنها

K_L (L/mg) و K_f (mg^{1-1/n}L^{1/n}/g) به ترتیب ثابت لانگمیر و ثابت فروندلیچ و q_e (mg/g) و q_m (mg/g) و C_e (mg/L) به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی و ظرفیت جذب ماکسیمم و غلظت تعادلی و n نشان‌دهنده ناهمگنی سطح است (Homayonfard et al., 2020).

۲-۴-۹- بررسی حذف H₂S از آب ترش از پالایشگاه تبریز

باتوجه به نتایج به دست آمده از مراحل قبل، با انجام سه آزمایش حذف هیدروژن سولفید از محلول آب ترش پالایشگاه تبریز بررسی شد. در آزمایش اول اثر غلظت آب ترش بر کارایی حذف سولفید (%R) بررسی شد.

برای این کار تعداد پنج عدد ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتر انتخاب شد و در هر کدام ۱۰۰ میلی‌لیتر آب ترش با غلظت‌های هیدروژن سولفید برابر ۴/۳، ۸/۶، ۱۰/۷۵، ۲۱/۵ و ۴۳ میلی‌گرم در لیتر ریخته و به هر کدام ۱۰ گرم جذب اضافه شد بعد از ۳۰ دقیقه بهم زدن مخلوط صاف شد و غلظت آلاینده قرائت شد. در آزمایش دوم اثر زمان تماس بر کارایی حذف هیدروژن سولفید از آب ترش بررسی شد. برای این کار ۱۰۰ میلی‌لیتر آب ترش را در یک ارلن ریخته، ۱۰ گرم جذب اضافه و عمل جذب انجام شد در زمان‌های ۱۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۸۰ و ۲۴۰ دقیقه، غلظت آلاینده قرائت شد. در آزمایش سوم ۱۰۰ میلی‌لیتر آب ترش انتخاب و در زمان‌های ۴۵ و ۶۰ دقیقه از بستر ثابت حاوی ۵۰ گرم کلینوپتیلولیت عبور داده شد. در محلول خروجی از بستر غلظت آلاینده و کارایی حذف سولفید تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

برای حذف هیدروژن سولفید از آب ترش پالایشگاه تبریز از محلول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر هیدروژن سولفید استفاده شد و مقدار بهینه pH، مقدار جذب، غلظت اولیه آلاینده، زمان تماس و دما به ترتیب برابر با ۳، ۱۰ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر، ۵۰ میلی‌گرم در لیتر،

¹ Le Chatelier's Principle

مسائلی از قبیل مشکلات دفع، احیا جاذب، حمل نقل، اقتصادی و محیط زیستی دوز بهینه جاذب ۱ گرم در ۱۰۰ میلی گرم در لیتر محلول انتخاب شد. نتایج حاصل از آزمایش های اثر دوز جاذب بر %R و q در شکل های ۴ و ۵ نشان داده شده است.

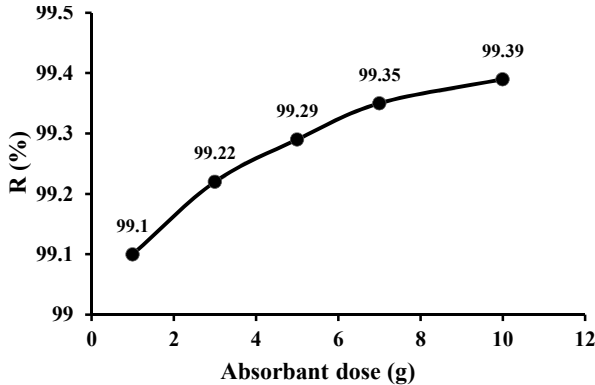


Fig. 4. The effect of adsorbent dose on sulfide removal efficiency (pH=3, initial concentration of sulfide = 50 mg/L, temperature = 25 °C, contact time=60 min)

شکل ۴- اثر دوز جاذب بر کارایی حذف سولفید (pH=۳، غلظت اولیه سولفید=۵۰ mg/L، دما=۲۵ درجه سلسیوس، زمان برخورد=۶۰ دقیقه)

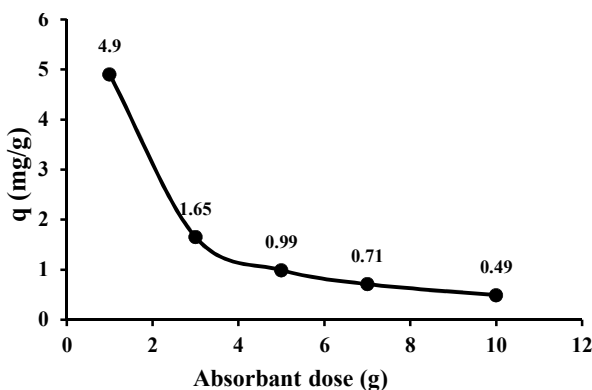


Fig. 5. The effect of adsorbent dose on adsorbent capacity (pH=3, initial concentration of sulfide=50 mg/L, temperature=25 °C, contact time=60 min)

شکل ۵- اثر دوز جاذب بر ظرفیت جذب جاذب (pH=۳، غلظت سولفید=۵۰ mg/L، دما=۲۵ درجه سلسیوس، زمان برخورد=۶۰ دقیقه)

۳-۳- تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر فرایند جذب و تعیین غلظت بهینه آلاینده

نتایج نشان داد با افزایش غلظت آلاینده کارایی %R و q افزایش یافت. علت این است که با افزایش غلظت آلاینده تعداد ذرات

علت کاهش q این است که با افزایش مقدار جاذب، سطوح فعال جذب افزایش می یابد در نتیجه نسبت تعداد ذرات آلاینده جذب شونده به واحد سطح جاذب کمتر شده و در نتیجه مقدار کمتری آلاینده جذب واحد جرم جاذب می شود و q کاهش می یابد (Nasuha et al., 2010).

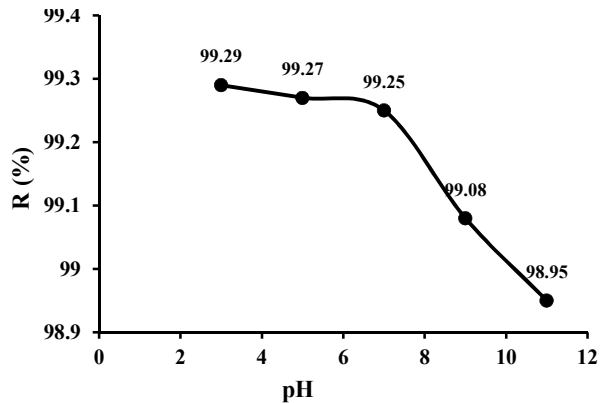


Fig. 2. The effect of pH on sulfide removal efficiency (amount of adsorbent=5g/100mL, initial concentration of sulfide=50 mg/L, temperature=25 °C, contact time=60 min)

شکل ۲- اثر pH بر کارایی حذف سولفید (مقدار جاذب=۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول، غلظت اولیه سولفید=۵۰ mg/L، دما=۲۵ درجه سلسیوس، زمان برخورد=۶۰ دقیقه)

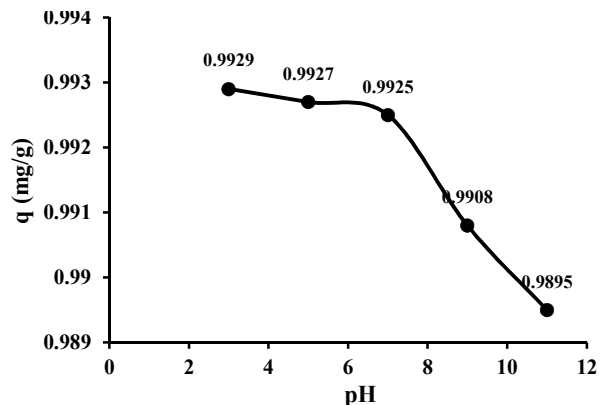


Fig. 3. The effect of pH on adsorbent capacity (amount of adsorbent=5g/100mL, initial concentration of sulfide =50mg/L, temperature=25 °C, contact time=60 min)

شکل ۳- اثر pH بر ظرفیت جاذب (مقدار جاذب=۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول، غلظت سولفید=۵۰ mg/L، دما=۲۵ درجه سلسیوس، زمان برخورد=۶۰ دقیقه)

به دلیل اینکه با افزایش دوز جاذب از ۱ گرم تا ۱۰ گرم مقدار افزایش %R خیلی کم و حدود ۰/۳ درصد بود، بنابراین به دلیل

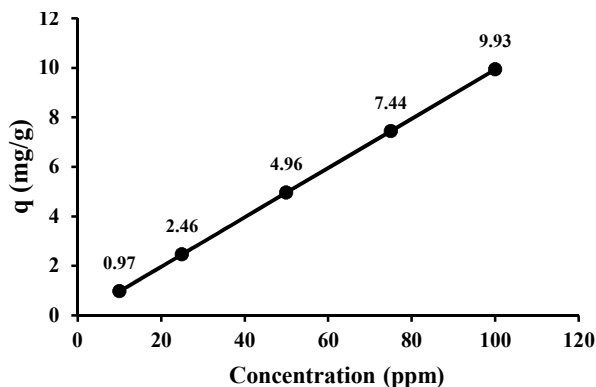


Fig. 7. The effect of sulfide concentration on adsorbent capacity (amount of adsorbent=1g/100mL, pH=3, temperature=25 °C, contact time=60 min)

شکل ۷- اثر غلظت سولفید بر ظرفیت جاذب (مقدار جاذب=۱ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول، pH=۳، دما=۲۵ درجه سلسیوس، زمان برخورد=۶۰ دقیقه)

فعال جذبی سرعت جذب کاهش می یابد. علت این امر افزایش نیروی دافعه بین ذرات جذب شده و ذرات موجود در محلول است (Kumar et al., 2011). به دلیل اینکه بعد از گذشت ۹۰ دقیقه تغییر چندانی در %R ایجاد نمی شود بنابراین $t_e=90$ min و $q_e=4/98$ mg/g تعیین شد. چون با گذشت زمان افزایش معنی داری در %R و مشاهده نشد، زمان تماس ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد. نتایج حاصل از آزمایش های اثر زمان تماس بر %R و q در شکل های ۸ و ۹ نشان داده شده است.

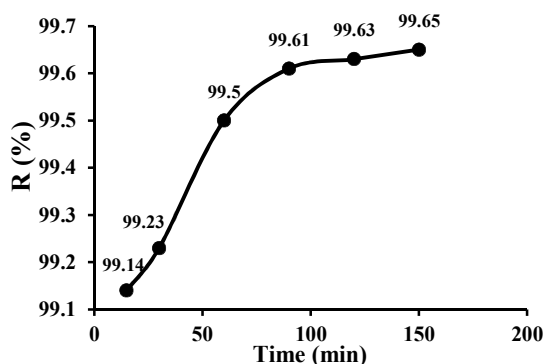


Fig. 8. The effect of contact time on sulfide removal efficiency (amount of adsorbent=1g/100mL, pH=3, temperature=25 °C, sulfide concentration=50 mg/L)

شکل ۸- اثر زمان برخورد بر کارایی حذف سولفید (مقدار جاذب=۱ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول، pH=۳، دما=۲۵ درجه سلسیوس، غلظت سولفید=۵۰ mg/L)

آلاینده در محلول زیادتر شده و دسترسی سطوح فعال جاذب به ذرات آلاینده بیشتر می شود. علت افزایش q با افزایش غلظت اولیه آلاینده این است که با افزایش غلظت آلاینده تعداد ذرات آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب افزایش یافته و q افزایش می یابد. چون در غلظت های بیش از ۵۰ میلی گرم در لیتر شیب نمودار تغییر چندانی نکرد، بنابراین غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر به عنوان غلظت اولیه بهینه آلاینده انتخاب شد. پژوهش اسپرینسکی و همکاران بر روی کارایی کلینوپتیلولیت برای حذف فلزات سنگین نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده ها، q برای آنها افزایش می یابد که مشابه نتایج این پژوهش است (Sprynsky et al., 2006). نتایج حاصل از آزمایش های اثر غلظت آلاینده بر %R و q در شکل های ۶ و ۷ نشان داده شده است.

۳-۴- اثر زمان تماس بر فرایند جذب و تعیین زمان بهینه

نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس کارایی %R و q افزایش می یابد. علت این است که با افزایش زمان تماس، تعداد بیشتری از ذرات آلاینده جذب مکان های فعال جاذب می شوند. شیب نمودارها ابتدا زیاد، سپس کاهش یافت تا به صفر برسد، یعنی سرعت جذب در زمان های آغازی زیاد و به تدریج کاهش می یابد. علت این است که در ابتدا اندازه مکان های فعال جاذب زیاد است و عمل جذب سطحی سریع تر انجام می شود. با گذشت زمان و پر شدن مکان های

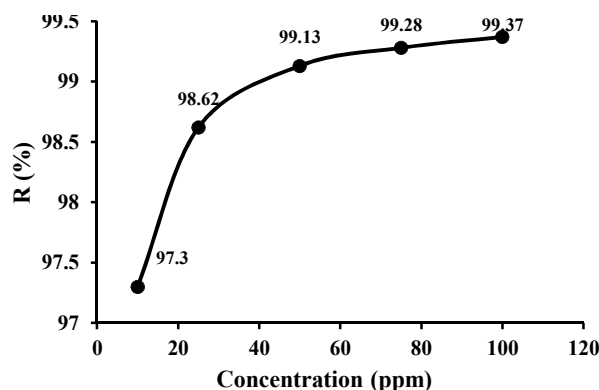


Fig. 6. The effect of sulfide concentration on sulfide removal efficiency (amount of adsorbent=1g/100mL, pH=3, temperature=25 °C, contact time=60 min)

شکل ۶- اثر غلظت سولفید بر کارایی حذف سولفید (مقدار جاذب=۱ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول، pH=۳، دما=۲۵ درجه سلسیوس، زمان برخورد=۶۰ دقیقه)

۳-۶- بررسی ترمودینامیک فرایند جذب

تغییرات $\ln K_c$ برحسب $1/T$ در شکل ۱۱ نشان داده شده است. متغیرهای ترمودینامیکی محاسبه و در جدول ۱ ارائه شده است.

مطابق جدول ۱ مقدار ΔH ، ΔS و ΔG به ترتیب برابر kJ/mol $-4/175$ ، $kJ/mol.K$ $2/57 \times 10^{-2}$ و kJ/mol $-11/744$ به دست آمد. با توجه به نتایج جدول ۱، علامت منفی برای ΔH نشانگر گرماده بودن فرایند جذب و علامت مثبت برای ΔS نشانگر افزایش آنتروپی فرایند جذب و علامت منفی برای ΔG نشانگر برگشتناپذیر و خودبه خودی بودن فرایند جذب است (Naghizadeh et al., 2013, Mohammadi et al., 2019).

پژوهش محمدنیا و نقی زاده در سال ۲۰۱۵ نیز نتایج مشابه داشت (Mohammadnia and Naghizadeh, 2016).

۳-۷- بررسی سینتیک جذب

داده‌های به دست آمده از فرایند جذب سولفید به وسیله کلینوپتیلولیت با مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مطابقت داده شد که در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است.

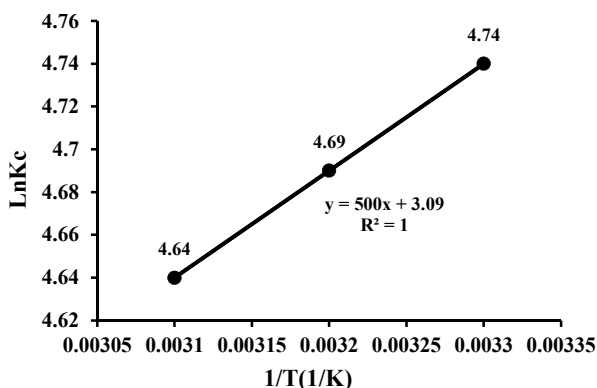


Fig. 11. $\ln K_c$ changes compared to $1/T$ changes
 شکل ۱۱- تغییرات $\ln K_c$ برحسب تغییرات $1/T$

جدول ۱ - پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب سطحی سولفید به وسیله کلینوپتیلولیت

Table 1. Thermodynamic parameters for adsorption of sulfide by clinoptilolite

Temperature (K)	$\ln K_c$	$\Delta G(kJ/mol)$	$\Delta H(kJ/mol)$	$\Delta S(kJ/mol.K)$
298	4.74	-11.744		
308	4.69	-12.01	-4.175	$+2.57 \times 10^{-2}$
318	4.64	-12.267		

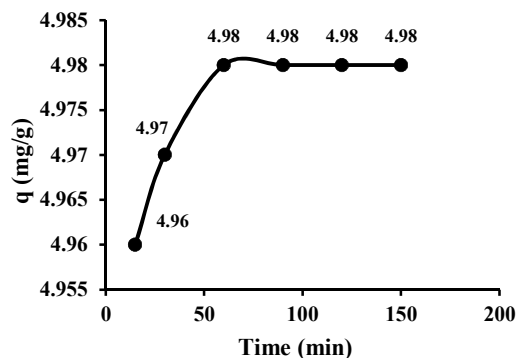


Fig. 9. The effect of contact time on adsorbent capacity (amount of adsorbent=1g/100mL, pH=3, temperature=25 °C, sulfide concentration=50 mg/L)
 شکل ۹- اثر زمان برخورد بر ظرفیت جاذب (مقدار جاذب=۱گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول، pH=۳، دما=۲۵ درجه سلسیوس، غلظت سولفید=۵۰ mg/L)

۳-۵- اثر دما بر فرایند جذب و تعیین دمای بهینه

نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر فرایند جذب نشان داد که با افزایش دما کارایی $R\%$ کاهش می یابد. در نتیجه فرایند جذب سولفید توسط کلینوپتیلولیت گرماده است. در پژوهشی که توسط جانگجو و یونگجون در خصوص جذب آمونیاک به وسیله آلومینیم اکسید متخلخل تهیه شده به روش قالب گیری انجام شد، با افزایش دما $R\%$ کاهش یافت (Changjoo and Yaungun, 2017).

به دلیل بالا بودن کارایی حذف در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، این دما به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. نتایج حاصل از آزمایش‌های اثر دما بر $R\%$ در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

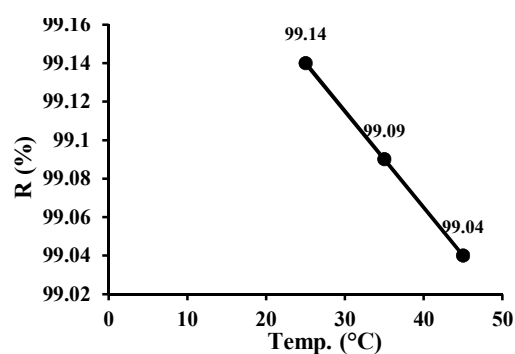


Fig. 10. The effect of temperature on sulfide removal efficiency (amount of adsorbent=1g/100mL, pH=3, sulfide concentration=50 mg/L, contact time=30 min)
 شکل ۱۰- اثر دما بر کارایی حذف سولفید (مقدار جاذب=۱گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول، pH=۳، غلظت سولفید=۵۰ mg/L، زمان برخورد=۳۰ دقیقه)

تعیین $R^2=1$ به دست آمد. بنابراین در شرایط آزمایش فرایند جذب با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم برازش بهتری داشت. این به آن معنی است که فرایند جذب به غلظت ماده آلاینده بستگی دارد و قسمت اعظم جذب به صورت جذب شیمیایی انجام می شود (Gobi et al., 2011).

این نتیجه با پژوهش اسکندریان و همکاران در سال ۲۰۱۷ هم خوانی دارد (Eskandarian et al., 2017). نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است.

۳-۸- بررسی ایزوترم جذب

داده های به دست آمده از فرایند جذب سولفید به وسیله کلینوپتیلولیت با ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ مطابقت و در شکل های ۱۴ و ۱۵ نتایج نشان داده شده است.

جدول ۲- پارامترهای مدل های سینتیک برای جذب سطحی سولفید به وسیله کلینوپتیلولیت

Table 2. Parameters of kinetic models for adsorption of sulfide by clinoptilolite

Pseudo-first order			Pseudo-second order			
k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g) (cal)	R^2	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g) (cal)	R^2	q_e (mg/g) (exp)
0.0294	0.028	0.97	3.105	5	1	4.98

برای مطابقت دادن مدل لانگمیر نمودار C_e/q_e بر حسب C_e رسم شد، به دلیل اینکه در این نمودار $R^2=0.739$ است پس جذب H_2S به وسیله کلینوپتیلولیت در شرایط آزمایش با مدل ایزوترمی لانگمیر مطابقت چندانی ندارد.

برای مطابقت دادن مدل فروندلیچ نمودار $\text{Ln}q_e$ بر حسب $\text{Ln}C_e$ رسم شد. با استفاده از عرض از مبدأ و شیب نمودار خطی $\text{Ln}q_e$ بر حسب $\text{Ln}C_e$ ، به ترتیب $K_f=15/0.3$ و $n=0.27$ و $R^2=0.975$ محاسبه شد. بنابراین فرایند جذب در شرایط آزمایش با مدل ایزوترمی فروندلیچ برازش بهتری داشت. این نشان می دهد که فرایند جذب به صورت چند لایه ای رخ می دهد و بین ذرات جذب شونده و جاذب برخوردهای مناسب وجود دارد (Keshvardoostchokami et al., 2017, Gotovac et al., 2007) نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است.

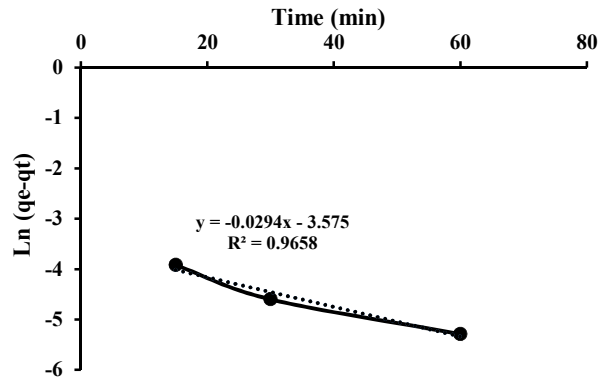


Fig. 12. Matching the adsorption process with the pseudo-first order kinetic model (amount of adsorbent=1g/100mL, pH=3, temperature=25 °C, sulfide concentration=50 mg/L)

شکل ۱۲- تطابق فرایند جذب با مدل سینتیک شبه مرتبه اول (مقدار جاذب = ۱ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول، pH=۳، دما=۲۵ درجه سلسیوس، غلظت سولفید=۵۰ mg/L)

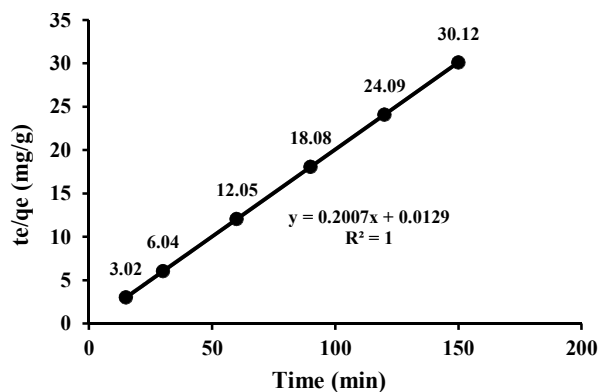


Fig. 13. Matching the adsorption process with the pseudo-second order kinetic model (amount of adsorbent =1g/100mL, pH=3, temperature=25 °C, sulfide concentration=50 mg/L)

شکل ۱۳- تطابق فرایند جذب با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم (مقدار جاذب = ۱ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول، pH=۳، دما=۲۵ درجه سلسیوس، غلظت سولفید=۵۰ mg/L)

برای مطابقت مدل سینتیک شبه مرتبه اول، نمودار $\text{Ln}(q_e - q_t)$ بر حسب زمان رسم شد. با توجه به شیب و عرض از مبدأ این نمودار، $k_1=0.0294$ و $q_e(\text{Cal})=0.028$ و ضریب تعیین $R^2=0.97$ به دست آمد. برای مطابقت دادن مدل سینتیک شبه مرتبه دوم، نمودار $\frac{t}{q_t}$ بر حسب زمان رسم شد. با توجه به شیب و عرض از مبدأ نمودار مربوطه، $q_e(\text{cal})=5\text{mg/g}$ و $k_2=3/1.05$ و ضریب

۳-۹- بررسی حذف هیدروژن سولفید از آب ترش پالایشگاه تبریز
 نتایج آزمایش‌های اول و دوم نشان داد که کارایی %R با افزایش غلظت هیدروژن سولفید در آب ترش کاهش و با افزایش زمان جذب افزایش می‌یابد. علت کاهش %R با افزایش غلظت آب ترش این است که با افزایش غلظت سولفید در آب ترش غلظت سایر آلاینده‌های موجود در آب ترش نیز افزایش می‌یابد که جذب مکان‌های فعال جذبی جاذب شده و مانع از جذب بهتر سولفید و باعث کاهش %R می‌شوند. علت افزایش %R با افزایش زمان برخورد این است که در زمان زیاد تعداد زیادی از ذرات آلاینده جذب مکان‌های فعال جذبی می‌شود. نتایج حاصل از آزمایش‌ها در شکل‌های ۱۶ و ۱۷ نشان داده شده است.

یافته‌های حاصل از آزمایش اول در حذف H₂S از آب ترش پالایشگاه تبریز نشان داد که با افزایش غلظت H₂S در آب ترش، کارایی حذف کاهش یافت. شدت کاهش شیب با افزایش غلظت از ۸/۶ppm تا ۲۱/۵ppm زیاد و سپس به صفر رسید. علت این است که در آغاز، مکان‌های فعال جاذب توسط سولفید و سایر گونه‌های موجود در آب ترش پر می‌شوند و %R یک‌باره کاهش می‌یابد. مطابق یافته‌های آزمایش دوم با افزایش زمان جذب %R افزایش یافت و بعد از ۴۵ دقیقه به حدود ۴۰ درصد رسید و سپس ثابت ماند. چون ابتدا مکان‌های فعال جاذب علاوه بر سولفید با گونه‌های دیگر که با غلظت‌های مختلف در آب ترش وجود دارند پر می‌شود.

با توجه به یافته‌های حاصل از آزمایش اول و دوم آزمایش سوم انجام شد. اگر چه مطابق آزمایش اول با کاهش غلظت هیدروژن سولفید %R افزایش یافت ولی به علت حجم زیاد آب‌های ترش پالایشگاه و غلظت زیاد H₂S، رقیق کردن آب ترش برای افزایش %R با مصرف حجم بسیار زیاد آب همراه خواهد بود که کاری عاقلانه نیست. با اینکه pH بهینه برابر ۳ تعیین شد ولی چون با

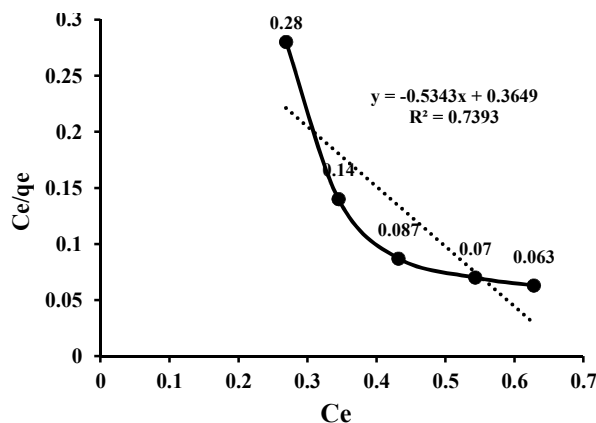


Fig. 14. Matching the adsorption process with the Langmuir model (amount of adsorbent=1g/100 mL, pH=3, temperature=25 °C, sulfide concentration=50 mg/L, time=90 min)

شکل ۱۴- تطابق فرایند جذب با مدل لانگمیر (مقدار جاذب=۱گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول، pH=۳، دما=۲۵درجه سلسیوس، غلظت سولفید=۵۰ mg/L، زمان=۹۰دقیقه)

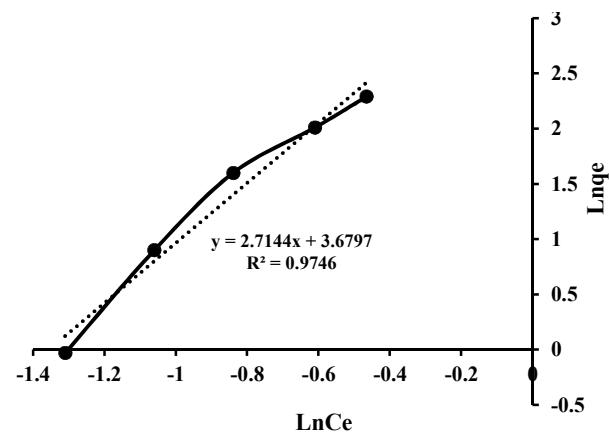


Fig. 15. Matching the adsorption process with the Freundlich model (amount of adsorbent=1g/100 mL, pH=3, temperature=25 °C, sulfide concentration=50 mg/L, time=90 min)

شکل ۱۵- تطابق فرایند جذب با مدل فروندلیچ (مقدار جاذب=۱گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول، pH=۳، دما=۲۵درجه سلسیوس، غلظت سولفید=۵۰ mg/L، زمان=۹۰دقیقه)

جدول ۳- پارامترهای مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ برای جذب سطحی سولفید به وسیله کلینوپتیلولیت

Table 3. Parameters of Longmuir and Freundlich isothermal models for surface adsorption of sulfide by clinoptilolite

Longmuir			Freundlich		
q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _f (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	R ²
-	-	0.739	0.27	15.03	0.975

ترش آن را به دلایل مشابه تغییر ندادیم. به دلیل ارزانی، فراوانی، آسانی عمل و قابلیت احیا مجدد کلینوپتیلولیت بهتر است با طراحی بسترها یا ستون‌های جذب چند مرحله‌ای غلظت هیدروژن سولفید در آب ترش را کاهش و عمل جذب را تا رسیدن به حد مجاز ادامه داد. برای داشتن بهترین کارایی جذب، بسترها یا ستون‌های جذب باید طوری طراحی شوند که آب ترش، ضمن عبور از ستون، حدود ۴۵ دقیقه در تماس با جاذب قرار گیرد. برای این کار می‌توان طول ستون و سرعت عبور آب ترش را در آن تنظیم کرد. در آزمایش سوم ابتدا در مدت ۴۵ دقیقه سپس در مدت ۶۰ دقیقه ۱۰۰ میلی‌لیتر آب ترش از بستر حاوی ۵۰ گرم کلینوپتیلولیت عبور داده شد و غلظت H_2S از ۴۳ ppm به ترتیب به ۱/۴ ppm و ۸۹ ppm / ۰/۸۹ کاهش یافت و %R به ترتیب ۹۶/۷ و ۹۷/۹ درصد محاسبه شد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش از کلینوپتیلولیت ایرانی برای حذف هیدروژن سولفید از محلول آبی استوک سولفید و محلول آب ترش پالایشگاه تبریز استفاده شد. نتایج نشان داد در شرایط آزمایش در فرایند حذف سولفید با استفاده از جاذب کلینوپتیلولیت از محلول آبی استوک مقدار بهینه pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه سولفید، زمان تماس و دما به ترتیب ۳، یک گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول، ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، ۳۰ دقیقه و ۲۵ درجه سلسیوس به دست آمد. مشخص شد که با توجه به نتایج ترمودینامیک، فرایند جذب گرما ده، برگشت‌ناپذیر و خودبه‌خودی بود. در این پژوهش سینتیک جذب با مدل شبه‌مرتبه دوم و ایزوترم جذب با مدل فروندولیچ برآزش بهتری داشت. نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام گرفته برای حذف هیدروژن سولفید از آب ترش پالایشگاه تبریز نشان داد که در مدت ۴۵ و ۶۰ دقیقه ۱۰۰ میلی‌لیتر آب ترش از بستر حاوی ۵۰ گرم کلینوپتیلولیت عبور داده شد و غلظت H_2S از ۴۳ ppm به ترتیب به ۱/۴ ppm و ۸۹ ppm / ۰/۸۹ کاهش یافت و %R به ترتیب ۹۶/۷ و ۹۷/۹ درصد محاسبه شد.

بنابراین روش به‌کار برده شده، به دلیل سادگی عمل و کارایی زیاد و جاذب انتخاب شده به دلیل ارزانی، فراوانی، قابلیت احیا و افزایش کارایی با افزایش مقدار جاذب، می‌تواند به‌عنوان روش و

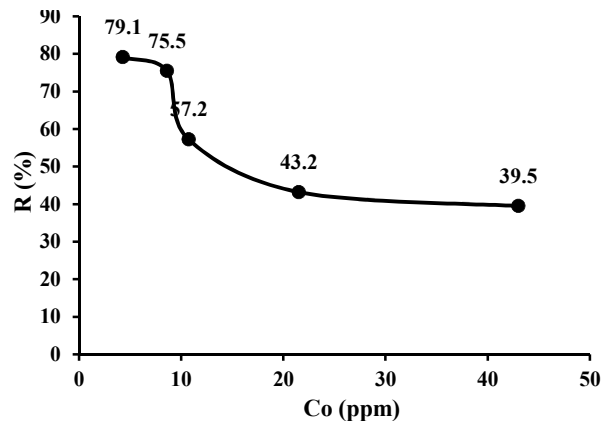


Fig. 16. The effect of hydrogen sulfide concentration in sour water on sulfide removal efficiency by clinoptilolite (amount of adsorbent=10 g/100 mL, pH=11, temperature =25 °C, time=30 min)

شکل ۱۶- اثر غلظت هیدروژن سولفید در آب ترش بر کارایی حذف سولفید به وسیله کلینوپتیلولیت. (مقدار جاذب = ۱۰ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول، pH=۱۱، دما=۲۵ درجه سلسیوس، زمان=۳۰ دقیقه)

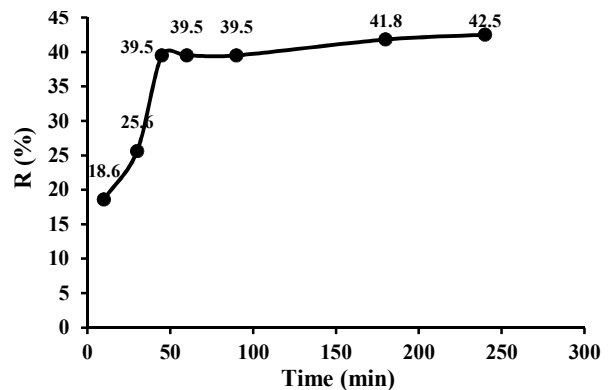


Fig. 17. The effect of contact time on hydrogen sulfide removal efficiency from sour water by clinoptilolite (amount of adsorbent=10 g/100 mL, pH=11, temperature =25 °C, Hydrogen sulfide concentration=43 mg/L)

شکل ۱۷- اثر زمان برخورد بر کارایی حذف هیدروژن سولفید از آب ترش بوسیله کلینوپتیلولیت (مقدار جاذب = ۱۰ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول، pH=۱۱، دما = ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت هیدروژن سولفید = ۴۳ mg/L)

کاهش pH آب ترش از ۱۱ تا ۳ افزایش چندانی در کارایی حذف سولفید مشاهده نشد و از طرفی برای کاهش pH آب ترش که حجم زیادی دارد نیاز به مقدار زیادی HCl، عملیات وابسته به آن و صرف زمان زیاد خواهد بود. بنابراین در فرایند جذب، pH آب

۵- قدردانی

نویسندگان، مراتب سپاسگزاری خود را از شرکت پالایش نفت تبریز مخصوصاً مدیر محترم پژوهش و فناوری این پالایشگاه اعلام می‌دارند.

جاذب مناسب برای حذف هیدروژن سولفید از پساب‌ها و آب ترش پالایشگاه‌ها استفاده شود. به منظور عملیاتی کردن نتایج به دست آمده پیشنهاد می‌شود این پژوهش در مقیاس نیمه صنعتی نیز انجام شود.

References

- Abbasghorbani, M. & Mashhadi, A. 2015. A review of sulphide scavengers in oil and gas industry. *Iranian Gas Engineering*, 1(2), 24-32. (In Persian)
- Bobonich, F. M. 1995. Effect of chemical modification of clinoptilolite on the adsorption energy of dipolar and quadrupolar molecules. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 31, 268-271.
- Changjoo, Y. & Younghun, K. 2017. Adsorption of ammonia using mesoporous alumina prepared by a templating method. *Journal of Environmental Engineering Research*, 22, 401-406.
- Dresser Industries, Inc. 2001. *The Drilling Fluid Engineering Manual*. Magcobar Division Pub., Houston, Texas, USA.
- Eskandarian A., Sadatazad S., Rahmanisani A., Rastegar, A. & Alahabadi, R. 2017. Efficacy of activated carbon prepared from plantain modified with ammonium chloride in removal of amoxiciline from aqueous solutions. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*, 24(3), 183-189. (In Persian)
- Gobi, K., Mashitah, M. D. & Vadivelu, V. M. 2011. Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 171, 1246-1252.
- Gotovac, S., Song, L., Kanoh, H. & Kaneko, K., 2007. Assembly structure control of single wall carbon nanotubes with liquid phase naphthalene adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 300(1-2), 117-121.
- Hudgins, C. M., McGlasson, R. L., Mehdizadeh, P. & Rosborough, W. M. 1966. Hydrogen sulphide cracking of carbon and alloy steels. *Corrosion*, 22, 238-251.
- Homayonfar, A., Miralinaghi, M., Haji Seyed Mohammad Shirazi, R. & Moniri, E. 2020. Removal of Cd(II) Ion from aqueous solution using nickel ferrite magnetic nanoparticles cross-linked chitosan. *Journal of Water and Wastewater*, 31(3), 112-127. (In Persian)
- Keshvardoostchokami, M., Babaei, L., Zamani, A. A., Parizanganeh, A. H. & Piri, F. 2017. Synthesized chitosan/ iron oxide nanocomposite and shrimp shell in removal of nickel, cadmium and lead from aqueous solution. *Global Journal of Environment Science Management*, 3, 12.
- Kumar, P. S., Ramalingam, S. & Sathishkumar, K. 2011. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low-cost adsorbent. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28, 149-155.
- Lu, J., Li, Y., Yan, X., Shi, B., Wang, D. & Tang, H. 2009. Sorption of atrazine onto humic acids (HAs) coated nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347(1-3), 90-96.
- Mohammadi, M., Mohammadi Torkashvand, A., Biparva, P. & Esfandiari, M. 2019. Synthesis ratios of Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides efficiency and selectivity in nitrate removal from solution. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 5(4), 485-500.

- Mohammadnia, M. & Naghizadeh, A. 2016. Surveying of kinetics, thermodynamic, and isotherm processes of fluoride removal from aqueous solutions using graphene oxide nano particles. *Journal of Birjand University of Medical Sciences*, 23(1), 29-43. (In Persian)
- Mousavi, S. Z. & Lotfi, Z., 2011. Removal of nickel and cadmium from aqueous solution by modified magnetic nanoparticles. *Journal of Water and Wastewater*, 95(1), 2-11. (In Persian)
- Naghizadeh, A., Nasserri, S., Rashidi, A. M., Rezaei Kalantary, R., Nabizadeh, R. & Mahvi, A. H. 2013. Adsorption kinetics and thermodynamics of hydrophobic natural organic matter (NOM) removal from aqueous solution by multi-wall carbon nanotubes. *Water Science and Technology: Water Supply*, 13(2), 273-285.
- Nasuha, N., Hameed, H. B. & Mohd Din, A. T. 2010. Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 126-132.
- Nguyen-Thanh, D. & Bandosz, T. J. 2005. Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide. *Carbon*, 43, 359-367.
- Pirsaheb, M., Dargahi, A., Hazrati, S. & Fazlzadehdavil, M. 2014. Removal of diazinon and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous solutions by granular-activated carbon. *Journal of Desalination and Water Treatment*, 52(22-24), 4350-4355.
- Sivakumar, D., Nouri, J., Modhini, T. M. & Deepalakshmi, K. 2018. Nickel removal from electroplating industry wastewater: A bamboo activated carbon. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 4(3), 325-338.
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A. P. & Namieśnik, J. 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(1), 21-28.
- Tang, D. & Zhang, G. 2016. Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce-Fe bimetal oxides adsorbent: thermodynamics, kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 283, 721-729.
- U.S. Department of Health and Human Services, P. H. S. A. F. T. S. A. D. R. 2006. *Toxicological profile for Hydrogen sulfide*. Atlanta, Georgia, USA.
- Wajima, T., Umata, Y., Narita, S. & Sugawara, K. 2009. Adsorption behavior of fluoride ions using a titanium hydroxidederived adsorbent. *Desalination*, 249(1), 323-330.
- Yaşyerli, S., Ar, İ., Doğu, G. & Doğu, T. 2002. Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 41(9), 785-792.
- Yu, G. H., Xu, X. J. & He, P. J. 2007. Isolates identification and characteristics of microorganisms in biotrickling filter and biofilter system treating H_2S and NH_3 . *Journal of Environmental Sciences*, 19(7), 859-863.