

## مشخصه‌یابی لجن نفتی مخازن ذخیره سوخت‌های سنگین

شهره محمدی<sup>۱</sup>، نوراله میرغفاری<sup>۲</sup>، محمد سراجی<sup>۳</sup>

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده منابع طبیعی  
shohreh.mohammadi@na.iut.ac.ir

### چکیده

لجن‌های نفتی عموماً ناشی از ته‌مانده‌های نفتی، پساب‌ها و ضایعات مراحل جداسازی می‌باشند و به علت تنوع زیاد در کیفیت نفت خام و تفاوت در پروسه‌های جداسازی نفت از آب، دارای ترکیب متنوع و پیچیده‌ای هستند که در صنایع نفت به مقدار فراوان تولید می‌شوند. در این مطالعه، نمونه لجن نفتی از یکی از مخازن ذخیره سوخت‌های سنگین در شرکت پالایش نفت اصفهان با هدف بررسی برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن به وسیله آنالیز تقریبی، آنالیز عنصری، آنالیز حرارتی، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری و کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی، جمع‌آوری گردید. نتایج حاصل از آنالیز عنصری نشان داد که کربن (۸۰/۴۸ درصد) و هیدروژن (۱۴/۵۸ درصد)، از عناصر اصلی موجود در این پسماند محسوب می‌شوند. مقایسه غلظت فلزات سنگین بدست آمده با استانداردهای میزان فلزات سنگین در لجن‌ها و پسماندهای خطرناک نشان داد که غلظت فلزات سنگین موجود در نمونه لجن نفتی پایین‌تر از حد مجاز فلزات سنگین از سوی U.S. EPA و میزان نیکل و کروم کمی بالاتر از ماکزیمم حد مجاز معرفی شده از سوی EU می‌باشد. اطلاعات بدست آمده از طیف‌سنجی نشان داد که ترکیبات آلیفاتیک فراوان‌ترین ترکیبات را در لجن نفتی مورد مطالعه دارند. نتایج حاصل از این مطالعه، می‌تواند اطلاعات بنیادی و مناسبی را در ارائه روش‌های تصفیه‌ای مناسب به منظور مدیریت صحیح این پسماند در اختیار محققان قرار دهد.

واژه‌های کلیدی: لجن نفتی، سوخت‌های سنگین، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی

۱- دانشجوی کارشناسی‌ارشد رشته محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- دانشیار گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

## ۱- مقدمه

در عصر ما همراه با پیشرفت شتابان صنعت و تکنولوژی، نگرانی‌های بسیاری در مورد پیامدهای سوء مترتب بر آن، زندگی بشر را تهدید می‌نماید. اثرات تخریبی این پیشرفت که به صورت از بین بردن منابع، آلودگی محیط زیست و به طور کلی بر هم زدن اکوسیستم پدید آمده است، در صورت عدم چاره اندیشی، می‌تواند نسل حاضر و سال‌های آینده را با مشکلات فراوانی دست به گریبان سازد [۱]. یکی از مسائل موجود در تمامی صنایع نفت شامل پالایشگاه‌ها، پتروشیمی‌ها، مراکز استخراج، حمل و پایانه‌ها، وجود لجن‌های حاوی فلزات سنگین، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای<sup>۱</sup> و ترکیبات نفتی در مراحل مختلف فرآیندهای پالایش است که در صورت عدم تصفیه مناسب این مواد در طبیعت، حضور آن‌ها می‌تواند به عنوان آلودگی ثانویه در محیط زیست مطرح گردد [۲].

لجن‌های نفتی عموماً ناشی از ته‌مانده‌های نفتی، پساب‌ها و ضایعات مراحل مختلف جداسازی می‌باشند و به علت تنوع زیاد در کیفیت نفت خام و تفاوت در پروسه‌های جداسازی نفت از آب، دارای ترکیب متنوع و پیچیده‌ای هستند [۳،۴]. ولی به طور کلی می‌توان لجن‌های نفتی<sup>۲</sup> را، پسماندهای نفتی سنگین با میزان متوسط (درصد وزنی) ۵۶-۱۰ درصد مواد نفتی، ۸۵-۳۰ درصد آب و ۴۶-۱۳ درصد ذرات جامد در نظر گرفت [۴]. به علت آن‌که لجن‌های نفتی بخش بزرگی از پسماندهای جامد صنایع نفت را تشکیل می‌دهند، هر گونه پیشرفت در بازیافت آن‌ها، می‌تواند سهم قابل توجه‌ای را در کاهش حجم پسماند داشته باشد [۵].

از روش‌های مرسوم برای از بین بردن این لجن‌ها، دفن در زمین<sup>۳</sup> و سوزاندن<sup>۴</sup> می‌باشد. دفن در زمین از جمله راهکارهای اصلی در جهت از بین بردن لجن‌های نفتی می‌باشد؛ ولی این راهکار نیز با افزایش رقابت بر سر میزان مساحت مورد نیاز برای دفن لجن، افزایش قیمت و استانداردهای غیر قابل انعطاف محیط زیستی، در حیطه محدودیت قرار گرفته است. بنابراین، با توجه به تفصیل بیان شده، سوزاندن در سال‌های اخیر مهم‌ترین نقش را در از بین بردن لجن‌های نفتی به خود اختصاص داده است [۲]. روش‌های سنتی دیگری نیز در بین صنایع وجود دارد که از آن میان می‌توان، مخلوط کردن لجن‌های نفتی با خاک را نام برد. این روش در ابتدای کار به نظر مفید می‌آمد اما وقتی تصور کنیم که هر ساله بیش از ۳۰۰ میلیون مترمکعب خاک آلوده به محیط زیست وارد می‌گردد، عمق فاجعه مشخص می‌شود. علاوه بر موارد یاد شده، اذعان عمومی به دنبال راه‌حل‌های ابتکاری و مقرون به صرفه جهت حل مشکلات به وجود آمده از حضور این لجن‌ها، گرایش یافته‌اند [۶].

با توجه به ترکیبات تشکیل‌دهنده لجن‌های نفتی، ورود آن‌ها به محیط بدون اعمال شیوه‌های تصفیه‌ای مناسب منجر به آلودگی‌های سطحی، زیر زمینی و خاک می‌گردد. مواد جامد موجود در لجن‌های نفتی باعث افزایش شوری محیط‌های آبی می‌شوند. حضور ترکیبات نفتی در منابع آبی، به دو طریق منجر به کاهش اکسیژن محلول در آب می‌گردند. این ترکیبات مانع تبادل اکسیژن بین هوا و آب می‌شوند، از سویی دیگر ترکیبات نفت اکسیژن‌خواه هستند و در نتیجه اکسیداسیون آن‌ها، اکسیژن محلول در آب کاهش می‌یابد. ترکیبات آلی غیر قطبی و فلزات سنگین موجود در لجن‌های نفتی برای موجودات زنده بسیار سمی بوده و دارای اثرات سرطان‌زایی، ایجاد جهش در ژن‌ها، تخریب سیستم‌های عصبی و تولید مثلی هستند. پس با توجه به اثرات سوء لجن‌های نفتی، نیاز است پیش از رها سازی در محیط تصفیه گردند [۷].

تاکنون مطالعات اندکی در مورد بررسی ویژگی‌های لجن‌های نفتی انجام گشته است که از آن جمله می‌توان به پژوهش حیدرزاده و همکاران (۲۰۱۰) که به بررسی ویژگی‌های لجن نفتی پالایشگاه نفت تهران پرداختند، اشاره کرد [۸]. از این رو در این مطالعه، به بررسی برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی لجن نفتی یکی از مخازن ذخیره سوخت‌های سنگین<sup>۵</sup> شرکت

<sup>۱</sup> - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

<sup>۲</sup> - Oily Sludge

<sup>۳</sup> - Land Farming

<sup>۴</sup> - Incineration

<sup>۵</sup> - Heavy Fuel Oil

پالایش نفت اصفهان، به منظور ارائه اطلاعات بنیادی، جهت به کارگیری آن در مدیریت صحیح این پسماندها، پرداخته می-شود.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

نمونه لجن نفتی از مخازن ذخیره سوخت‌های سنگین در شرکت پالایش نفت اصفهان، جمع‌آوری گردید. در مخازن ذخیره سوخت‌های سنگین، به علت وجود ترکیبات سنگین در آن، این مواد در کف مخازن رسوب می‌کنند و مواد چسبناک لجنی را به وجود می‌آورند. این مخازن، به صورت دوره‌ای پاکسازی می‌شوند و لجن‌های حاصل در بشکه‌هایی به صورت موقت جمع‌آوری می‌شوند تا در فرصت مناسب نسبت به دفع آن‌ها اقدام لازم صورت گرفته شود.

### ۲-۲- روش‌ها

#### ۲-۲-۱- آنالیز تقریبی

در این آنالیز، میزان رطوبت و خاکستر موجود در لجن نفتی، اندازه‌گیری گردید. برای تعیین میزان رطوبت لجن نفتی، نمونه ( $W_0$ ) در داخل آون به مدت ۷۲ ساعت در دمای  $90-80^\circ\text{C}$  قرار داده شد و بعد از سرد شدن و رسیدن دمای نمونه به دمای محیط، دوباره وزن شد ( $W_s$ ). کاهش وزن به صورت درصد به صورت زیر تعیین گردید [۷]:

$$\text{درصد رطوبت} = \frac{W_0 - W_s}{W_0} \times 100 \quad (\text{رابطه ۱})$$

به منظور تعیین میزان خاکستر لجن نفتی، ابتدا بوته چینی شسته شد و پس از خشک کردن، به مدت نیم ساعت در کوره الکتریکی با دمای  $600^\circ\text{C}$  قرار داده شد. بعد از خنک شدن، بوته با ترازو وزن گردید ( $W_1$ ). مقدار ۳ گرم نمونه ( $W_s$ ) کاملاً خشک، به مدت ۳ ساعت در دمای  $600^\circ\text{C}$  در کوره قرار داده شد. پس از خنک شدن بوته در دسیکاتور، وزن ( $W_2$ ) شد و درصد خاکستر به صورت زیر تعیین گردید [۷]:

$$\text{درصد خاکستر} = \frac{(W_1 - W_2)}{W_s} \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

#### ۲-۲-۲- آنالیز عنصری

به منظور تعیین ترکیب شیمیایی لجن نفتی (بر مبنای ماده خشک) از آنالیز عنصری استفاده شد. مقادیر کمی عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد با استفاده از دستگاه CHNS مدل (Elementar, Vario EL III) اندازه‌گیری شده و برای هضم اسیدی و اندازه‌گیری فلزات موجود در لجن نفتی، از روش استاندارد ASTM: D 5198-92 استفاده گردید. طبق این روش هضم، ۲۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک رقیق شده (۱+۱) به ۵ گرم از نمونه اضافه گردید و در دمای  $90^\circ\text{C}$  تا ۹۵ به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. پس از ۲ ساعت و سرد شدن نمونه تا دمای اتاق، ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه گشت و با استفاده از کاغذ صافی، فیلتر و به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد [۹]. در نهایت، غلظت فلزات در محلول حاصل، با استفاده از دستگاه جذب اتمی (مدل PerkinElmer, AAnalyst 700) اندازه‌گیری گردید.

## ۲-۲-۳- pH

به منظور اندازه‌گیری pH لجن نفتی، از روش استاندارد ASTM: D 4980-89 استفاده گردید. بر طبق این روش، ۱ گرم از نمونه به ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و پس از ۲۴ ساعت و رسیدن به تعادل، pH فاز مایع با استفاده از دستگاه pH متر (مدل Research pH Meter 3330) قرائت گردید [۱۰].

## ۲-۲-۴- آنالیز حرارتی (TGA)<sup>۱</sup>

به منظور بررسی رفتار حرارتی لجن نفتی، از آنالیز حرارتی گرما وزن‌سنجی استفاده گردید. به این ترتیب که مقدار کمی از نمونه تحت اتمسفر نیتروژن در داخل کوره دستگاه (مدل Rheometric Scientific, 1998) قرار داده شد و تحت شدت حرارت‌دهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  دمای آن از  $25^{\circ}\text{C}$  به  $1200^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد و هدر رفت وزنی به عنوان تابعی از دما ثبت گردید [۱۱،۱۲].

## ۲-۲-۵- طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR)<sup>۲</sup>

این روش، عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی، تعیین نوع گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در مولکول‌ها به کار می‌رود. به همین منظور، طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه در محدوده طول موج  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  با استفاده از دستگاه FTIR مدل Tensor 27 و با استفاده از سیستم بازتابش کلی پخش شده (ATR)<sup>۳</sup> انجام گردید. در طیف حاصله از ماده، گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی در نواحی مشخص به صورت پیک، ظاهر شدند [۱۳].

## ۲-۲-۶- کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی (GC-MS)<sup>۴</sup>

به منظور تعیین ترکیبات موجود در لجن نفتی، از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل ۵۹۷۳، مجهز به ستون TRB به طول ۳۰ متر، قطر داخلی  $250\text{ }\mu\text{m}$  و ضخامت لایه فاز ساکن  $0.25\text{ }\mu\text{m}$  میکرومتر متصل به طیف‌سنج جرمی استفاده گردید. دمای آون از  $50^{\circ}\text{C}$  تا  $150^{\circ}\text{C}$  با سرعت  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  افزایش یافت. ۶ دقیقه توقف در دمای اولیه ( $50^{\circ}\text{C}$ ) و سپس به  $290^{\circ}\text{C}$  با سرعت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  رسید. از گاز هلیوم به عنوان گاز حامل با سرعت جریان ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه استفاده گردید. در این روش، مقداری از نمونه درون یک ظرف مخصوص ریخته شد و تا دمای  $90^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۴۵ دقیقه حرارت داده شد. سپس از فضای فوقانی آن نمونه‌برداری انجام گرفت و به دستگاه تزریق شد و درصد نسبی هر کدام از ترکیب‌های تشکیل‌دهنده با توجه به سطح زیر منحنی آن در طیف کروماتوگرام بدست آمد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- آنالیز تقریبی

نتایج حاصل از آنالیز تقریبی در جدول ۱ آورده شده است. درصد رطوبت و خاکستر لجن نفتی، به ترتیب ۱۰٪ و ۱۳٪ به دست آمد. میزان خاکستر پایین است که نشان می‌دهد میزان ترکیبات آلی در لجن بیشتر از ترکیبات معدنی می‌باشد [۷].

<sup>1</sup> - Thermogravimetric Analysis (TGA)

<sup>2</sup> - Fourier Transform Infrared (FTIR)

<sup>3</sup> - Attenuated Total Reflection (ATR)

<sup>4</sup> - Gas Chromatography/Mass Spectrometry

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز تقریبی لجن نفتی

پارامتر	واحد	مقدار
میزان رطوبت	درصد	۱۰
میزان خاکستر	درصد (بر مبنای ماده خشک)	۱۳

## ۳-۲- آنالیز عنصری

جدول ۲ نشان می‌دهد که کربن و هیدروژن، عناصر اصلی موجود در این پسماند محسوب می‌شوند و مقدار بالای کربن (۸۰/۴۸٪) اشاره بر این موضوع دارد که این پسماند در صورت استفاده از روش‌های مناسب می‌تواند به عنوان یک ماده با ارزش در نظر گرفته شود [۲].

جدول ۲- نتایج آنالیز عنصری لجن نفتی

عناصر (بر حسب درصد)			
کربن (C)	هیدروژن (H)	نیتروژن (N)	گوگرد (S)
۸۰/۴۸	۱۴/۵۸	۴/۸۰	۰/۴۴

در جدول ۳، غلظت فلزات در نمونه لجن نفتی آورده شده است. به علت نبود استانداردهای ملی، غلظت فلزات سنگین با استانداردهای فلزات سنگین در لجن‌های صنعتی (U.S.EPA)<sup>۱</sup> به منظور دفع به خاک [۱۳] و پسماندهای خطرناک اتحادیه اروپا (EU)<sup>۲</sup> [۳] مقایسه گردید. غلظت تمامی فلزات سنگین، پایین‌تر از حد مجاز استاندارد U.S.EPA می‌باشد ولی غلظت نیکل و کروم کمی بالاتر از استاندارد معرفی شده از سوی EU بدست آمده است. بنابراین، با توجه به استاندارد EU، لجن نفتی قبل از دفن در لندفیل‌ها<sup>۳</sup> باید از نظر غلظت نیکل و کروم تصفیه گردد. همچنین، مقدار آهن در نمونه بسیار بالا (mg/kg ۳۱۱۵۶) است که این می‌تواند ناشی از پاکسازی مخازن ذخیره سوخت‌های سنگین باشد [۱۴].

جدول ۳- غلظت فلزات (mg/kg) در نمونه لجن نفتی و مقایسه آن با استانداردهای U.S.EPA و EU

فلز	غلظت در لجن نفتی	ماکزیمم حد مجاز فلزات سنگین در لجن U.S.EPA (1993)	ماکزیمم حد مجاز فلزات سنگین در پسماندهای خطرناک به منظور دفن در لندفیل‌ها (EU)
کادمیوم (Cd)	۱/۷۶	۸۵	۵
روی (Zn)	۹۹/۶	۷۵۰۰	۲۰۰
سرب (Pb)	۱۳/۶	۴۲۰	۵۰
نیکل (Ni)	۴۱/۱۶	۷۵	۴۰
کروم (Cr)	۸۶/۱۲	۳۰۰۰	۷۰
مس (Cu)	۸۰	۴۳۰۰	۱۰۰
منگنز (Mn)	۳۰۴	-	-
آهن (Fe)	۳۱۱۵۶	-	-
منیزیم (Mg)	۴۰۸۰	-	-
کلسیم (Ca)	۳۳۰۸	-	-

<sup>۱</sup> - U. S. Environmental Protection Agency

<sup>۲</sup> - European Union

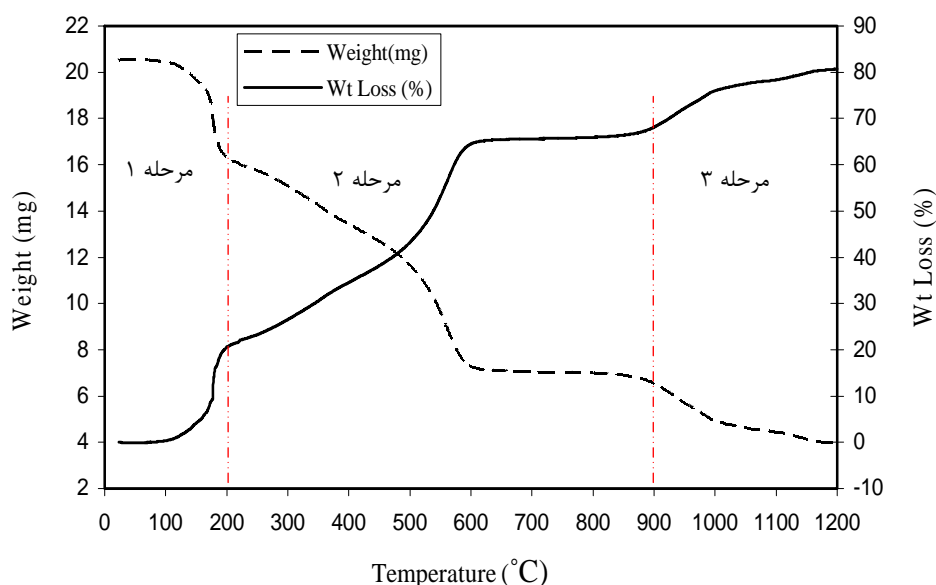
<sup>۳</sup> - Landfills

## ۳-۳- pH

pH لجن نفتی، بر طبق روش استاندارد بیان شده در بخش ۲-۲-۳، ۸/۰ بدست آمد که این مقدار در محدوده مجاز معرفی شده از سوی سازمان منابع نفتی<sup>۱</sup> (۶/۵-۸/۵) برای لجن‌های نفتی می‌باشد و نیازی به تنظیم pH پیش از رهاسازی نمی‌باشد [۷].

## ۳-۴- آنالیز حرارتی

با توجه به شکل ۱ و مقایسه آن با نتایج حاصل از مطالعات مشابه از جمله، بررسی که لیو و همکاران (۲۰۰۹) در ارتباط با پیرولیز<sup>۲</sup> لجن نفتی مخازن انجام دادند، می‌توان دریافت که فرایند حرارت‌دهی لجن نفتی مورد نظر نمی‌تواند به صورت تک مرحله‌ای بررسی شود، در نتیجه می‌توان فرایند پیرولیز آن را در ۳ مرحله اصلی بررسی کرد که شامل [۱۵]:  
مرحله ۱- کاهش وزنی حدود ۲۰-۱۸٪ که بعد از ۱۰۰°C شروع شده و تا ۲۰۰°C ادامه یافته است. این کاهش وزن مربوط به تبخیر آب از نمونه در حین حرارت‌دهی می‌باشد.  
مرحله ۲- در این مرحله بین ۲۰۰ و ۶۰۰°C تفکیک بیشتری رخ می‌دهد و ترکیبی تولید می‌شود که تا حدود ۹۰۰°C پایدار می‌باشد. این مرحله، منطقه فعال پیرولیز می‌باشد که در آن ۲۰ تا ۶۵٪ کاهش وزن وجود دارد که مربوط به خروج مواد فرار و تجزیه مواد آلی در لجن نفتی می‌باشد.  
مرحله ۳- از دمای ۹۰۰°C به بعد تفکیک دیگری انجام شده است. درصد کاهش وزن در این محدوده دمایی ممکن است به دلیل تجزیه مواد معدنی موجود در لجن باشد.



شکل ۱- آنالیز حرارتی لجن نفتی در محیط نیتروژن

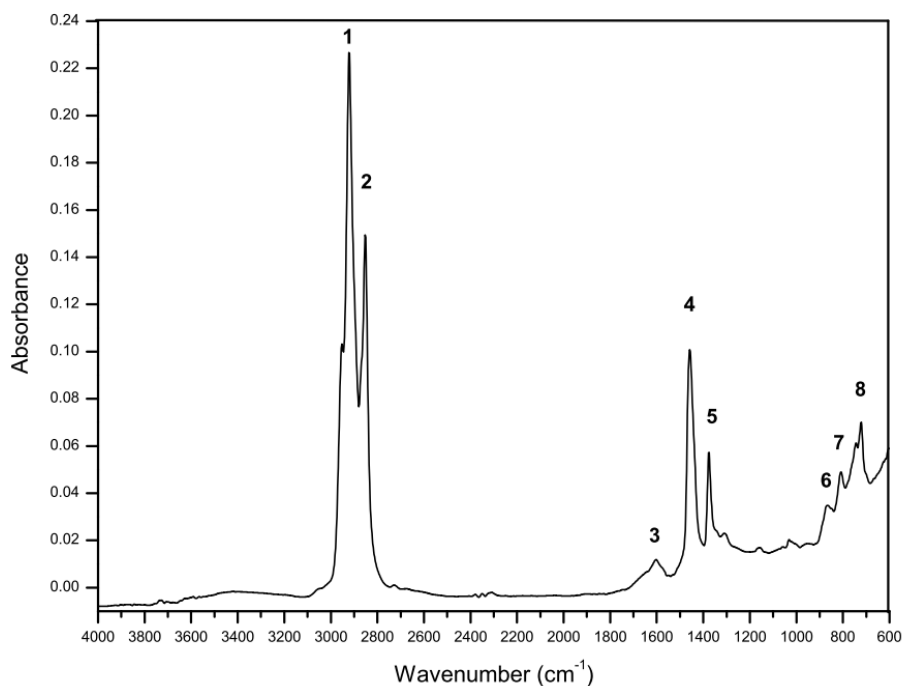
## ۳-۵- طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)

نتایج حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه در شکل ۲ و جدول ۴ ارائه شده است. در جدول ۴، ستون گروه پیوندی فراوان‌ترین پیوندهای ساختاری در ترکیب لجن نفتی را بیان کرده است. مطابق شکل ۲، طیف حاصل به وضوح ارتعاش‌های C-H کششی متقارن و نامتقارن آلیفاتیک را در طول موج‌های  $2925/41$  و  $2857/19$   $\text{cm}^{-1}$  و کششی  $\text{CH}_3$  (متیل) و

<sup>1</sup> - Department of Petroleum Resources (DPR)

<sup>2</sup> - Pyrolysis

CH<sub>2</sub> (متیلن) را در طول موج‌های  $1376/0.8$  و  $1459/94$   $cm^{-1}$  نشان می‌دهد. که این موضوع، به دلیل آن است که گاهی پدیده‌های کششی به علت اندرکنش بین پیوندهای متفاوت C-H، جدا از هم آشکار می‌شوند و پدیده‌های خمشی در اطراف طول موج  $1450$   $cm^{-1}$  دیده می‌شوند. باند حاصل در طول موج  $1640$   $cm^{-1}$ ، ناشی از ارتعاش‌های C=C در لجن نفتی می‌باشد. باندها در طول موج  $871/48$ ،  $813/21$  و  $725/0.8$   $cm^{-1}$  بیانگر وجود C-H آروماتیک خمشی خارج از صفحه‌ای و پیک خاص اطراف  $700$   $cm^{-1}$  گویای مشتقات بنزنی تک استخلافی است. وارلا و همکاران (۲۰۰۹)، پژوهشی را بر روی ترکیب سوخت‌های سنگین انجام دادند که نتایج حاصل از آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز آن‌ها با نتایج به دست آمده از این آنالیز مطابقت دارد [۱۶،۱۷].



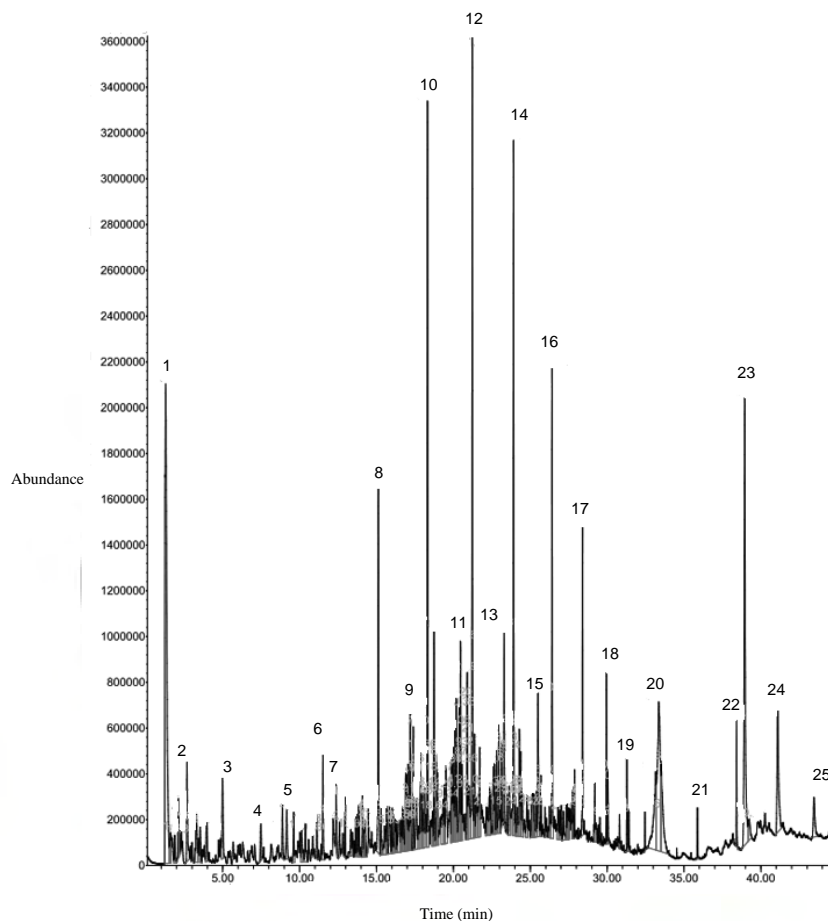
شکل ۲- نمودار طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه لجن نفتی

جدول ۴- نتایج حاصل از آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه

شماره	طول موج ( $cm^{-1}$ )	گروه پیوندی	شدت
۱	۲۹۲۵/۴۱	C — H	قوی
۲	۲۸۵۷/۱۹	C — H	قوی
۳	۱۶۰۷/۷۷	C = C	ضعیف
۴	۱۴۵۹/۹۴	CH <sub>2</sub>	متوسط
۵	۱۳۷۶/۰.۸	CH <sub>3</sub>	متوسط
۶	۸۷۱/۴۸	C — H آروماتیک خمشی خارج از صفحه‌ای	ضعیف
۷	۸۱۳/۲۱	C — H آروماتیک خمشی خارج از صفحه‌ای	ضعیف
۸	۷۲۵/۰.۸	C — H آروماتیک خمشی خارج از صفحه‌ای	متوسط

### ۳-۶- کروماتوگرافی گازی - طیف سنجی جرمی (GC-MASS)

در شکل ۳ کروماتوگرام حاصل از آنالیز نمونه لجن نفتی مشاهده می‌گردد. فراوان‌ترین پیک‌های حاصل در جدول ۵ گزارش شده است. به منظور تخمین توزیع ترکیبات موجود در لجن، یک مطالعه نیمه کمی با استفاده از درصد مساحت زیر سطح نمودار برای هر پیک انجام گردید. این نکته قابل ذکر است که این مقادیر، غلظت واقعی ترکیبات را بیان نمی‌کنند. با توجه به نتایج بدست آمده، لجن نفتی ترکیبی پیچیده از ترکیبات شیمیایی متنوع از جمله ترکیبات آلیفاتیک، مونو آروماتیک، آروماتیک چندحلقه‌ای، اسیدهای کربوکسیلیک، فنول و... می‌باشد.



شکل ۳- نمودار کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی نمونه لجن نفتی

بر اساس شکل ۳ و اطلاعات بیان شده در جدول ۵، بیشترین ترکیبات شناخته شده ترکیبات آلیفاتیک (آلکان‌ها و آلکن‌ها) هستند که بیش از ۵۰ درصد سطح زیر نمودار را به خود اختصاص داده‌اند. ترکیبات آلیفاتیک از نقطه نظر استفاده از لجن نفتی به عنوان سوخت بسیار حائز اهمیت هستند. از میان ترکیبات مونو آروماتیک، تنها ترکیبات بنزن و تولوئن شناسایی شدند، که حدود ۵ درصد از سطح زیر نمودار را به خود اختصاص دادند و از میان ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای، نفتالن، ۱- اتیل نفتالن، ۲، ۶- دی متیل نفتالن، ۲، ۷- دی متیل نفتالن، ۱، ۳- دی متیل نفتالن، ۱، ۴- دی متیل نفتالن، ۱، ۶، ۷- تری متیل نفتالن و ۲، ۳، ۶- تری متیل نفتالن بیشترین فراوانی را با حدود ۷ درصد نشان دادند [۱۸، ۱۹].



جدول ۵- ترکیبات اصلی شناسایی شده در لجن نفتی

شماره پیک	ترکیب	سطح زیر منحنی (%)	شماره پیک	ترکیب	سطح زیر منحنی (%)
۱	کربن دی اکسید	۸/۴۵	۱۴	تترا دکان	۴/۱۸
۲	متیل سیکلو هگزان	۰/۹۴	۱۵	هگزاکان	۱/۲۶
۳	تری متیل سیکلو هگزان	۰/۸۴	۱۶	پنتا دکان	۲/۷۷
۴	نونان	۰/۳۳	۱۷	هگزاکان	۱/۴۸
۵	۲، ۶- دی متیل اکتان	۰/۴۱	۱۸	هپتا دکان	۰/۶۹
۶	دکان	۰/۷۰	۱۹	اکتا دکان	۰/۴۱
۷	۴ - متیل دکان	۰/۳۸	۲۰	پنتا کوسان	۴/۴۴
۸	آن دکان	۲/۴۷	۲۱	کلروفنیل سولفون	۰/۲۳
۹	۲ - متیل اندکان	۰/۸۳	۲۲	۲ - اتیل هگزیل فتالیات	۰/۵۲
۱۰	دو دکان	۴/۳۵	۲۳	تری تری آکتان	۵/۴۱
۱۱	۲، ۶، ۱۰، ۱۴- تترامتیل پنتا دکان	۱/۲۳	۲۴ و ۲۵	ایکوسان	۲/۶۷
۱۲	تری دکان	۴/۸۵			
۱۳	۲، ۶، ۱۰- تری متیل دو دکان	۱/۰۳			

#### ۴- نتیجه گیری

با توجه به این نکته که ذخیره و مدیریت لجن‌های نفتی با یک روش قابل قبول اقتصادی و زیست‌محیطی تبدیل به یک مسئله مهم در صنایع نفت شده است، می‌توان از نتایج حاصل از آنالیزهای تقریبی، عنصری، حرارتی و طیف‌سنجی این مطالعه و مطالعات مشابه، اطلاعات بنیادی و مفیدی را در زمینه ارائه روش‌های تصفیه‌ای مناسب از جمله تصفیه حرارتی، شیمیایی، زیستی و... برای این گونه از لجن‌های نفتی بدست آورد.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های شرکت پالایش نفت اصفهان تقدیر و تشکر می‌نمایند.

#### مراجع

- [۱] کوچک نژاد، م ت، ۱۳۸۴، صنعت نفت و محیط زیست، انتشارات روابط عمومی شرکت ملی پالایش و پخش فراورده های نفتی ایران، تهران.
- [2] Chang, C.Y., Lee, D.J., Shie, J.L., Lin, J.P. and Chang, C.F., 2000, "Major Products Obtained from the Pyrolysis of Oil Sludge", *Energy & Fuels*, Vol. 14, No. 6, pp. 1176-1183.
- [3] Kriipsalu, M, Marques, M and Maastik, A., 2008, "Characterization of Oily Sludge from a Wastewater Treatment Plant Flocculation-Flotation unit in a Petroleum Refinery and its Treatment Implications", *J Mater Cycles Waste Manag*, Vol. 10, pp. 79-86.
- [4] Mazlova, E. A. and Meshcheryakov, S. V., 1999, "Ecological Characteristics of Oil Sludges", *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, Vol. 35, No. 1.
- [5] Speight, J., 2005, *Environmental Analysis and Technology for Refinery Industry*, John Wiley and Sons. <http://www.books.google.com>.
- [۶] کاویانی، فرهاد، ۱۳۸۶، بازیافت سوخت مایع از لجن‌های نفتی و تصفیه مواد جامد آلوده به روش بیولوژیک، شرکت ملی پالایش نفت کرمانشاه.
- [۷] کشتکاری، س، ۱۳۸۹، بررسی خصوصیات لجن مخازن فرآورده‌های نفتی به منظور ارائه روش‌های تصفیه، پایان‌نامه کارشناسی ارشد آلودگی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان.

- [8] Heidarzadeh, N, Gitipour, S and Abdoli, M. A., 2010, "Characterization of Oily Sludge from Tehran Oil Refinery ", Waste Management & Research, vol. 28, No. 10, pp. 921-927.
- [9] Annual Book of ASTM Standards, 2005, Standard Practice for Nitric Acid Digestion of Solid Waste, American Society for Testing and Materials, D 5198-92, Vol. 11.01.
- [10] Annual Book of ASTM Standards, 2005, Standard Test method for Screening of pH in Waste, American Society for Testing and Materials, D 4980-89, Vol. 11.01.
- [11] Kante, K, Qiu, J, Zhao, Z, Cheng, Y and Bandosz, T., 2008, " Development of Surface Porosity and Catalytic Activity in Metal Sludge/Waste Oil Derived Adsorbents: Effect of Heat Treatment ", Chemical Engineering Journal, Vol. 138, pp. 155-165.
- [۱۲] ابراهیمی، س، مقدس، ج ص و رضوی آقچه، م ک، ۱۳۸۵، " مطالعه سینتیک پیرولیز پسماند نفتی با استفاده از آنالیز حرارتی"، یازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، تهران، دانشگاه تربیت مدرس.
- [13] Heavy Metal Soil Contamination, 2000, Soil Quality Institute, United States Department of Agriculture, No. 3.
- [14] Rocha, O, Dantas, R and Duarte, M. M., 2010, " Oil Sludge Treatment by Photocatalysis Applying Black and White Light ", Chemical Engineering Journal, vol. 157, pp. 80–85.
- [15] Liu, J, Jiang, X, Zhou, L, Han, X and Cui, Z., 2009, "Pyrolysis Treatment of Oil Sludge and Model-Free Kinetics Analysis ", Journal of Hazardous Materials, Vol. 161, pp. 1208-1215.
- [16] Andrade, P, Azevedo, T, Gimenez, I, Filho, A and Barreto, L., 2009, "Conductive Carbon- Clay Nanocomposites from Petroleum Oily Sludge ", Journal of Hazardous Materials, Vol. 167, pp. 879- 884.
- [17] Varela, R, Andrade, J. M., Muniategui, S, Prada, D and Ramirez-Villalobos, F., 2009, " The Comparison of two Heavy Fuel Oils in Composition and Weathering Pattern, based on IR, GC-FID and GC-MS Analyses: Application to the Prestige Wreckage ", Water Research, Vol. 43, pp. 1015-1026.
- [18] Al-Futaisi, A, Jamrah, A, Yaghi, B and Taha, R., 2007, "Assessment of Alternative Management Techniques of Tank Bottom Petroleum Sludge in Oman ", Journal of Hazardous Materials, Vol. 141, pp. 557–564.
- [19] Dominguez, A, Menendez, J. A, Inguanzo, M, Bernad, P. L. and Pis, J. J., 2003, " Gas Chromatographic–Mass Spectrometric Study of the Oil Fractions Produced by Microwave-assisted Pyrolysis of Different Sewage Sludges", Journal of Chromatography A, Vol. 1012, pp. 193–206.

### علائم و متغیرها

متغیرها				
متغیر	$W_0$	$W_s$	$W_1$	$W_2$
توصیف	وزن اولیه نمونه	وزن نهایی نمونه	وزن بوته خالی	وزن نهایی نمونه + وزن بوته

### اصطلاحات

اصطلاح	pH	FT-IR	ATR	TGA	GC-MS
توصیف	معرف اسیدی یا بازی بودن	طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه	سیستم بازتابش کلی پخش شده	آنالیز حرارتی گرما وزن سنجی	کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی

### گروه‌های پیوندی

گروه	C — H	C = C	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
توصیف	هیدروکربن (آلیفاتیک و آروماتیک)	پیوند دوگانه کربن کربن	متیلن	متیل

### واحدها

واحد	mg/kg	%	cm <sup>-1</sup>	°C	°C/min
توصیف	میلی گرم بر کیلوگرم	درصد	عدد موجی که عبارت است از عکس طول موج (با واحد cm)	درجه سانتیگراد	درجه سانتیگراد بر دقیقه

### اندیس‌ها

اندیس	0 و 1	2 و s
-------	-------	-------

توصیف	وضعیت اولیه	وضعیت ثانویه
-------	-------------	--------------

