

بررسی اثر اصلاح ساختاری فوم پلی‌یورتان با کربن فعال بر جذب آلاینده‌های نفتی از آب

امیر احمد نیکخواه^۱، حمید زیلویی^۲، علیرضا کشاورز^۱

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان
۲- دانشیار بیوتکنولوژی محیط زیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان
(نویسنده مسئول) ۳۳۹۱۵۶۳۲ (۰۳۱) hzilouei@cc.iut.ac.ir

(دریافت ۹۳/۳/۸ پذیرش ۹۳/۱۰/۲۴)

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی میزان جذب آلاینده‌های نفتی توسط فوم پلی‌یورتان و بررسی اثر اصلاح ساختاری آن با کربن فعال به صورت کامپوزیت بر درصد جذب و راندمان جذب آلاینده‌های نفتی بود. برای این کار ابتدا جاذب‌های خالص و کامپوزیت سنتز شدند و برای حذف نفت خام از محلول‌های با غلظت‌های مختلف ۲۰ تا ۲۸۰ گرم در لیتر از نفت خام استفاده شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که بهترین درصد وزنی کربن فعال در ساختار فوم پلی‌یورتان ۵ درصد است که موجب افزایش درصد جذب تا ۲۱ درصد شده است. حضور کربن فعال در ساختار فوم‌ها باعث افزایش شدید آب‌گریزی جاذب‌های کامپوزیت شد و راندمان جذب را در جاذب کامپوزیت با ۵ درصد کربن فعال تا ۷۳ درصد در غلظت اولیه ۲۰ گرم در لیتر از نفت خام افزایش داد. مطالعات تعادلی جذب نشان داد که برای تمامی جاذب‌ها، مدل‌های ردلیچ-پترسون و لانگمیر، داده‌های ایزوترم را بهتر توصیف می‌کنند. به‌منظور احیای جاذب‌ها از روش احیای شیمیایی با حلال‌های نفتی تولوئن و پترولیوم اتر استفاده شد که موجب افزایش راندمان و درصد جذب جاذب‌های فوم خالص و کامپوزیت شد.

واژه‌های کلیدی: آلاینده‌های نفتی، جذب، فوم پلی‌یورتان، کربن فعال، کامپوزیت

۱- مقدمه

آلودگی محیط زیست، از مهم‌ترین مشکلاتی است که امروزه جهان با آن مواجه است. اگر کنترلی بر روند رشد تصاعدی این پدیده انجام نگردد، فاجعه محیط زیستی رخ خواهد داد. یکی از پرچالش‌ترین مشکلات محیط زیستی، جداسازی نفت و دیگر محتویات آلی از پساب‌های صنعتی است. برای کنترل و یا حذف آلودگی، باید منشاء تشکیل‌دهنده آلودگی شناسایی و راهکارهای لازم برای رفع آن بررسی شود [۱]. منابع صنعتی اصلی دورریزهای نفتی شامل پالایشگاه‌های نفت و واحدهای پتروشیمی، مجتمع فولاد و ذوب آهن، تعمیرگاه‌ها و دیگر واحدهای تولیدی است. منابع شهری اصلی نفت که حاوی تا حداکثر ۳۶ درصد مواد نفتی است، از روغن‌های گیاهی و حیوانی در آشپزخانه‌ها و فاضلاب‌های انسانی حاصل می‌شود [۲].

گسترش فناوری‌های جدید برای حذف و پاکسازی آلودگی‌های نفتی ضروری است [۳]. روش‌های مختلفی برای پاکسازی آلودگی‌های نفتی و مشتقات آن وجود دارد. روش‌های حذف

آلاینده‌های نفتی را می‌توان به سه دسته، روش‌های شیمیایی، روش‌های زیست محیطی و روش‌های فیزیکی دسته‌بندی کرد که هر کدام مزایا و محدودیت‌هایی دارند؛ برای مثال زمان‌بر بودن روش بیولوژیکی مهم‌ترین محدودیت این روش است [۴]. روش‌های حذف فیزیکی در صنایع کاربردی تر هستند که شامل روش‌های غشایی، جداکننده‌های گرانشی، تجهیزات شناورسازی گاز و جذب با انواع جاذب‌ها است [۱۰-۵]. در میان فرایندهایی که برای حذف آلاینده‌های نفتی به کار گرفته شده است، جذب به‌علت راندمان مناسب مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۱۱]. امروزه استفاده از مواد جاذب یکی از روش‌های مقرون به صرفه حذف آلاینده‌های نفتی از محیط‌های آبی است [۱۲].

مواد جاذب آلاینده‌های نفتی به سه دسته کلی جاذب‌های آلی طبیعی (گیاهی)، جاذب‌های معدنی و جاذب‌های آلی سنتزی تقسیم می‌شوند [۱۳]. از جاذب‌های آلی گیاهی، می‌توان باگاس نیشکر، کاه، چوب ذرت، پوسته بادام زمینی، فیبر چوب و تورب ساخته شده از خزهی پوسیده را نام برد [۱۱، ۱۴ و ۱۵]. مواد معدنی مورد

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

پلی‌ال پلی‌استری^{۱۲} با نام تجاری K-FLEX 4405 محصول شرکت کبودان شیمی رزین، دی‌ایزوسیانات ۴ و ۴-دی فنیل متان دی‌ایزوسیانات پلیمری با نام تجاری Isocyanate300 خریداری شده از شرکت کبودان شیمی رزین، نرمال پنتان^{۱۳} و کربن فعال ۱۳۰-۱۰۰ میکرومتر خریداری شده از شرکت مرک آلمان، آب بدون یون، نفت خام سبک ورودی پالایشگاه اصفهان، تولوئن و زایلن مخلوط محصول پتروشیمی اصفهان و پترولیوم‌اتر^{۱۴} محدوده نقطه جوش ۳۰ تا ۶۰ درجه سلسیوس خریداری شده از شرکت پارس شیمی در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲- سنتز فوم پلی یورتان

در این پژوهش از آب بدون یون به‌عنوان عامل فوم‌زای شیمیایی و نرمال پنتان به‌عنوان عامل فوم‌زای فیزیکی استفاده شد. برای سنتز فوم پلی یورتان، ابتدا پلی‌ال با آب بدون یون به میزان ۱ درصد جرمی و نرمال پنتان به میزان ۱۰ درصد جرمی به‌وسیله همزن مکانیکی مخلوط شد و محلول همگنی به‌دست آمد. عوامل فوم‌زای فیزیکی به‌دلیل فرار بودن باید در دمای پایین نگهداری شوند. همچنین به‌منظور جلوگیری از اتلاف مواد، اختلاط نباید با دور زیاد همزن شروع شود و زمان اختلاط نیز نباید زیاد شود. پس از حصول یک مخلوط همگن از پلی‌ال و عوامل فوم‌زا، ایزوسیانات^{۱۵} ۳۰۰ به‌میزان ۳۸ درصد جرمی به مخلوط حاصل اضافه شد و به مدت ۱۰ ثانیه به‌وسیله همزن مکانیکی با دور ۱۰۰۰rpm هم زده شد، سپس همزن شیشه‌ای از مخلوط خارج و ظرف به مدت ۲۰ دقیقه زیر هود قرار گرفت تا واکنش کامل شده و فوم پلی یورتان تولید شود.

۲-۳- تهیه جاذب کامپوزیت

در جاذب کامپوزیت از کربن فعال در ساختار فوم پلی یورتان استفاده شده است تا از میزان آب دوستی ساختار فوم پلی یورتان کاسته شود و ساختار آن را نفت دوست کند. روش سنتز جاذب فوم پلی یورتان همراه با کربن فعال یا کامپوزیت پلیمری تقریباً مشابه با روش سنتز فوم پلی یورتان است، با این تفاوت که با توجه به روش

استفاده در جذب آلاینده‌های نفتی شامل آئروژل^۱ [۲]، پرلیت^۲، گرافیت ورقه ورقه، ورمی‌کولیت^۳، خاک‌های معدنی، زئولیت^۴ و کربن فعال^۵ است [۲، ۱۶، ۱۷، ۱۸ و ۱۹]. پلی‌پروپیلن^۶ و پلی یورتان^۷ متداول‌ترین مواد سنتزی آلی در حذف آلودگی‌های نفتی به‌شمار می‌روند [۲۰ و ۲۱].

جاذب‌های آلی طبیعی معمولاً به‌همراه نفت مقدار زیادی آب نیز جذب می‌کنند و این در حالی است که به‌طور کلی میزان جذب نفت آن‌ها زیاد نیست، به‌همین دلیل جاذب‌های آلی طبیعی اصلاح می‌شوند تا از میزان جذب آب آن‌ها کاسته شود و همچنین بر شناسایی آن‌ها بر روی سطح آب افزوده شود [۱۲ و ۲۲]. جاذب‌های معدنی توانایی جذب پایینی دارند و همچنین به علت ساختار پودری، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد کمی دارند. در سال‌های اخیر به جاذب‌های سنتزی آلی مانند پلی‌پروپیلن و پلی یورتان توجه بیشتری شده است. فوم پلی یورتان به‌دلیل داشتن ساختار متخلخل، با در اختیار قرار دادن سطح تماس زیاد توانایی جذب چند برابر وزن خود را دارد [۲۳]؛ ولی با توجه به خاصیت آب‌دوستی ذاتی پلی یورتان، نیاز به اصلاحات سطحی و ساختاری وجود دارد. تاکنون از مونومرهای آب‌گریزی مانند LMA^۸ برای اصلاح سطحی فوم پلی یورتان استفاده شده است [۲۰].

یکی از موادی که برای اصلاح ساختاری فوم پلی یورتان مورد استفاده قرار می‌گیرد، کربن فعال است. حضور کربن فعال در ساختار فوم پلی یورتان می‌تواند علاوه بر افزایش استحکام آن، به‌دلیل آب‌گریزی باعث کاهش جذب آب جاذب اصلاح شده (جاذب کامپوزیت) شود.

این پژوهش با هدف بررسی تأثیر حضور کربن فعال در ساختار فوم پلی یورتان، بر درصد و راندمان جذب آلاینده‌های نفتی از آب و تعیین مقدار بهینه کربن فعال در ساختار جاذب کامپوزیت انجام شد. همچنین احیای شیمیایی جاذب‌های فوم خالص و کامپوزیت به‌منظور بررسی استفاده مجدد انجام شد و ایزوترم‌های لانگمیر^۹، فروندلیچ^{۱۰} و ردلیچ-پترسون^{۱۱} برای این جاذب‌ها مورد مطالعه قرار گرفت.

¹ Aerogel

² Perlite

³ Vermiculite

⁴ Zeolite

⁵ Activated Carbon

⁶ Polypropylene

⁷ Polyurethane

⁸ Lauryl Methacrylate (LMA)

⁹ Langmuir Isotherm

¹⁰ Freundlich Isotherm

¹¹ Redlich-Peterson Isotherm

¹² Polyester Polyol

¹³ N-pentane

¹⁴ Petroleum ether

¹⁵ Isocyanate300

و S_0 جرم جاذب خشک اولیه بر حسب گرم است. درصد جذب نفت جاذب، نسبت میزان نفت جذب شده به کل نفت موجود در فرایند جذب است و از رابطه زیر محاسبه می شود

$$P_a = \frac{O_a}{O_t} \times 100 \quad (2)$$

که در این رابطه P_a درصد جذب نفت، O_a مقدار نفت جذب شده و O_t مقدار نفت در دسترس جاذب بر حسب گرم است.

راندمان بازیافت نفت جاذب، نسبت میزان نفت جذب شده به کل مواد جذب شده است که از رابطه زیر محاسبه می شود

$$R = \frac{M_0}{M_t} \quad (3)$$

که در این رابطه R راندمان بازیافت نفت جاذب، M_0 وزن نفت جذب شده بر حسب گرم و M_t وزن کل مواد جذب شده بر حسب گرم است. تمامی آزمایش های جذب در این پژوهش در دمای محیط ($20 \pm 3^\circ C$) و با دو بار تکرار انجام شد و نتایج به صورت میانگین حسابی ذکر شد. در صورت انحراف بیش از ۱۵ درصد از مقدار میانگین هر دو آزمایش تکرار شدند.

۲-۵- احیای جاذب ها

احیای جاذب ها با روش احیای شیمیایی و با استفاده از حلال های نفتی تولوئن و پترولیوم اتر انجام شد. برای احیای جاذب ها، ابتدا دانه های جاذب که قبلاً استفاده شده بود با ۱۵۰ میلی لیتر تولوئن در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتر ریخته شد و با یک همزن کاملاً هم زده شد. سپس دانه های جاذب جدا و چندین مرتبه با پترولیوم اتر شسته شد. دانه های جاذب به مدت ۱ ساعت در خشک کن با دمای ۶۵ درجه سلسیوس خشک شدند [۲۵].

۲-۶- آزمایش های ایزوترم

ایزوترم های جذب با داده های تعادلی و خواص جذبی به توصیف چگونگی واکنش آلاینده ها با مواد جاذب پرداخته و در بهینه سازی مصرف جاذب، نقش اساسی ایفا می کنند [۲۶]. آزمایش های ایزوترم برای تعیین حداکثر ظرفیت جذب و انتخاب بهترین مدل تعادلی برای جاذب های فوم خالص پلی یورتان و کامپوزیت انجام گرفت. نتایج آزمایش ها با مدل های دو پارامتری لانگمیر و فروندلیچ و مدل سه پارامتری ردلیچ-پترسون بررسی شد (جدول ۱)

سنتز دو ماده ای این جاذب ها، کربن فعال باید قبل از واکنش پلی ال با ایزوسیانات با پلی ال مخلوط شود تا مخلوط همگنی حاصل شود. برای این کار با توجه به میزان درصد کربن فعال مورد نیاز، کربن فعال با پلی ال به وسیله همزن مکانیکی با دور ۱۰۰۰ rpm به مدت دو ساعت هم زده شد و سپس عوامل فومزا و ایزوسیانات ۳۰۰ بر طبق روش و درصدهای وزنی ذکر شده در سنتز فوم پلی یورتان به آن اضافه شد. زمان اتمام واکنش پلیمره شدن و کامل شدن سنتز جاذب کامپوزیت یک ساعت بود. در این تحقیق از مقادیر ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ درصد جرمی کربن فعال برای اصلاح ساختاری فوم پلی یورتان برای جذب نفت استفاده شد. با توجه به تأثیر کربن فعال بر ساختار سلولی فوم پلی یورتان، به منظور بررسی تأثیر حضور کربن فعال در ساختار این فوم بر روی پارامترهای جذب، از فوم پلی یورتان با ساختار سلولی نیمه بسته استفاده شد تا تأثیر کربن فعال بر روی سطح ویژه جاذب ها کمتر باشد [۲۴].

۲-۴- اندازه گیری ظرفیت جذب

بررسی عملکرد جذب جاذب ها با اندازه گیری ظرفیت جذب نفت و آب جاذب، بر پایه روش استاندارد ASTM F726-99 انجام شد. در آزمایش جذب سیستم آب-نفت، مقدار مشخصی از نفت خام در داخل بشر ۶۰۰ میلی لیتر حاوی ۲۵۰ میلی لیتر آب بدون یون ریخته شد. ضخامت لایه نفتی ۲ تا ۱۰ میلی متر بود. ابتدا ۱ گرم از جاذب به دقت وزن و به داخل بشر ریخته شد و بشر به مدت ۵ دقیقه بر روی شیکر با دور ۱۰۰ rpm قرار داده شد. بعد از گذشت دو دقیقه از توقف کامل شیکر، دانه های جاذب از ظرف خارج شدند و به مدت دو دقیقه آویزان شدند. در پایان دانه های جاذب در یک ظرف شیشه ای وزن شدند. در ادامه بر طبق استاندارد ASTM D4006، دانه های جاذب با ۴۰۰ میلی لیتر زایلن مخلوط کاملاً شسته شدند تا تمامی محتویات جاذب از آن خارج شود. سپس با انجام عملیات تقطیر بر طبق استاندارد، حجم آب جذب شده به دست آمد و با توجه به چگالی آب بدون یون برابر ۱ گرم در میلی لیتر، جرم آب برابر با حجم آن در نظر گرفته شد. در پایان میزان نفت جذب شده به ازای یک گرم جاذب با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد

$$S = \frac{S_s - S_w - S_0}{S_0} \quad (1)$$

که در این رابطه S قابلیت جذب نفت جاذب بر حسب گرم بر گرم، S_s جرم جاذب اشباع (آب + نفت + جاذب)، S_w جرم آب جذب شده توسط جاذب

جدول ۱- پارامترهای اصلی مدل‌های تعادلی جذب استفاده شده [۲۷]

مدل‌های ایزوترم	معادله	پارامترها
لانگمیر	$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_2}{1 + K_L C_2}$	$K_F (L/g)$ $q_{\max} (g/g)$
فروندلیچ	$Q_e = K_F C_e^{1/n}$	$N K_F (g_o/g_a)/(g_o/L)^n$
ردلیچ-پترسون	$q_e = \frac{AC_2}{1 + gC_2^\beta}$	$\frac{A (L/g)}{B (L/g)^\beta}$

در مدل‌های ایزوترم، q_e مقدار ماده جذب شونده در واحد وزن جاذب در حالت تعادل بر حسب گرم در گرم و C_e غلظت تعادلی روغن در محلول فاز مایع بعد از جذب بر حسب گرم در لیتر است. مطلوبیت ایزوترم لانگمیر به کمک یک ثابت بدون واحد به نام فاکتور جداسازی یا پارامتر تعادلی نشان داده می‌شود که معادله آن در زیر آمده است

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

که در این رابطه

b ثابت لانگمیر و نشان دهنده مناسب بودن جاذب برای جذب شونده است؛ به گونه‌ای که مقدار بالاتر b نشان دهنده ظرفیت جذب بیشتر در غلظت‌های پایین است. C_0 غلظت اولیه جذب شونده در محلول را نشان می‌دهد. R_L نوع ایزوترم را نشان می‌دهد و در یک بیان دقیق‌تر می‌توان گفت مقدار R_L نشان‌دهنده ماهیت جذب است؛ $0 < R_L < 1$ و $R_L = 1$ ، $R_L = 0$ و $R_L > 1$ ناکارآمدی و برگشت ناپذیری، مناسب بودن در حالت خطی و مناسب و مطلوب بودن مدل لانگمیر است [۲۸].

در ایزوترم فروندلیچ زمانی که K_F افزایش می‌یابد، ظرفیت جاذب برای جذب ماده جذب شونده مورد نظر بیشتر می‌شود. همچنین n نشان دهنده مطلوبیت جذب است. به طور کلی اگر n در محدوده‌ای بین ۲ تا ۱۰، ۱ تا ۲ و کمتر از ۱ باشد به ترتیب نشان‌دهنده جذب خوب، متوسط و جذب بسیار ضعیف است؛ برخی از منابع هم محدوده ۱ تا ۱۰ را برای مقدار n نشان‌دهنده جذب خوب می‌دانند [۲۹].

از میان مدل‌های ایزوترم سه پارامتری مدل ردلیچ-پترسون اغلب برای جذب فاز مایع فلزات سنگین و ترکیبات آلی به کار گرفته می‌شود. این مدل ویژگی‌های هر دو مدل لانگمیر و فروندلیچ را پوشش و در قالب یک معادله ارائه می‌دهد. در صورتی که پوشش سطحی خیلی کم و برابر صفر ($\beta=0$) باشد، این معادله خطی شده و به قانون هنری تبدیل می‌شود. برای پوشش سطحی زیاد به

ازای $A, B \gg 1$ و $\beta < 1$ ، این معادله شبیه معادله فروندلیچ خواهد شد که در آن نسبت $\frac{A}{B}$ و $(1-\beta)$ به ترتیب در ارتباط با K_F و n در معادله فروندلیچ خواهد بود. در شرایطی که $\beta=1$ باشد، معادله ردلیچ-پترسون به معادله لانگمیر شباهت خواهد داشت. در این حالت نسبت $\frac{A}{B}$ از نظر عددی مساوی ظرفیت جذب تک لایه‌ای q_0 و B مساوی ثابت تعادلی جذب خواهد شد [۳۰ و ۳۱].

۲-۷- مشخصه‌یابی جاذب‌ها

برای شناسایی جاذب‌ها از آزمون‌های FTIR برای بررسی تولید فوم پلی یورتان، و میکروسکوپ نوری برای مشاهده میزان پراکندگی کربن فعال در ساختار فوم پلی یورتان استفاده شد. تمامی جاذب‌های فوم خالص و کامپوزیت برای انجام آزمون‌های جذب به صورت مکعب در ابعاد $1 \times 1 \times 1$ سانتی متر بریده شدند.

۳- نتایج و بحث

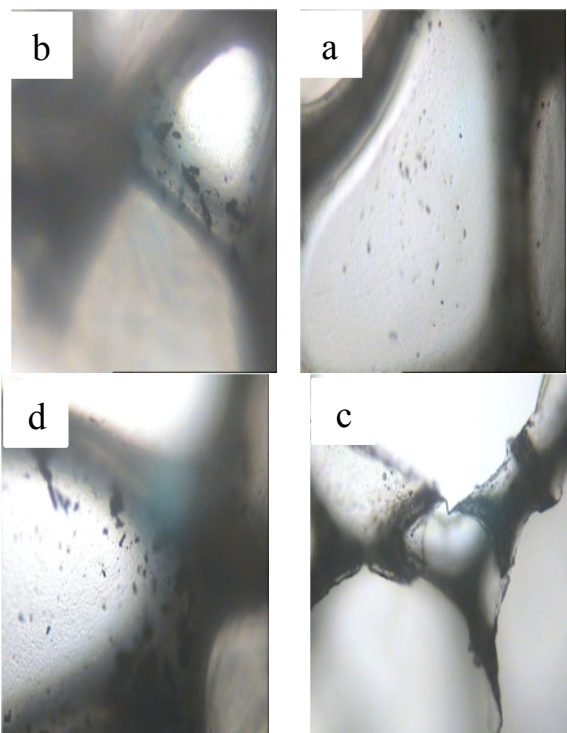
۳-۱- نتایج طیف سنجی FTIR فوم پلی یورتان

طیف مادون قرمز مربوط به فوم خالص پلی یورتان در شکل ۱ آمده است. اولین پیک‌های مرتبط با جاذب‌های فوم خالص در حدود طول موج 3340 cm^{-1} است. این پیک‌ها متناظر با ارتعاشات مرتبط با گروه عاملی هیدروکسیل (-OH) است که می‌تواند ناشی از گروه هیدروکسیل موجود در ساختار پلی ال باشد که در طی واکنش پلی ال با ایزوسیانات وارد واکنش نشده است. پیک‌های موجود در طول موج‌های در حدود 2950 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاشات گروه‌های عاملی (-CH) و (-CH₂) در زنجیره‌های کربنی است. پیک بسیار قوی در طول موج 1730 cm^{-1} مربوط به گروه یورتان و گروه کربونیل (-C=O) است که در اثر واکنش پلی ال با ایزوسیانات تشکیل شده و در ساختار یورتانی فوم پلی یورتان قرار دارد. در جدول ۲ تمامی دامنه‌های پیک‌های مربوط به ساختار پلی یورتان

جدول ۲- دامنه پیک‌های طیف مادون قرمز مربوط به ارتعاشات

گروه‌های عاملی موجود در ساختار پلی یورتان

گروه‌های عاملی مربوطه	دامنه طول موج (cm^{-1})
C-O	۱۰۷۰-۱۱۵۰
C-N	۱۰۰۰-۱۳۵۰
N-H	۳۳۰۰-۳۵۰۰
(C=C) موجود در حلقه آروماتیک MDI	۱۶۰۰
C-H	۲۸۵۰-۳۰۰۰
O-H (الکل)	۳۲۰۰-۳۴۰۰
(C=O) استر	۱۷۲۰-۱۷۳۵
چینش پارا بر روی حلق آروماتیک	۷۹۰-۸۴۰

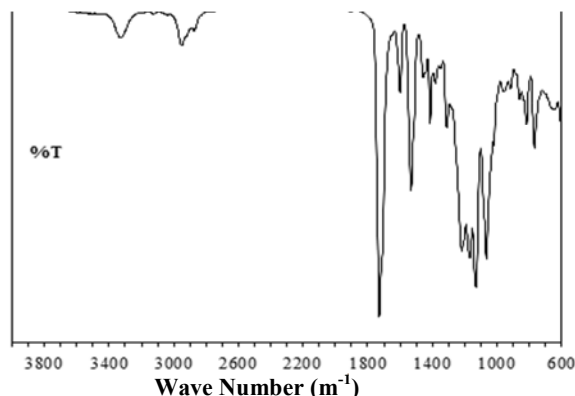


شکل ۲- عکس‌های میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی ۱۰۰X، جاذب کامپوزیت با ۲ درصد کربن فعال (a)، کامپوزیت با ۳ درصد کربن فعال (b)، کامپوزیت با ۵ درصد کربن فعال (c)، کامپوزیت با ۶ درصد کربن فعال (d)

کامپوزیت موجب افزایش درصد جذب شده‌اند که به علت نفت دوست تر شدن ساختار جاذب‌های کامپوزیت نسبت به جاذب‌های فوم خالص به علت حضور کربن فعال در ساختارشان است. درصد جذب در جاذب کامپوزیت ۵ درصد در غلظت‌های اولیه ۲۰۰، ۱۲۰، ۶۰، ۴۰ گرم در لیتر و ۲۰ از نفت خام نسبت به جاذب فوم خالص به ترتیب ۵/۵، ۹/۵، ۱۵/۵، ۲۱ و ۱۵ درصد افزایش یافت. مقایسه ظرفیت جاذب حاصل با ظرفیت جذب مربوط به انواع جاذب رایج برای حذف نفت خام سبک بیانگر ظرفیت خوب جاذب تهیه شده برای استفاده در مقیاس‌های بزرگ است (جدول ۳).

۳-۴- بررسی راندمان جذب جاذب‌های فوم خالص و کامپوزیت

راندمان جذب، نسبت مقدار ماده مورد نظر برای جذب به کل مواد جذب شده به جاذب در طی فرایند جذب است. راندمان جذب یک جاذب یکی از مؤلفه‌های بسیار اساسی برای استفاده از جاذب‌ها است و دلیل آن افزایش بازده کلی فرایند جداسازی است. هرچه



شکل ۱- طیف FTIR فوم پلی یورتان

آمده است و می‌توان تمامی پیک‌های مربوط به این گروه‌های عاملی را در شکل ۱ مشاهده کرد.

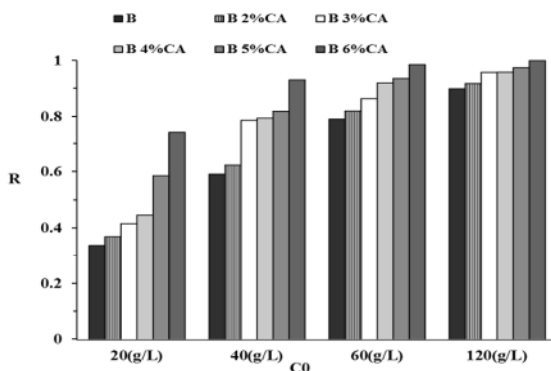
۳-۲- نتایج عکس‌های میکروسکوپ نوری از جاذب‌های کامپوزیت

به منظور بررسی میزان پراکندگی و حضور کربن فعال در ساختار فوم پلی یورتان از میکروسکوپ نوری استفاده شد. برای بررسی میزان پراکندگی کربن فعال و نحوه قرارگیری آن در ساختار فوم پلی یورتان از بزرگ‌نمایی ۱۰۰ برابر (۱۰۰X) استفاده شد (شکل ۲). با توجه به شکل، کربن فعال در ساختار فوم پلی یورتان به صورت مناسب پخش شده است و تجمع کربن فعال در یک قسمت دیده نمی‌شود اما در درصد بالای حضور کربن فعال، کربن فعال با جذب پلی‌ال به خود موجب کاهش حجم سلول‌ها شده و سطح تماس را کاهش داده است.

۳-۳- اثر مقادیر مختلف کربن فعال بر درصد جذب جاذب‌های کامپوزیت

مقادیر مختلف کربن فعال شامل ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ درصد جرمی در تشکیل جاذب‌های کامپوزیت استفاده شد و درصد و راندمان جذب توسط کامپوزیت‌های حاصله مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور آزمایش در غلظت‌های اولیه متفاوت شامل ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۰۰ گرم در لیتر از نفت خام انجام شد. همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است، افزایش درصد کربن فعال در ساختار فوم پلی یورتان تا ۵ درصد وزنی باعث افزایش میزان جذب شده است ولی در ۶ درصد وزنی از کربن فعال در ساختار فوم درصد جذب کاهش یافت که به دلیل بسته شدن سلول‌های ساختار جاذب کامپوزیت است. برای غلظت‌های پایین نفت تمامی جاذب‌های

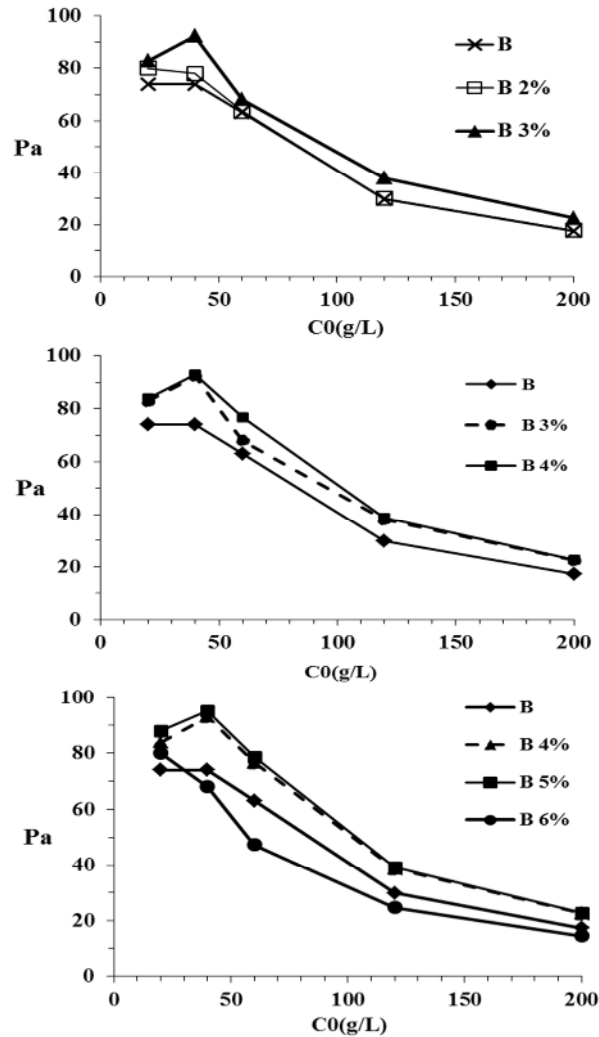
راندمان جذب یک جاذب بالاتر باشد، به دلیل این که تمام سطح و حجم خود را برای جذب ماده مورد نظر جذب استفاده می‌کند، ظرفیت جذب آن نیز بالاتر می‌رود. برای بررسی دقیق‌تر و قابل مقایسه نتایج، راندمان جذب جاذب‌های خالص و اصلاح شده در غلظت‌های اولیه مختلف نفت خام (C_0) در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است با افزایش درصد کربن فعال در ساختار جاذب‌های کامپوزیت، راندمان جذب جاذب‌ها افزایش می‌یابد. بیشترین تأثیر افزایش درصد کربن فعال در ساختار جاذب‌های کامپوزیت، در غلظت‌های پایین نفت خام بود زیرا در غلظت‌های بالای نفت خام امکان تماس جاذب‌ها با آب کمتر است. با مقایسه درصد جذب جاذب‌های خالص و کامپوزیت و راندمان جذب آنها می‌توان گفت که حضور کربن فعال در ساختار فوم پلی یورتان، باعث آب‌گریزی ساختار جاذب‌های کامپوزیت شده است. برای بررسی تأثیر حضور کربن فعال بر روی راندمان جذب باید بر غلظت‌های پایین تمرکز کرد. نتایج نشان می‌دهد که در جاذب‌های کامپوزیت در غلظت اولیه نفت خام ۲۰ گرم در لیتر، حضور کربن فعال در ساختار فوم پلی یورتان در درصدهای ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ درصد جرمی توانسته به ترتیب به میزان ۹، ۲۳، ۳۹، ۷۳ و ۱۱۸ درصد راندمان را افزایش دهد.



شکل ۴- راندمان بازیافت جاذب‌های فوم خالص و کامپوزیت در غلظت اولیه متفاوت نفت خام، فوم خالص پلی یورتان (B)، جاذب کامپوزیت با ۲ درصد کربن فعال (B 2%CA)، جاذب کامپوزیت با ۳ درصد کربن فعال (B 3%CA)، جاذب کامپوزیت با ۴ درصد کربن فعال (B 4%CA)، جاذب کامپوزیت با ۵ درصد کربن فعال (B 5%CA)، جاذب کامپوزیت با ۶ درصد کربن فعال (B 6%CA)

۳-۵- بررسی ایزوترم‌های جذب نفت خام به وسیله جاذب‌های کامپوزیت

نتایج داده‌های آزمایشگاهی جذب نفت خام توسط فوم‌های سلول نیمه بسته اصلاح ساختاری شده با کربن فعال، در مقادیر مختلف ۲،



شکل ۳- درصد جذب جاذب‌های فوم خالص و کامپوزیت در غلظت اولیه متفاوت نفت خام (فوم خالص پلی یورتان (B)، جاذب کامپوزیت با ۲ درصد کربن فعال (B 2%)، جاذب کامپوزیت با ۳ درصد کربن فعال (B 3%)، جاذب کامپوزیت با ۴ درصد کربن فعال (B 4%)، جاذب کامپوزیت با ۵ درصد کربن فعال (B 5%)، جاذب کامپوزیت با ۶ درصد کربن فعال (B 6%))

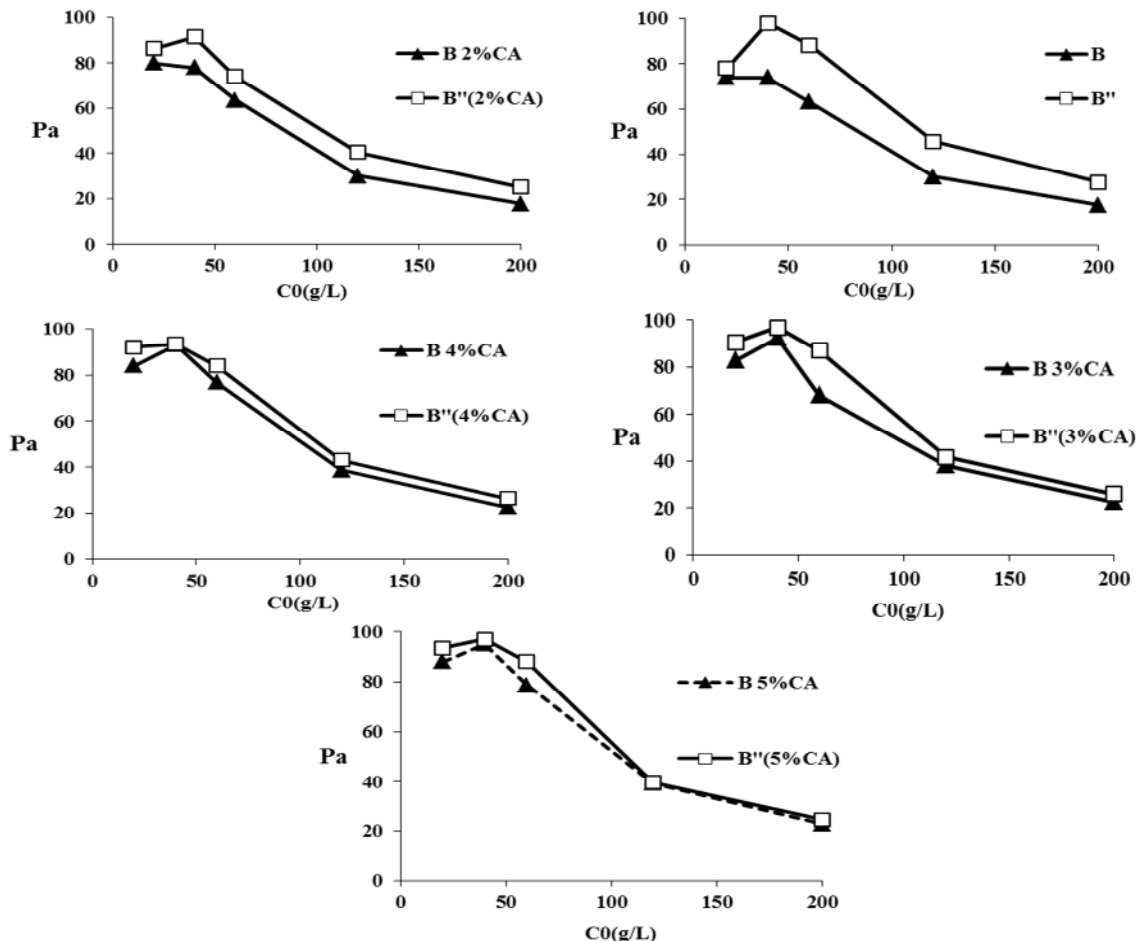
جدول ۳- مقایسه ظرفیت جذب نفت خام سبک مربوط به برخی از جاذب‌های متداول و مرتبط با این پژوهش

جاذب	ظرفیت جاذب (g/g)	مرجع
صفحات پلی استر	۹	[۳۲]
صفحات پلی پروپیلن	۸	[۳۲]
پر پرندگان	۳	[۳۲]
فیبر چوب	۳	[۳۲]
خاک رس	۳	[۳۲]
پرلیت	۸	[۳۲]
فوم خالص	۹/۵	این پژوهش
کامپوزیت ۵ درصد	۱۱/۸	این پژوهش

۳-۶- احیای جاذب

بررسی توان یک جاذب برای استفاده مکرر در فرایند جداسازی یکی از مهم ترین مؤلفه های انتخاب جاذب برای یک فرایند جداسازی صنعتی است. برای استفاده مکرر از جاذب باید آن را احیا کرد که در این پژوهش از احیا به روش شیمیایی استفاده شد. در این روش، جاذب با مواد حلال نفتی تولوئن و پترولیوم اتر به طور کامل شسته و سپس در آون کاملاً خشک شد و برای آزمایش جاذب مجدد مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که درصد جاذب جاذب فوم خالص در جذب مجدد بیشتر شده که دلیل آن می تواند پوشش حلال نفتی به عنوان یک ماده نفت دوست بر روی سطح جاذب و نفت دوست تر کردن جاذب باشد. شکل ۵ اثر احیای جاذب بر درصد جذب توسط جاذب های فوم خالص و کامپوزیت را در غلظت های اولیه متفاوت نفت خام نشان می دهد. B جاذب فوم خالص سلول و B'' جاذب فوم خالص بعد از استفاده و احیا به روش

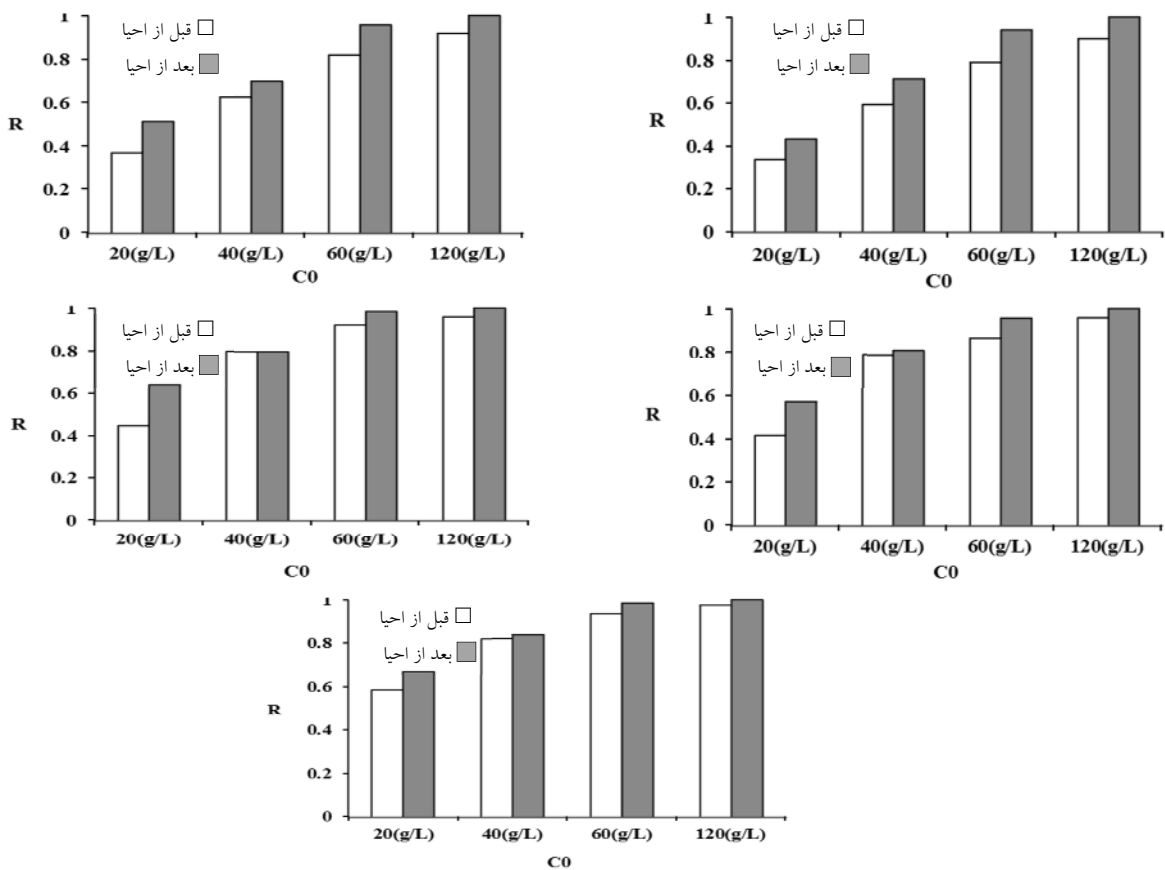
۳، ۴، ۵ و ۶ درصد جرمی از کربن فعال با سه مدل ایزوترمی لانگمیر، فروندلیچ و ردلیچ- پترسون مورد مطالعه قرار گرفت. ثابت های همدمای جذب سه مدل در جدول ۴ ارائه شده است. با توجه به مقادیر R^2 مربوط به مدل های ردلیچ- پترسون و لانگمیر، این مدل ها تطابق خوبی با نتایج آزمایشگاهی داشته و فرایند جذب را بهتر پیش بینی می کنند. با توجه به مقدار پارامتر تعادل مربوط به مدل لانگمیر می توان گفت که مدل لانگمیر در غلظت های کم بهتر از غلظت های بالا می تواند فرایند جذب را پیش بینی کند. تطابق هرچه بیشتر مدل های لانگمیر و ردلیچ- پترسون با هم در جاذب کامپوزیت ۶ درصد به دلیل بسته شدن بیشتر سلول های ساختار جاذب و کاهش تأثیر عواملی جانبی مانند فرایند موئینگی بر جذب نفت به غیر از جذب سطحی است. با توجه به سازگاری نتایج با مدل لانگمیر می توان گفت که جذب به صورت تک لایه ای و همگن صورت گرفته است.



شکل ۵- اثر احیای جاذب های فوم خالص و کامپوزیت در غلظت اولیه متفاوت نفت خام، فوم خالص پلی یورتان (B)، جاذب کامپوزیت با ۲ درصد کربن فعال (B 2%CA)، جاذب کامپوزیت با ۳ درصد کربن فعال (B 3%CA)، جاذب کامپوزیت با ۴ درصد کربن فعال (B 4%CA)، جاذب کامپوزیت با ۵ درصد کربن فعال (B 5%CA)، و جاذب های احیا شده با علامت (') بر درصد جذب

جدول ۴- ثابت‌های ایزوترم‌های جذب لانگمیر، فروندلیچ و ردلیچ- پترسون برای جذب نفت خام توسط جاذب‌های فوم خالص و کامپوزیت در ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ درصد جرمی از کربن فعال

جاذب‌ها						نوع ایزوترم و ضرایب
کامپوزیت ۶ درصد	کامپوزیت ۵ درصد	کامپوزیت ۴ درصد	کامپوزیت ۳ درصد	کامپوزیت ۲ درصد	فوم خالص	
لانگمیر						
۷/۲۵۲	۱۰/۹۷۷	۱۰/۹۱۷	۱۱/۳۵۱	۸/۷۰۳	۸/۶۶۵	$q_{max}(g/g)$
۰/۹۷	۱/۶۳	۱۴/۷۷۴	۰/۴۲۸	۲/۶۲۹	۱/۰۲۳	$K_L(L/g)$
-۰/۰۰۵	(۰/۰۰۳-۰/۰۳۲)	(۰-۰/۰۰۳)	(۰/۰۱۲-۰/۱۰۵)	(۰/۰۰۲-۰/۰۰۲)	(۰/۰۰۵-۰/۴۶۶)	R_L
۰/۰۰۰۵	۰/۹۹۸۲	۰/۹۹۷۹	۰/۹۹۹۵	۰/۹۹۹۱	۰/۹۹۹۰	R^2
فروندلیچ						
۴/۱۸۱	۶/۵۸۲	۶/۰۳	۵/۵۶۶	۴/۷۰۵	۱/۶۷	$K_F(g/g)/(g/L)^n$
۸/۵۸۴	۸/۶۸۸	۷/۶۹۸	۶/۸۶۸	۷/۴۰۲	۶/۴۰۲	n
۰/۶۱۲۸	۰/۳۹۲۲	۰/۴۰۹	۰/۴۹۰۴	۰/۴۷۴۶	۰/۵۱۲۸	R^2
ردلیچ- پترسون						
۲/۳۵۶	۳/۹۵۴	۲/۷۱۷	۲/۶۹۳	۱/۸۹۳	۱/۶۲۵	$A(L/g)$
۰/۲۶۰	۰/۱۹۸	۰/۱۲۹	۰/۱۸۰	۰/۱۲۵	۰/۱۰۸	$B(L/g)^b$
۱/۰۴	۱/۱۱	۱/۱۲	۱/۰۵	۱/۱	۱/۱	β
۰/۹۹۹۹	۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۹۷	۰/۹۹۹۶	۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۹۷	R^2



شکل ۶- بررسی اثر احیای جاذب‌های فوم خالص (a) و کامپوزیت با مقادیر مختلف کربن فعال، ۲ درصد (b)، ۳ درصد (c)، ۴ درصد (d) و ۵ درصد (e) بر راندمان جذب

است. علت کاهش تماس جاذب‌ها با آب افزایش ضخامت لایه نفتی روی سطح آب است که این خود به دلیل یکسان بودن ظرف و مقدار آب در تمامی آزمایش‌های جاذب است.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان می‌دهد که درصد جذب در جاذب‌های کامپوزیت، با افزایش درصد کربن فعال در ساختار فوم پلی‌یورتان تا ۵ درصد جرمی در تمامی غلظت‌های اولیه نفت خام، افزایش یافت. با افزایش بیش از ۵ درصد جرمی کربن فعال در ساختار فوم پلی‌یورتان، درصد جذب کاهش یافت که این کاهش می‌تواند به دلیل بسته شدن تقریبی تمامی حفرات در ساختار جاذب باشد. با افزایش درصد کربن فعال در ساختار فوم پلی‌یورتان، راندمان جذب در یک غلظت اولیه مشخص نفت خام، بالاتر می‌رود. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت که درصد بهینه حضور کربن فعال در ساختار فوم پلی‌یورتان برای جذب آلاینده‌های نفتی ۵ درصد جرمی است و بیشترین درصد جذب جاذب‌های کامپوزیت در غلظت اولیه ۴۰ گرم در لیتر از نفت خام است. نتایج نشان می‌دهد که احیای شیمیایی جاذب فوم خالص با حلال‌های نفتی، درصد جذب و راندمان جذب این جاذب را افزایش می‌دهد و همچنین احیای جاذب‌های کامپوزیت سبب افزایش راندمان و درصد جذب می‌شود.

شستشو با حلال‌های نفتی است. بیشترین افزایش درصد جذب جاذب فوم خالص احیا شده ۲۵/۲ درصد در غلظت اولیه ۶۰ گرم در لیتر است.

نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که احیای جاذب‌های کامپوزیت به روش استخراج با حلال باعث افزایش درصد جذب جاذب‌های کامپوزیت در تمامی درصد‌های کربن فعال موجود در ساختار فوم پلی‌یورتان و در تمامی غلظت‌های اولیه نفت خام شده است (شکل ۵). بیشترین تأثیر احیای جاذب‌های کامپوزیت در کامپوزیت ۲ درصد است و بیشترین میزان درصد جذب مربوط به جاذب کامپوزیت ۵ درصد در غلظت اولیه ۴۰ گرم در لیتر به میزان ۹۷ درصد است. نتایج آزمایش‌های جذب نشان می‌دهد که جاذب فوم خالص بعد از احیا (B") در غلظت‌های اولیه متفاوت نفت خام راندمان بیشتری نسبت به جاذب فوم خالص اولیه (B) از خود نشان می‌دهند (شکل ۶). علت این افزایش می‌تواند افزایش میزان نفت جذب شده و همچنین کاهش میزان آب جذب شده به علت پوشش سطح جاذب‌ها با حلال نفتی در طی فرایند احیا باشد. راندمان جذب جاذب‌های کامپوزیت بعد از احیا نیز بیشتر شده است (شکل ۶). این افزایش می‌تواند نتیجه دو عامل افزایش میزان جذب نفت و کاهش میزان جذب آب باشد. اثر احیای شیمیایی جاذب‌های فوم خالص و کامپوزیت بر راندمان جذب در غلظت‌های کم، بیشتر است. بیشترین راندمان برای تمامی جاذب‌ها در غلظت‌های بالای نفت است که این موضوع به علت کاهش تماس جاذب‌ها با آب

۵- مراجع

1. Zhou, Y-B., Tang, X-Y., Hu, X-M., Fritschi, S., and Lu, J. (2008) "Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system." *Separation and Purification Technology*, 63, 400-406.
2. Wang, D., Silbaugh, T., Pfeffer, R., and Lin, Y.S. (2010) "Removal of emulsified oil from water by inverse fluidization of hydrophobic aerogels." *Powder Technology*, 203, 298-309.
3. Clark, R.B. (1997). *Marin pollution*, Avaye Ghalam Pub., Tehran. (In Persian)
4. Ijah, U.J.J. (1998) "Studies on relative capabilities of bacterial and yeast isolates from tropical soil in degrading crude oil." *Waste Management*, 18, 293-299.
5. Li, Y.S., Yan, L., Xiang, C.B., and Hong, L.J. (2006). "Treatment of oily wastewater by organic-inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes." *Desalination*, 196, 76-83.
6. Al-Jeshi, S., and Neville, A. (2008). "An experimental evaluation of reverse osmosis membrane performance in oily water." *Desalination*, 228, 287-294.
7. López-Vazquez, C., and Fall, C. (2004). Improvement of a gravity oil separator using a designed experiment." *Water, Air, and Soil Pollution*, 157 (1-4), 33-52.
8. Li, X-B., Liu J-T., Wang, Y-T. Wang C-Y., and Zhou, X-H. (2007). "Separation of oil from wastewater by column flotation." *J. of China University of Mining and Technology*, 17, 546-577.
9. Zouboulis, A.I., and Avranas, A. (2000). "Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 172, 153-161.
10. Carmody, O., Frost, R., Xi, Y., and Kokot, S. (2008). "Selected adsorbent materials for oil-spill cleanup." *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, 809-816.

11. Brandão, P.C., Souza, T.C., Ferreira, C.A., Hori C.E., and Romanielo, L.L. (2010). "Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent." *J. of Hazardous Materials*, 175, 1106-1112.
12. Sun, X-F., SunSun, and Sun J-X. (2002) "Acetylation of rice straw with or without catalysts and its characterization as a natural sorbent in oil spill cleanup." *J. of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 6428-6433.
13. Adebajo, M.O., Frost, R.L., Kloprogge, J.T., Carmody, O., and Kokot, S. (2003). "Porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis and absorbing properties." *J. of Porous Materials*, 10, 159-170.
14. Annunciado, T.R., Sydenstricker, T.H.D., and Amico, S.C. (2005). "Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills." *Marine Pollution Bulletin*, 50, 1340-1346.
15. Choi, H.M., and Cloud, R.M. (1992). "Natural sorbents in oil spill cleanup." *Environmental Science and Technology*, 26, 772-776.
16. Bastani, D., Safekordi, A.A., Alihosseini, A., and Taghikhani, V. (2006). "Study of oil sorption by expanded perlite at 298.15K." *Separation and Purification Technology*, 52, 295-300.
17. Moazed, H., and Viraraghavan, T. (2005). "Use of organo-clay/anthracite mixture in the separation of oil from oily waters." *Energy Sources*, 27, 101-112.
18. Meininghaus, C.K.W., and Prins, R. (2000). "Sorption of volatile organic compounds on hydrophobic zeolites." *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36, 349-365.
19. Okiel, K., El-Sayed, M., and El-Kady, M.Y. (2011). "Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon." *Egyptian Journal of Petroleum*, 20, 9-15.
20. Li, H., Liu, L., and Yang F. (2012). "Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup." *Marine Pollution Bulletin*, 64, 1648-1653.
21. Wu, D., Fang, L., Qin, Y., Wu, W., Mao, C, h., and Zhu, H. (2014). "Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup." *Marine Pollution Bulletin*, 84, 263-267.
22. Kenes, K., Yerdos, O., Zulkhair, M., and Yerlan, D. (2012). "Study on the effectiveness of thermally treated rice husks for petroleum adsorption." *J. of Non-Crystalline Solids*, 358, 2964-2969.
23. Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L.C., Biak, D.R.A., Madaeni, S.S., and Zainal Abidin, Z. (2009). "Review of technologies for oil and gas produced water treatment." *J. of Hazardous Materials*, 170, 530-551.
24. Barikani, M. (2005). *Rigid polyurethane foams*, Polymer Society of Iran Publication, Tehran.
25. Nikkha, A.A., Zilouei, H., Asadinezhad, A., and Keshavarz A. (2015). "Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay." *Chemical Engineering Journal*, 262, 278-285.
26. Crini, G., and Badot, P-M. (2008). "Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature." *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447.
27. Foo, K.Y., and Hameed, B.H. (2010). "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems." *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.
28. Kumar, K.V., Valenzuela-Calahorra, C., Juarez, J.M., Molina-Sabio, M., Silvestre-Albero, J., and Rodriguez-Reinoso, F. (2010). "Hybrid isotherms for adsorption and capillary condensation of N₂ at 77K on porous and non-porous materials." *Chemical Engineering Journal*, 162, 424-429.
29. Dávila-Jiménez, M.M., Elizalde-González, M.P., and Peláez-Cid, A.A. (2005). "Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 254, 107-114.
30. Moussavi, A., Asadi, H., and Esfandbod, M. (2010). "Ion exchange efficiency of nitrate removal from water 1- equilibrium sorption isotherms for nitrate on resin purolite A-400." *J. of Water and Soil Science*, 20/1, 185-200.
31. Wu, F-C., Liu, B-L., Wu, K-T., and Tseng, R-L. (2010). "A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes." *Chemical Engineering Journal*, 162, 21-27.
32. Srinivasan, A., and Viraraghavan, T. (2010). "Oil removal from water using biomaterials." *Bioresource Technology*, 101, 6594-6600.