

جذب و پراکنده کردن لکه نفتی توسط پرلیت اصلاح شده با امولسیفایر

افشار علی حسینی^{*۱}

afsharalihosseini@yahoo.com

وحید تقی خانی^۲

داریوش باستانی^۲

علی اکبر سیف کردی^۲

تاریخ پذیرش: ۸۶/۹/۱۵

تاریخ دریافت: ۸۶/۶/۱۸

چکیده

در تحقیق حاضر از پرلیت انبساط یافته با امولسیفایر (اولئیک اسید اتوکسیلات) برای جمع آوری و به شکل امولسیون در آوردن لکه نفتی در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد. نتایج آزمایشگاهی برای سه حالت پرلیت بدون امولسیفایر، امولسیفایر بدون پرلیت و پرلیت اصلاح یافته با امولسیفایر، نشان می دهد پرلیت با داشتن دانسیته پایین ($200-400 \text{ kg/m}^3$) و سطح تماس بالا ($3000 \text{ cm}^2/\text{gr}$) می تواند تا $7/2 \text{ lit oil/kg perlite}$ جذب کرده و به صورت کلوخه درآورد. امولسیفایر بدون حامل اگرچه مقدار نفت را به صورت قطره های ریز (امولسیون) در می آورد اما خود به عنوان یک عامل تهدید کننده محیط زیست به آن وارد می شود و برتری پرلیت اصلاح شده با امولسیفایر بر گونه های یاد شده می تواند تا ۳۵ برابر وزن خود لکه نفتی را به صورت امولسیون در آورد و با استفاده از بوم ها و توسط پمپ کردن آن را از سطح آب جمع آوری کرد.

واژه های کلیدی: لکه نفتی، امولسیفایر، پرلیت انبساط یافته.

۱- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ایلام* (مسئول مکاتبات).

۲- دانشکده مهندسی شیمی و نفت - دانشگاه صنعتی شریف

مقدمه

وارد شدن لکه های نفتی در دریا ناشی از حوادث و تصادفات کشتی ها همواره یکی از تهدید کننده های محیط زیست دریا می باشد. مهم ترین عمل در چنین حالتی دور کردن و زدودن لکه نفتی از سطح آب می باشد که باید با سرعت عمل و به مقدار بیشتر در حداقل زمان انجام گیرد. به طور معمول دو روش برای جمع آوری لکه نفتی مورد استفاده قرار می گیرد که عبارتند از :

۱- استفاده از بوم ها: بوم ها دیواره های شناور می باشد که بر لکه نفتی محیط می شونند تا ضخامت لکه نفتی را زیاد کند و با استفاده از پمپ کردن مقدار زیادی از آن را از سطح آب جمع آوری می کنند (۲۰۱).

۲- استفاده از امولسیفایرها: با پخش کردن و اسپری کردن امولسیفایر بر روی لکه نفتی که با کمک امواج دریا به هم زده می شود در اثر این عمل نفت به صورت قطره های معلق (امولسیون) بر سطح آب شناور باقی می ماند تا در اثر تماس قطره ها امکان تخریب پذیری نفت توسط میکروارگانسیم های موجود در دریا آسان شود. اگر چه خود امولسیفایر به عنوان یک آلاینده دیگر به محیط زیست دریا وارد می شود (۳،۴ و ۵).

سنگ پرلیت یک سنگ آتشفشانی حاوی ۲ تا ۶٪ رطوبت است (۶). پرلیت خام ماده ای با فضای تخلخل بالا (۴۵-۵۵٪) می باشد. اگر پرلیت را تا دمای ۱۲۰۰-۷۰۰ درجه سانتی گراد فراوری کنند حجم آن ۸ تا ۱۵ برابر افزایش می یابد (۷). تصاویر SEM گرفته شده از پرلیت نشان می دهد که نظم خاصی در فضای تخلخل ها وجود ندارد. پرلیت دارای دانسیته پایین ($200-400 \text{ kg/m}^3$) می باشد به عبارتی پرلیت فراوری شده با دانسیته پایین (40 kg/m^3) و درصد تخلخل بالا (۹۰٪) می باشد که این عوامل نقش زیادی را در فرایند جذب ایفا می کنند. پرلیت فراوری شده را می توان در اندازه های مختلف تهیه کرد هر چه اندازه

دانه های پرلیت کوچک باشد سطح تماس آن بیشتر و ظرفیت جذب در آن بیشتر می شود (۸). علاوه بر آن پرلیت از ترکیبات شیمیایی خنثی بوده و دوستدار محیط زیست می باشد، لذا اضافه شدن آن به دریا خطری را متوجه آن نمی کند.

امولسیفایر ها خاصیت آب گریزی و روغن دوستی دارند، اگر پرلیت منبسط شده را با امولسیفایر اصلاح کنند خاصیت آب گریزی پیدا می کند که به صورت انتخاب پذیری نفت را در حضور آب جذب می کند. پرلیت اصلاح یافته با امولسیفایر می تواند روی لکه نفتی پخش شود و در حد اقل زمان سطح آن را بپوشاند. در اثر این عمل ذرات پرلیت آغشته به امولسیفایر نفت را به صورت امولسیون پایدار در می آورد. از آن جا که امولسیفایر بر روی پرلیت جذب شده است لذا دیگر به عنوان عامل مخرب محیط زیست به حساب نمی آید اگر چه بخشی از فضای تخلخل پرلیت توسط امولسیفایر اشغال می شود. مزیت این روش در این است که پرلیت اصلاح یافته می تواند تا $35 \text{ lit Oil /kg perlite}$ به صورت امولسیون در آورد این عمل علاوه بر آن که می تواند سرعت تخریب پذیری لکه نفتی توسط میکروارگانسیم های موجود در دریا را بیشتر کند (زیرا پرلیت می تواند به صورت یک حامل نگه دارنده و تثبیت کننده عمل کند، سر انجام می توان پرلیت را توسط وسایل مکانیکی از سطح آب جدا کرد که امولسیفایر جذب شده بر آن از محیط زیست دریا جدا می شود. هدف از این تحقیق بررسی عملکرد پرلیت انبساط یافته اصلاح شده با امولسیفایر (اولئیک اسید اتوکسیلات) در جذب نفت و به شکل امولسیون در آوردن لکه نفتی در مقیاس آزمایشگاهی می باشد.

مواد و روش ها

پرلیت مورد استفاده

پرلیت مورد استفاده از شرکت آذرکانی مهاباد با خصوصیات مورد نیاز برای عمل جذب سفارش داده شد (۹). برای اصلاح کردن و آغشته کردن آن با امولسیفایر از اولئیک اسید اتوکسیلات استفاده شد.

آماده کردن پرلیت اصلاح یافته:

۳۰ گرم از پرلیت انبساط یافته را به ۳۰۰ میلی لیتر محلول ۲/۵٪ از امولسیفایر اضافه کرده و بر روی شیکر در دور پایین برای جلوگیری از خرد شده دانه های پرلیت در دمای 45°C برای مدت ۱۵ دقیقه حرارت داده می شود. سپس پرلیت آغشته با امولسیفایر را در دمای 50°C خشک می کنیم در اثر این عمل پرلیت به طور مناسب هیدروفوب می شود.

نفت مورد استفاده:

از ۲ نمونه نفت آسیای میانه و نفت سبک ایران که خصوصیات مشابهی با نوع نفت صادراتی دارند از پالایشگاه تهران سفارش داده و تهیه گردید.

روش آزمایش:

در سه حالت زیر آزمایش انجام گرفت:

۱- استفاده از پرلیت انبساط یافته بدون امولسیفایر:

در نمونه هایی از مخلوط آب دریا و نفت خام با نسبت های متفاوت در مقیاس آزمایشگاهی پرلیت انبساط یافته در تماس قرار گرفت. برای تعیین ظرفیت جذب پرلیت از روش وزن سنجی استفاده شد. ابتدا پرلیت خشک قبل از انجام فرایند وزن می شود، پس از فرایند جذب و اشباع شدن به مدت ۲-۳ دقیقه جذب مرطوب را بر روی فیلتر مخصوص قرار داده تا مایع که احتمالاً به دام افتاده ولی جذب نشده صاف گردد. سپس آن را دوباره وزن کرده و از رابطه زیر مقدار نفت جذب شده را به دست می آوریم.

$$S = S_0 - S_W - S_1$$

وزن نفت جذب شده = S

وزن پرلیت همراه مایع جذب شده = S_0

وزن آب جذب شده همراه نفت = S_W

وزن پرلیت خشک قبل از انجام آزمایش = S_1

۲- امولسیفایر بدون پرلیت

مطابق روش قبل نمونه هایی از مخلوط آب و نفت تهیه کرده از آن جا که نفت به علت دانسیته کمتر از آب بر روی آن شناور می ماند، در اثر پخش کردن امولسیفایر بر روی آن بستگی به مقدار امولسیفایر و ضخامت نفت مورد استفاده نسبتی از نفت را به صورت امولسیون در می آورد. اگر چه در این روش یک عامل

آلوده کننده محیط زیست به محیط دریا اضافه می شود، اما این مقدار به نسبت کم بوده و باعث پراکنده کردن قطره های نفت در وسعت بیشتر می شود و غلظت آن را کم می کند.

۳- پرلیت اصلاح شده با امولسیفایر

این حالت مزیتی که بر دو حالت قبل دارد این است که عامل تهدید کننده محیط زیست بر روی پرلیت جذب شده است لذا بعد از عمل جذب و اموله کردن نفت می توان از سطح آب جمع آوری کرد؛ علاوه بر آن به علت هیدروفوب کردن سطح پرلیت ظرفیت آن در جذب آب کمتر می شود. در این حالت مانند روش های قبل پرلیت اصلاح شده با امولسیفایر را به مخلوط آب و نفت با نسبت های مختلف اضافه کرده و در روی شیکر با دور 60rpm استفاده شد و حالت اموله شدن آن با توجه به مقدار پرلیت مورد استفاده مشاهده و میزان جذب مطابق روش ذکر شده محاسبه گردید.

نتایج

جدول ۱ خصوصیات پرلیت مورد استفاده در این تحقیق را نشان می دهد همان گونه که داده ها نشان می دهند دو ترکیب اصلی تشکیل دهنده پرلیت SiO_2 و Al_2O_3 می باشند که ترکیب شیمیایی SiO_2 با توجه به پیوند های کووالانسی در فرایند جذب نقش حایز اهمیتی را ایفا می کند. جدول ۲ خصوصیات نفت مورد استفاده را نشان می دهد، همان گونه که ذکر شد در این پروژه از دو نوع نفت که قرابت نزدیکی به نفت صادراتی داشتند استفاده شد و خصوصیات فیزیکی هر دو به هم نزدیک بودند. شکل های ۱ و ۲ تصاویر SEM پرلیت را نشان می دهند. شکل ۱ تصویر یک دانه منبسط نشده پرلیت را نشان می دهد که دارای سطح تماس کم و فاقد خلل و فرج می باشد اما در تصویر ۲ ساختار پرلیت به صورت لایه لایه می باشد. هرچه فراوری پرلیت کنترل شده و منبسط شده باشد، تعداد این لایه ها بیشتر و فضای تخلخل بین دانه ها بیشتر می شود و به تبع آن ظرفیت جذب پرلیت بالا می رود. شکل ۳ تصویر میکروسکوپی پرلیت انبساط یافته را بعد از فرایند جذب نشان می دهند مقایسه شکل ۳ با تصویر ۳ نشان

معمولاً با افزایش زمان این نسبت تقریباً ثابت می ماند. به نظر می رسد سایت های خاصی در ساختار پرلیت در جذب یا به دام انداختن مولکول هایی غیر از آب فعال می باشند، با توجه به وجود گونه های Si-OH و Si-O در ساختار پرلیت که دارای پیوند کووالانس هستند می توانند با مولکول های آب که ماهیت قطبی دارند پیوند هیدروژنی برقرار کرده و مقدار بیشتری از آب را جذب کنند؛ از طرفی داده های آزمایشی نشان می دهد ظرفیت پرلیت که توانایی جذب ۳۵٪ نفت را دارد به چگونگی تقدم و تاخر تماس پرلیت با مخلوط آب و نفت بستگی ندارد به عبارتی بخشی از فضای تخلخل پرلیت انتخاب پذیری برای مولکول های غیر قطبی دارد. مولکول های نفت ممکن است به صورت جذب فیزیکی در داخل حفره ها با توجه به اندازه دانه ها به دام بیفتند و یا این که توسط نیروهای ضعیف واندروالس با گروه هایی مانند Si که خاصیت آب گریزی دارد جذب فیزیکی انجام گیرد. نمودار (۱) بیان می کند اگر از پرلیت برای جذب لکه نفتی استفاده می شود باید در لحظات اولیه جذب، عمل جمع آوری پرلیت همراه نفت باید انجام گیرد.

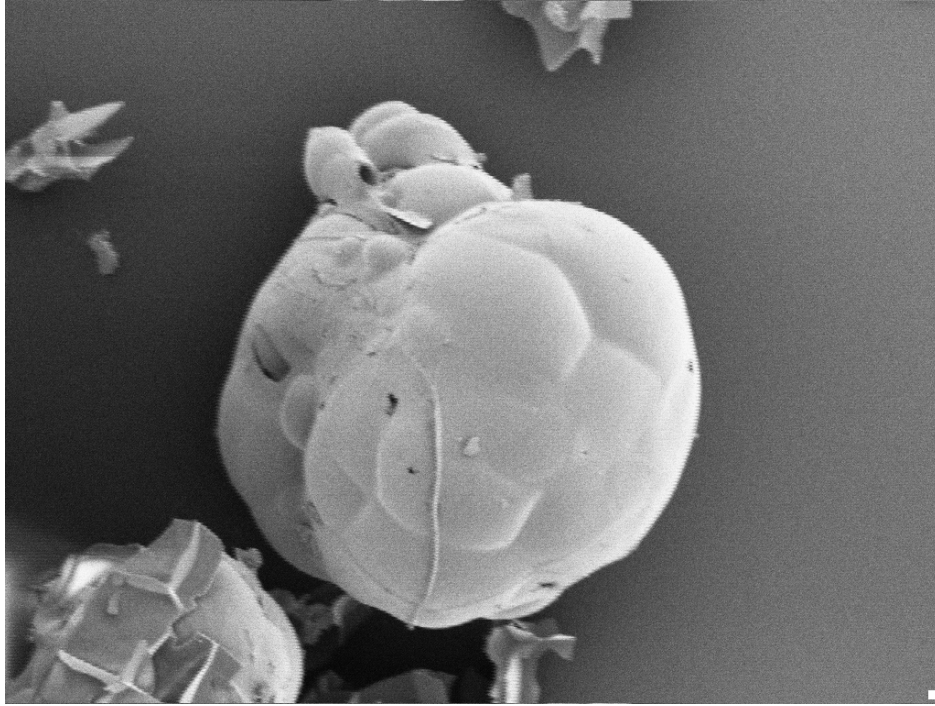
می دهد که فضای تخلخل پرلیت توسط مایع (نفت یا آب) اشغال شده است، لایه ها ضمن جذب به هم چسبیده و یک حالت کلوخه ایجاد می کنند. تصاویر نشان داده شده در شکل های ۴ و ۵ مشاهدات جذب نفت را توسط پرلیت انبساط یافته از نگاه میکروسکوپی نمایش می دهد. همان گونه که در تصویر ۵ مشاهده می شود پرلیت بعد از فرایند جذب به صورت کلوخه و لجن در می آید. نمودار (۱) ظرفیت جذب پرلیت انبساط یافته بدون امولسیفایر در جذب آب و نفت را نشان می دهد. در این شکل ظرفیت جذب به صورت تابعی از زمان نشان داده شده است همان گونه که شکل نشان می دهد در لحظه اولیه میزان جذب نفت در مقایسه با جذب آب توسط پرلیت زیاد می باشد، اما با گذشت زمان بخشی از فضای تخلخل در پرلیت توسط آب اشغال می شود و از ظرفیت جذب نفت کاسته می شود. به گونه ای که در ۱ دقیقه ابتدایی فرایند جذب، نسبت نفت به آب جذب شده توسط پرلیت انبساط یافته به ترتیب ۸۹٪ به ۱۱٪ می باشد و این نسبت در ۱۸ ساعت بعد از فرایند جذب به ۳۵٪ نفت در برابر ۶۵٪ آب می انجامد.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی پرلیت مورد استفاده توسط دستگاه XRF

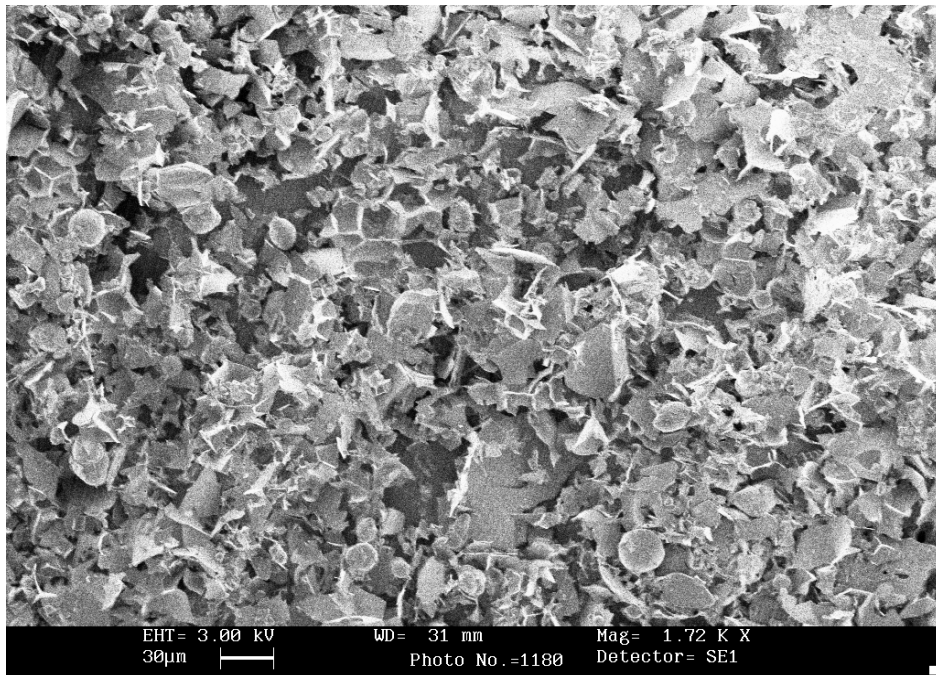
در صد وزنی	ترکیب
۷۱/۴	SiO_2
۱۳/۵	Al_2O_3
۴/۲۲	K_2O
۳/۳۹	Na_2O
۱/۱۲	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}, \text{Fe}_3\text{O}_4$
۰/۵۷	CaO
۰/۲۵	MgO
۰/۱۷	TiO_2
۰/۰۵	MnO
۰/۰۶۸	BaO
۰/۰۵	Cl
۰/۰۱۳	La_2O_3
۰/۰۱۶	Rb_2O
۰/۰۲۷	ZrO_2
۰/۰۲۷	P_2O_5

جدول ۲- خصوصیات فیزیکی نفت خام

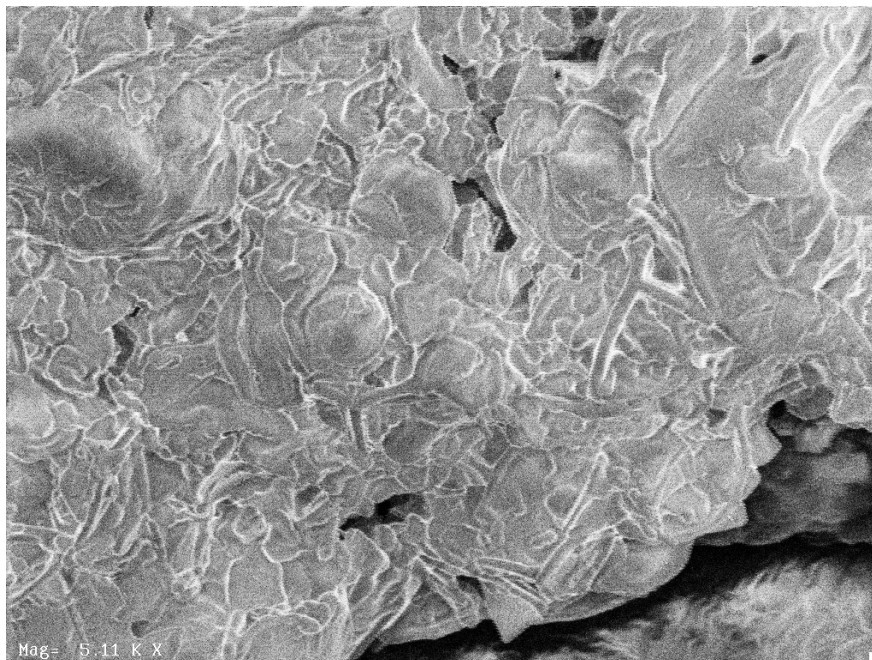
نمونه نفتی درجه API	دانسیتته (gr/cm ³) در ۲۵°C	ویسکوزیته (C.S) در ۲۵°C
سبک ایران ۲۹	.۸۷۵	۱۰۰
آسیای میانه ۲۲	.۸۹	



شکل ۱- دانه ی پرلیت منبسط نشده (بزرگنمایی 6.23 kx)



شکل ۲- ساختار میکروسکوپی پرلیت انبساط یافته قبل از فرایند جذب (بزرگنمایی 1.72 kx)



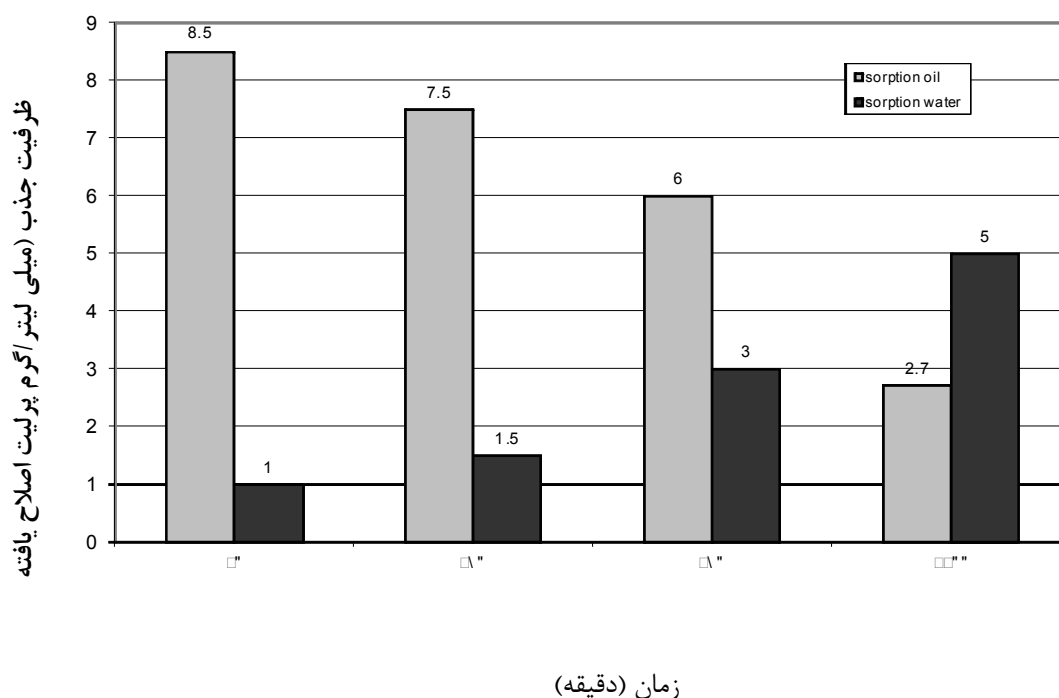
شکل ۳- ساختار میکروسکوپی پرلیت انبساط یافته بعد از فرایند جذب (بزرگنمایی 1.72 kx)



شکل ۴- نفت خام



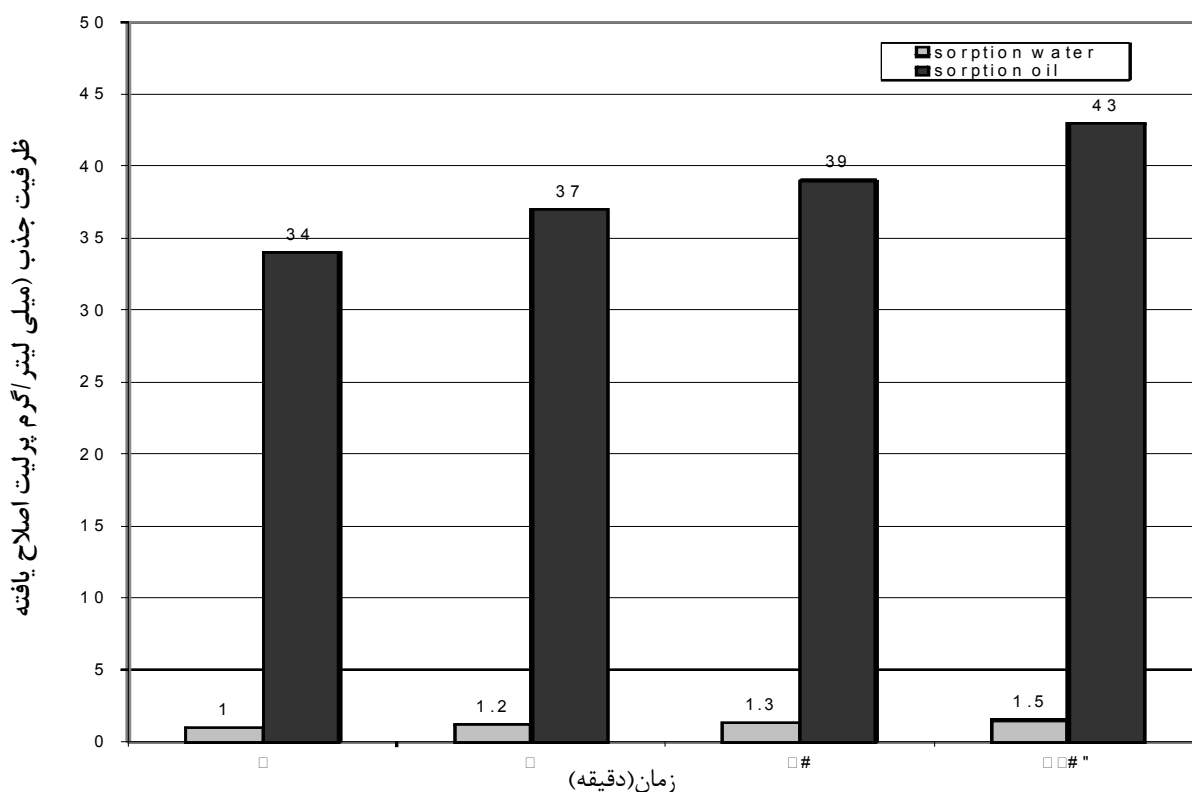
شکل ۵- جمع آوری پرلیت همراه نفت جذب شده از سطح آب



شکل ۶- ظرفیت جذب نفت و آب توسط پرلیت انبساط یافته و بدون امولسیفایر

نمودار (۲) عملکرد پرلیت اصلاح شده با امولسیفایر جذب و اموله کردن لکه نفتی را نمایش می دهد، همان گونه که این نمودار نشان می دهد ظرفیت جذب پرلیت در این حالت برای امولسیون کردن لکه نفتی نسبت به حالت پرلیت بدون اصلاح بیشتر است. این نسبت برای اموله کردن جذب لکه نفتی به نسبت ۳۵ به ۱ (۳۵ lit oil/kg perlite) می رسد. به نظر می رسد در حالت اصلاح یافته، پرلیت توسط امولسیفایر هیدروفوب می شود و آن بخش از فضای پرلیت که توسط آب اشغال می شود در این حالت توسط مولکول های امولسیفایر- نفت اشغال شود. از جمله مزایای این روش بر دو روش دیگر به افزایش ظرفیت اموله کردن نفت و تثبیت امولسیفایر بر روی ذرات پرلیت می توان اشاره کرد که عوارضی کمتر از روش دوم دارد و از جمله معایبی که نسبت به حالت اول دارد پرلیت پس از جذب قطره های نفت به صورت ذرات جدا از هم بر روی آب معلق می ماند، لذا نسبت به حالت اول به آسانی از سطح آب جمع آوری نمی شود.

عملکرد امولسیفایر (اولتیک اسید اتوکسیلات) در اموله کردن لکه نفتی نشان می دهد میزان مصرف امولسیفایر به ضخامت لایه نفتی و چگونگی اسپری کردن آن بر روی لکه نفتی بستگی دارد. امولسیفایر می تواند لکه نفتی را به قطره های ریز به صورت اموله در آورد. این عمل را می توان به ماهیت مولکولی امولسیفایر که دارای دو سر هیدروفوب و هیدروفیل می باشد تا پلی بین قطره های روغن ایجاد کند، نسبت داد. هرچه نیروهای بین مولکولی بین امولسیفایر و مولکول های نفت قوی تر باشد مانع از رسیدن قطره های روغن به همدیگر و تشکیل لکه روغنی می شود. اگر چه در این روش خود امولسیفایر که یک عامل آلوده کننده برای محیط زیست به حساب می آید، به محیط زیست دریا وارد می شود، اما از آن جا که این مقدار کم است، معمولاً در تانکرهای نفتکش امولسیفایر به صورت نازل هایی که در عرشه کشتی نصب شده اند، برای اموله کردن لکه های نفتی که در حین بارگیری یا نشت احتمالی روی می دهد، اسپری می کنند و در محیط دریا رها می کنند.



شکل ۷- ظرفیت جذب پربلیت اصلاح یافته با امولسیفایر در جذب نفت و آب

منابع

1. Song-Ping zhu, Dimitry strnin , "modeling the confinement of spilled oil with floating booms", 2001, Applied mathematical Modeling, 713-729.
2. Ghalambor. Ali, "Composting technology for practical and safe remediation of oil spill residuals" technical report series. 1999; 98-00
3. M. Roulia, K. Chassapis, Ch. Fotinopoulos, Th. Savvidis, D. Katakis, Dispersion and Sorption of Oil Spills by Emulsifier- Modified Expanded Perlite, Spill Science and technology bulletin, 8 (2003) 425-431.
4. Ghalambor. Ali " .the effectiveness of solidifies for Combating oil spills", 1996, osradp technical report series 96-006

نتیجه گیری

نتایج آزمایشگاهی نشان می دهد پربلیت با داشتن دانسیته پایین ($200-40 \text{ kg/m}^3$) و سطح تماس بالا ($3000 \text{ cm}^2/\text{gr}$) می تواند تا $7/2 \text{ lit oil/kg perlite}$ جذب کرده و به صورت کلوخه درآورد. عملکرد پربلیت اصلاح شده با امولسیفایر در جذب و اموله کردن لکه نفتی نشان می دهد ظرفیت جذب پربلیت در این حالت برای امولسیون کردن لکه نفتی نسبت به حالت پربلیت بدون اصلاح بیشتر است ($35 \text{ oil/kg perlite}$). از جمله مزایای این روش بر دو روش دیگر می توان به افزایش ظرفیت اموله کردن نفت و تثبیت امولسیفایر بر روی ذرات پربلیت اشاره کرد که عوارضی کم تر از روش دوم (امولسیفایر بدون پربلیت) دارد و از جمله معایبی که نسبت به حالت اول (پربلیت بدون امولسیفایر) دارد، پربلیت پس از جذب قطره های نفت به صورت ذرات جدا از هم بر روی آب معلق می ماند، لذا نسبت به حالت اول به آسانی از سطح آب جمع آوری نمی شوند.

7. M. J. Allen, the Perlite Institute Annual Meeting and Conference, Industrial Minerals, September (1990) 69-73.
8. A. Alihosseini, D. Bastani, A. A. Safekordi, Emulsion and Sorption Oil Spills by Expanded Perlite, J. Env. Sci. 23 (2005) 55-68
9. D. Bastani, A.A. Safekordi, A. Alihosseini, V.Taghikhani, Study of oil sorption by expanded perlite at 298.15 K, Purifay Technology Science, 52 (2006) 295-300
5. M. Fingas, B. G. Fieldhouse, I. Bier, D. Conrod, E. Tennyson., Development of a test for water-in-oil emulsion breakers. Proceedings of the Sixteenth Arctic and Marine Oil spill Program Technical Seminar, June 7-9, Environment Canada, (1993) pp. 909-954. Ottawa, Canada,
6. Newman, S., Stopler. E. M., Epstein. S., Measurement of water in rhyolitic glasses: calibration of an infrared spectroscopic technique. American Mineralogist, 71 (1986) 1527-1541