

بررسی کیفیت بنزین و نفت گاز بر اثر انحلال هیدروکربن‌های لجن نفتی

یاسر حمیدی، سید احمد عطائی*، امیر صرافعی

دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

چکیده: مواد آلی موجود در لجن‌های نفتی جزء آلاینده‌ها می‌باشند و بایستی پیش از رهاسازی لجن به محیط زیست، حذف شوند. در این پژوهش جداسازی هیدروکربن‌ها از لجن مخزن‌های انبارهای نفت شهید حاج قاسم سلیمانی رفسنجان و سیرجان، مورد بررسی قرار گرفته است. سخت‌حالت‌های ممکن با نسبت مساوی از حلال‌ها با استفاده از شیکر و میکسر برای انتخاب ترکیبی از حلال‌ها و روش بررسی شده‌اند. نتیجه‌ها نشان داد که حلال‌ها استخراج موثری داشتند و روش شیکر از میکسر برای جداسازی هیدروکربن‌ها مناسب‌تر بوده است. بنابراین تأثیر دما و تعداد مراحل استخراج برای روش شیکر بررسی و موارد بهینه با روش مرسوم سوکسله مقایسه شدند. روش شیکر در دمای ۵۵ درجه سلسیوس و ۵ مرحله استخراج، جداسازی بالایی از هیدروکربن‌ها را نشان داد و کلروفرم نیز با این روش بیشترین استخراج هیدروکربن‌ها (۹۵/۸٪) را در بین همه حلال‌ها داشته است. پس از این آزمایش‌ها تأثیر انحلال هیدروکربن‌های استخراج شده در بنزین و نفت گاز از لحاظ کیفی مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد که اختلاط مواد جداسازی شده توسط حلال‌ها بر روی کیفیت بنزین تأثیر منفی دارد و برای انحلال در بنزین مناسب نمی‌باشند اما آزمون‌های کلیدی کنترل کیفی نشان داد که امکان انحلال این هیدروکربن‌ها در نفت گاز امکان پذیر است.

واژه‌های کلیدی: لجن، حلال، هیدروکربن، کیفیت فراورده‌های نفتی.

KEYWORDS: Sludge; Solvent; Hydrocarbon; Quality of petroleum products.

مقدمه

تشکیل لجن نفتی معمول در اثر خنک شدن در زیر نقطه ابری شدن، تبخیر فراورده‌های سبک، اختلاط با مواد ناسازگار و تشکیل امولسیون با آب ایجاد می‌شود. این لجن‌ها بخاطر ماهیت و نیز افزایش تولید آن در جهان، به عنوان زباله خطرناک در بسیاری از کشورها طبقه‌بندی شده‌اند. دفع نادرست آن‌ها می‌تواند تهدیدی جدی برای محیط زیست و انسان ایجاد کند. و تصفیه‌ی کارآمد لجن‌های نفتی توجهات گسترده‌ای را به خود جلب نموده است [۱-۳]. جداسازی و حذف ترکیب‌های آلی نفتی از

در صنعت نفت سالانه مقدار زیادی لجن به وجود می‌آید. به طور نمونه یک پالایشگاه نفت با توانایی تولید ۱۰۵۰۰۰ بشکه در روز به تقریب ۵۰ تن لجن نفتی در سال ایجاد می‌کند. برای مخازن ذخیره‌سازی نفت خام، این نوع لجن شامل هیدروکربن‌ها، آسفالتین‌ها، پارافین‌ها، آب و مواد جامد معدنی مانند شن، سولفید آهن و اکسیدهای آهن است. هیدروکربن ماده اصلی لجن‌های نفتی است که با تغییر ویژگی‌های مواد نفتی به دلیل تغییر در شرایط خارجی شکل می‌گیرد.

*E-mail: ataei@uk.ac.ir

* عهده‌دار مکاتب

جدول (۱) مشخصات لجن فراورده‌های نفتی طبق استاندارد ASTM D1796

نوع ماده	در صد حجمی (Vol%)
مایع نفتی	۱۵
آب	۵۵
رسوبات جامد	۳۰

جدول (۲) آنالیز عنصری لجن نفتی

نام عنصر	در صد وزنی (W %)
C	۲۶/۷۲
H	۵/۱۳
N	۰/۲۱
S	۲/۶۹
Total	۳۴/۷۵

پخش فراورده‌های نفتی استان کرمان (انبار شهید سپهبد حاج قاسم سلیمانی رفسنجان و انبار سیرجان) انجام شده است. مشخصات این لجن با توجه به آزمایش آب و رسوبها (Water & sediment) طبق استاندارد ASTM D1796 [۲۹] به شرح جدول شماره یک می‌باشد. ابتدا آب و مایع نفتی موجود در لجن بر اساس اختلاف دانسیته جدا شدند. سپس رسوبات جامد (sediment) به مدت سه ماه در محیط (دمای اتاق) قرار گرفتند تا مواد فرار در رسوبات جامد وجود نداشته باشد. همه آزمایش‌ها بر روی همین رسوبات انجام گردیده است و از این پس لجن نفتی خوانده می‌شوند. آنالیزی عنصری لجن نفتی در جدول شماره ۲ آمده است.

حلال‌های بکار رفته استون (A)، دی کلرومتان (D)، کلروفرم (C) و نرمال هگزان (H) از محصولات شرکت تولیدی مواد شیمیایی دکتر مجللی با بالاترین درجه خلوص (بالاتر از ۹۹ درصد) می‌باشند. دلیل بررسی این است که در پژوهش‌های قبلی نیز این نوع از حلال‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۰ - ۱۳]. اما استفاده از حلال‌ها به این صورت و بررسی همه حالات ترکیبی (پژوهش حاضر) در هیچ‌کدام از پژوهش‌های پیشین مورد مطالعه قرار نگرفته بود. جداسازی هیدروکربن‌ها به سه روش از لجن نفتی انجام گردیده است. روش اول استفاده از شیکر (۵ گرم نمونه لجن به مدت ۳۰ دقیقه، ۱۲۵ rpm در دو دما (دمای محیط و دمای ۵۵ °C) در یک تا چند مرحله استخراج که در هر مرحله ۵۰ میلی لیتر حلال مورد استفاده قرار می‌گرفت)، روش دوم استفاده از میکسر (۵ گرم نمونه لجن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط و در یک مرحله استخراج با ۵۰ میلی لیتر از حلال) در روش‌های استفاده از میکسر و شیکر، هر مرحله پس از استخراج، جامد از مایع توسط سانتریفیوژ با تعداد دور ۵۰۰۰ rpm و زمان ۱۰ دقیقه

پساب‌ها، خاک‌های آلوده و لجن‌های صنعت نفت از اهداف بسیاری از پژوهش‌های انجام شده در این زمینه می‌باشد [۴-۸]. استخراج هیدروکربن‌ها به‌وسیله اختلاط حلال‌های آلی با لجن نفتی یک روش متداول است [۹]. مطالعه‌ها نشان می‌دهد که میزان جداسازی هیدروکربن‌ها از لجن نفتی تحت تأثیر عواملی مانند دما، نوع حلال، فشار، نسبت حلال به لجن نحوه اختلاط (روش استخراج) می‌باشد [۱۲-۱۰]. حلال‌ها و ترکیبات آنها با هم در پژوهش‌های گوناگون متفاوت بوده‌اند و برخی از این حلال‌ها عبارتند از دی کلرو متان [۱۵-۱۳]، هگزان [۱۷، ۱۶]، استون: هگزان (۱:۱) [۱۸]، استون: دی کلرومتان (۱:۱) [۱۹]، استون: کلروفرم (۱:۱) [۷]، و استفاده از استون، دی کلرومتان، کلروفرم، نرمال هگزان و ترکیب آنها با هم [۲۰]، که به‌عنوان استخراج کننده هیدروکربن‌ها از انواع گوناگون نمونه‌های جامد مورد استفاده قرار گرفتند. روش‌های جداسازی معمول و نوین که هر کدام مزایا و معایب خاص خود را دارند نیز متفاوت‌اند برخی از این روش‌ها عبارتند از استفاده از سوکسله [۲۱، ۲۲]، بازیابی با امواج فرا صوت [۲۳]، استخراج با سیالات تحت فشار (PFE) [۲۴]، و به‌وسیله سیالات فوق بحرانی (SFE) [۲۵] و استخراج با کمک مایکروویو (MWAE) [۲۶] که در پژوهش‌های قبلی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به هر حال، بیشتر این روش‌ها نیاز به تجهیزات خاصی دارند که برای همه آزمایشگاه‌ها در دسترس نیستند. در سال ۱۹۹۹، آرتور پل اسکواب (Schwab) و همکاران، یک روش ساده تر و موثرتر در جداسازی هیدروکربن‌های نفتی از فاز جامد بنام استفاده از شیکر (Mechanical Shaking) را ارائه دادند [۲۷]. در سال ۲۰۰۴، پیش نویس استاندارد اروپایی برای تعیین هیدروکربن‌های کل لجن‌های نفتی در محدوده نقطه جوش C₁₀-C₄₀ ارائه گردید که از شیکر استفاده می‌کند و نیاز به ابزاری دیگری ندارد [۲۸].

در این پژوهش، جداسازی هیدروکربن‌های لجن مخازن نفت‌گاز (گازوئیل) و نفت سفید انبارهای نفت استان کرمان با استفاده از شیکر و معرفی روش اختلاط با میکسر و مقایسه حالت‌های بهینه با روش مرسوم سوکسله انجام گرفته، در ادامه برای حالت بهینه تأثیر شرایط گوناگون بر فرآیند جداسازی هیدروکربن‌ها بررسی شده است. همچنین انحلال هیدروکربن‌ها در دو فراورده نفتی که توسط شرکت ملی نفت ایران عرضه می‌شود، بررسی و تأثیر این انحلال بر آزمون‌های کلیدی کنترل کیفی این فراورده‌های نفتی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

بخش تجربی

آزمون‌های جداسازی هیدروکربن‌ها بر روی لجن حاصل از لایروبی مخازن ذخیره نفت‌گاز و نفت سفید انبارهای نفت شرکت ملی

جدول (۳) مشخصات بنزین و نفت گاز مورد استفاده

آزمون‌های انجام شده	نتایج مربوط به فراورده بنزین	نتایج مربوط به فراورده نفت گاز
Sp. Gr	۰/۷۳۵	۰/۸۱۹
Flash Point	Free	۶۳ °C
Color Number	-	۰/۵
I.B.P	۴۰ °C	۱۷۲ °C
F.B. P	۱۸۶ °C	۳۷۴ °C

جدول (۴) استخراج یک مرحله ای هیدروکربن‌ها از لجن نفتی در حلال‌های گوناگون به دو روش

ردیف	حلال	نسبت حجمی	درصد استخراج بامیکسر	درصد استخراج باشیکر
۱	استون (A)	۱	۵۷/۳۲	۷۱/۹۷
۲	دی کلرومتان (D)	۱	۶۴/۰۲	۷۷/۱۵
۳	کلروفرم (C)	۱	۸۰/۷۹	۸۰/۸۵
۴	نرمال هگزان (H)	۱	۶۱/۲۹	۷۲/۳۹
۵	استون و کلروفرم (AC)	(۱ : ۱)	۶۸/۲۲	۷۸/۲۸
۶	استون و دی کلرومتان (AD)	(۱ : ۱)	۶۸/۱۳	۷۴/۵۷
۷	استون و نرمال هگزان (AH)	(۱ : ۱)	۵۱/۸۱	۶۲/۰۰
۸	کلروفرم و دی کلرومتان (CD)	(۱ : ۱)	۶۸/۱۴	۷۸/۸۱
۹	کلروفرم و نرمال هگزان (CH)	(۱ : ۱)	۶۰/۱۹	۶۵/۱۷
۱۰	دی کلرومتان و نرمال هگزان (DH)	(۱ : ۱)	۵۲/۹۳	۶۰/۲۸
۱۱	استون، کلروفرم و دی کلرومتان (ACD)	(۱ : ۱ : ۱)	۶۳/۹۰	۷۹/۱۰
۱۲	استون، کلروفرم و نرمال هگزان (ACH)	(۱ : ۱ : ۱)	۶۳/۷۸	۷۷/۳۸
۱۳	استون، دی کلرومتان و نرمال هگزان (ADH)	(۱ : ۱ : ۱)	۶۴/۰۵	۷۵/۸۱
۱۴	کلروفرم، دی کلرومتان و نرمال هگزان (CDH)	(۱ : ۱ : ۱)	۶۵/۲۳	۷۷/۳۵
۱۵	استون، کلروفرم، دی کلرومتان و نرمال هگزان (ACDH)	(۱ : ۱ : ۱ : ۱)	۶۸/۴۱	۷۸/۴۲

انجام شده‌اند. ویژگی‌های بنزین و نفت گاز مورد استفاده نیز طبق جدول شماره ۳ می‌باشند.

نتیجه‌ها و بحث

انتخاب حلال و روش استخراج

جدول شماره ۴ نتایج همه حالات ممکن از ترکیب چهار حلال خالص برای جداسازی هیدروکربن‌ها از لجن نفتی با دو روش میکسر و شیکر با یک مرحله استخراج در دمای محیط را نشان می‌دهد. بازه تغییرهای استخراج برای دو روش بین ۵۷ تا ۸۱ درصد می‌باشد. نتایج برای حلال‌های خالص در روش شیکر نزدیک به هم بوده است (%). ۷۲ تا % ۸۱ جداسازی هیدروکربن‌ها که نشان از انتخاب درست حلال‌ها برای استخراج می‌باشد. در کل نتیجه‌های به دست آمده در این پژوهش تطابق و سازگاری خوبی با مطالعه‌های دارند [۱۹-۱۳]. استفاده از شیکر درصد استخراج بالاتری نسبت به میکسر از خود

از هم جدا شدند. روش سوم استفاده از دستگاه سوکسله (۵ گرم نمونه لجن در کارتوش مخصوص قرار می‌گرفت، ۲۵۰ تا ۳۰۰ میلی لیتر حلال در بالن ته گرد و زمان ۲۴ ساعت استخراج)، که طبق استاندارد EPA 3540C انجام گردیده است [۲۲].

پس از انجام آزمایش‌ها برای حلال‌های گوناگون بسته به فشار بخار و ماهیت هر حلال، مایع (حلال و هیدروکربن‌های نفتی استخراج شده) در شرایط محیط (در زیر هود) تا زمانی که حلال به‌طور کامل از مایع جدا شده (تغییر وزن وجود نداشته باشد) و تنها مواد غیر فرار باقی بمانند، نگهداری می‌شود.

آزمون‌های کلیدی کنترل کیفی (key tests) بر روی فراورده‌های نفتی عبارتند از: اندازه‌گیری دانسیته، تقطیر، رنگ و اندازه‌گیری نقطه اشتعال که برای بررسی تأثیر انحلال هیدروکربن‌های جداسازی شده از لجن نفتی بر کیفیت بنزین و نفت گاز بکار گرفته شده، و این آزمایش‌ها طبق استانداردهای ASTM D1298, D86, D1500 & D93 [۳۰-۳۳]

جدول ۵- داده‌های آماری از آزمون 2-sample T-Test بدست آمده از نرم افزار مینی تب

Two-Sample T-Test and CI: Shaker, Mixer Method				
μ_1 : mean of Shaker				
μ_2 : mean of Mixer				
Difference: $\mu_1 - \mu_2$				
Equal variances are assumed for this analysis.				
Descriptive Statistics				
Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
Shaker	15	73.97	6.48	1.7
Mixer	15	63.88	7.03	1.8
Estimation for Difference				
Difference	Pooled StDev	95% Lower Bound for Difference		
10.09	6.76	5.89		
Test				
Null hypothesis			$H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$	
Alternative hypothesis			$H_1: \mu_1 - \mu_2 > 0$	
T-Value		DF	P-Value	
4.09		28	0.000	

جدول (۶) نتایج آزمایش ASTM D1500 برای نمونه‌ها پس از انحلال هیدروکربن‌های جداسازی شده هر حلال

ردیف	محلول (حلال و هیدروکربن‌های استخراج شده)	ASTM D-1500
		Number Color
۱	حلال‌های خالص	۰
۲	H	۰/۵
۳	C	۷/۵
۴	AC	۴/۵
۵	ACD	۵/۵
۶	ACDH	۵

هگزان نیز رنگ شفاف پس از جداسازی، بوده است که در هیچ حلال دیگری این وضعیت ظاهری دیده نشد.

مواد استخراج شده توسط یک حلال در همه حلال‌ها قابلیت انحلال را دارند اما رنگ خود را حفظ می‌کنند برای ارزیابی حلال‌های انتخاب شده از لحاظ استاندارد رنگ، آزمایش ASTM D-1500 برای این نمونه‌ها پس از رقیق کردن (به تقریب ۲ میلی لیتر هیدروکربن استخراج شده توسط حلال به حجم ۵۰ میلی لیتر رسید) انجام شد. نتیجه‌ها در جدول شماره ۶ آمده است.

همان‌گونه که در جدول آمده رنگ همه حلال‌های خالص شفاف (عدد صفر)، نرمال هگزان نیز بسیار روشن (عدد ۰/۵) در حالی که کلروفرم بسیار تیره و سیاه رنگ (عدد ۷/۵) و ترکیب حلال‌ها رنگی بین نرمال هگزان تا کلروفرم را دارند و رنگشان تیره می‌باشد.

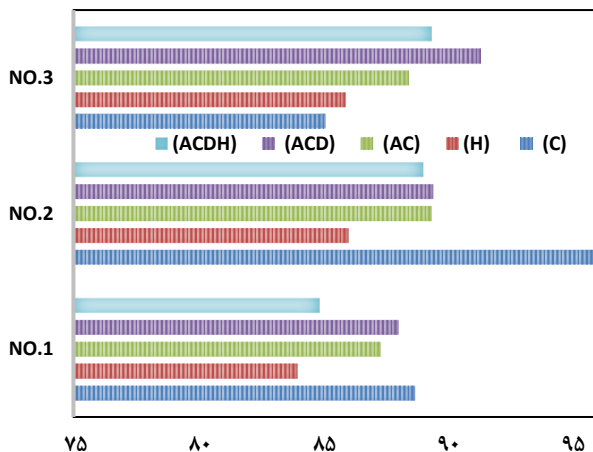
نشان داد. بنابراین از جدول شماره ۴ روش شیکر با حلال‌های خالص ردیف‌های ۳ و ۴ (دلیل انتخاب نرمال هگزان در ادامه بیان می‌شود) و ردیف‌های ۵، ۱۱ و ۱۵ از ترکیب دو، سه و همه حلال‌ها انتخاب شدند و آزمایش‌های مرحله بعدی انجام گرفت.

داده‌های جدول ۴ با استفاده از آزمون معناداری آماری مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. در این آزمون با توجه به این که هدف مقایسه دو روش استخراج (شیکر و میکسر) می‌باشد، از آزمون T (T-test) استفاده شد. بدین منظور نخست با انجام آزمون F (F-test) تساوی دو انحراف معیار (S_{shaker} , S_{mixer}) مورد بررسی قرار گرفت. در این زمینه کوچک‌تر بودن نسبت واریانس دو روش ($F = (S_{mixer})^2 / (S_{shaker})^2 = 1.18$) از مقدار F جدول مربوط به درجه آزادی دو دسته داده ($DOF=14,14$) و درجه اطمینان ۹۵٪ ($F(0.95, 14, 14) = 2.48$) نشان دهنده این واقعیت است که دو انحراف معیار به لحاظ آماری تفاوت معناداری ندارند. بنابراین می‌توان برای مقایسه دو میانگین از (2-Sample T-Test) استفاده کرد. نتایج این آزمون که توسط نرم افزار Minitab-19 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت در جدول ۵ نشان داده شده است. در این آزمون از فرض پژوهش ($H_1: \mu_{shaker} - \mu_{mix} > 0$) استفاده شده است. پس از تحلیل‌های آماری و با توجه به مقدار $P_{value} < 0.05$ ($P_{value} = 0.000$) فرض صفر ($H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$) رد می‌شود. بنابراین فرض پژوهش ($\mu_{shaker} > \mu_{mix}$) اثبات می‌شود (یعنی اختلاف معنی داری بین میانگین‌ها وجود دارد).

وضعیت ظاهری پس از استخراج

همواره اولین شاخصه ظاهری یک ترکیب خصوصاً مایعات رنگ آن می‌باشد. رنگ فراورده‌های نفتی یکی از شاخص‌های کیفی آن است که باید مدنظر قرار گیرد. و در این خصوص استانداردهای گوناگونی مانند (ASTM D1500, D166) تعریف شده است [۳۲، ۳۴]. در این حالت (یعنی انحلال هیدروکربن‌های لجن نفتی در حلال‌های آلی) تغییر رنگ در اثر انحلال حل شونده‌های متفاوت در حلال‌های گوناگون بوجود آمده است (یعنی ماهیت حل شونده‌ها تفاوت دارد و تغییر رنگ را بوجود آورده است) زیرا مواد باقیمانده را اگر مجدد با هر یک از حلال‌ها رقیق کنیم همه ترکیبات در آن حل می‌شوند اما رنگ محلول تغییر نمی‌کند. بنابراین تغییر رنگ از محل حل شونده‌ها نشأت می‌گیرد. همه حلال‌ها قبل از استخراج بی‌رنگ و شفاف‌اند اما پس از استخراج از زرد خیلی روشن برای نرمال هگزان به سمت قهوه‌ای روشن برای استون و قهوه‌ای خیلی تیره تا سیاه رنگ برای کلروفرم و دی کلرومتان تغییر رنگ می‌دهند. دلیل انتخاب نرمال

مقایسه حالت‌های انتخابی



شکل ۱) آزمایش‌ها با روش‌ها و حلال‌های گوناگون برای جداسازی هیدروکربن‌های لجن نفتی از پایین به بالا) دسته اول: روش شیکر در دمای محیط، دسته دوم: روش شیکر در دمای ۵۵°C و دسته سوم: روش سوکسله

بررسی وضعیت ظاهری و آزمون رنگ ASTM D-1500

نتایج آزمون رنگ چند انحلال در جدول شماره ۷ آمده است. نفت گاز معمولی طبق استانداردهای کنترل کیفی نباید رنگ آن طبق استاندارد ASTM D-1500 از شماره ۳ بالاتر رود پس به‌طور معمول به رنگ زرد می‌باشد که دلیل آن ترکیب‌های گوگرد دار است که در نفت گاز ویژه (یورو ۴) دیگر رنگ زرد ناشی از گوگرد حذف شده است و تنها رنگ شاخص را دارد. بنابراین بر اساس انتظار ترکیب‌های رنگی حل شده هیدروکربن‌های گوگرد دار می‌باشند که بر اثر گذر زمان رنگ آنها تیره تر نیز می‌شود (بر اساس نتیجه‌های تجربی دیده شده از نمونه‌های اخذ شده توسط واحد QC شرکت ملی پخش فراورده‌های نفتی منطقه کرمان از محل دپو شده نفت گاز توسط برخی از مصرف کنندگان عمده شرکت ملی پخش فرآورده‌های نفتی در اثر ماندگاری طولانی، تغییر رنگ نفت‌گاز از زرد روشن به قهوه‌ای روشن و سرانجام تیره دیده شده است). که با رنگ هیدروکربن‌های استخراج شده توسط دی کلرو متان و کلروفرم نیز همخوانی دارد. هیدروکربن‌های استخراج شده توسط همه حلال‌ها به جزء نرمال هگزان بر روی شاخصه کیفی رنگ، تأثیر نامطلوبی دارند. استون کمتر اما کلروفرم و دی کلرو متان بسیار رنگ فرآورده را تیره می‌کنند بنابراین انحلال آنها در فرآورده‌های بنزین و نفت‌گاز از لحاظ کیفی بسیار مشکل ساز خواهد شد. به‌طوری که برای انحلال در بنزین مناسب نمی‌باشند و برای انحلال آنها در نفت‌گاز معمولی نیز مقدار زیادی فرآورده سالم با رنگ روشن مورد نیاز است.

شکل ۱ نتیجه‌های مربوطه در زمینه حالت‌های بهینه را در سه روش استخراج نشان می‌دهد. دسته اول که به آزمایش NO.1 نامگذاری گردیده است مربوط به روش شیکر با سه مرحله استخراج در دمای محیط است. روش شیکر در دمای ۵۵°C و پنج مرحله استخراج در دسته دوم با نام آزمایش NO.2 دیده می‌شود و داده‌های روش سوکسله، در آزمایش NO.3 شکل ۱ نشان داده شده است.

نتایج شکل ۱ نشان می‌دهد که برای حلال کلروفرم روش شیکر در دمای ۵۵ درجه سلسیوس و پنج مرحله استخراج بالاترین استخراج هیدروکربن‌ها را دارد اگرچه برای حالت ترکیبی سه حلال ACD روش سوکسله نسبت به شیکر درصد استخراج بالاتری را نشان می‌دهد. ولی در مجموع روش شیکر کم هزینه تر و سریعتر استخراج را انجام می‌دهد. (نیاز به دمای بالا برای تبخیر و خنک سازی برای میعان حلال و زمان طولانی ۲۴ ساعت را ندارد) تماس بین دو فاز جامد و مایع در روش شیکر بسیار بالاست اما در روش سوکسله جامد ساکن و توسط یک غشاء از مایع جدا می‌باشد [۲۰، ۲۱ و ۲۷]. همچنین در این شکل کلروفرم به صورت چشمگیری نسبت به دیگر حلال‌ها استخراج بالاتری از هیدروکربن‌ها را نشان می‌دهد.

بررسی‌های کنترل کیفی پس از انحلال هیدروکربن‌های استخراج شده در بنزین و نفت‌گاز

چگونگی انحلال حلال‌ها و هیدروکربن‌های استخراج شده در فرآورده‌های نفتی

حلال‌های بکار گرفته شده همگی در بنزین و نفت‌گاز حل می‌شوند ولی نرمال هگزان حلالی غیر قطبی جزء آلکان‌ها، نسبت به بقیه برتری دارد زیرا یکی از ترکیبات بنزین است در حالی که کلروفرم و دی کلرومتان حلال‌های با قطبیت بسیار ضعیف، وزن مخصوص بالایی دارند و دانسیته فرآورده‌های نفتی را از لحاظ کیفی و استاندارد مخصوص [۳۱] با مشکل روبرو می‌کنند. استون نیز حلالی قطبی است که آب را در خود حل می‌کند و برای انحلال با فرآورده‌های نفتی از لحاظ کیفی مناسب نمی‌باشد. بنابراین اگر استخراج با نرمال هگزان انجام شود بهتر است و در صورت استفاده از دیگر حلال‌ها بایستی دقت کافی صورت پذیرد تا حلال به طور کامل از حل شونده‌ها جداسازی شود.

همه هیدروکربن‌های استخراج شده توسط نرمال هگزان به‌آسانی در بنزین و نفت‌گاز حل می‌شوند. ترکیب‌های جداسازی شده بوسیله دی کلرو متان و کلروفرم در بنزین و نفت‌گاز سخت تر حل می‌شوند و برخی از ترکیب‌ها در نفت‌گاز به مرور زمان ته نشین و نامحلول می‌شوند. برخی هیدروکربن‌های استخراج شده بوسیله استون (مقدارهای جزئی) در نفت‌گاز حل نمی‌شوند. ولی موردهای حل شده دیگر ته نشین نمی‌شوند.

جدول ۷- نتیجه‌های آزمون رنگ هیدروکربن‌ها استخراج شده توسط حلال‌های گوناگون

ASTM D-1500	محلول (بنزین یا نفت‌گاز و هیدروکربن‌های استخراج شده)
۱	نفت‌گاز اولیه (A ₁)
۱/۵	محلول نفت‌گاز با ۱ درصد حجمی از محلول ردیف ۴ جدول ۴ (A ₂)
۲	محلول نفت‌گاز با ۱ درصد حجمی از محلول ردیف ۱ جدول ۴ (A ₃)
۵/۵	محلول نفت‌گاز با ۳ درصد حجمی از محلول ردیف ۸ جدول ۴ (A ₄)
۴/۵	محلول نفت‌گاز با ۲ درصد حجمی از محلول ردیف ۱۵ جدول ۴ (A ₅)
۳	محلول بنزین با ۱ درصد حجمی از محلول ردیف ۸ جدول ۴ (B ₂)

جدول ۸- نتایج آزمون چگالی ویژه هیدروکربن‌ها استخراج شده توسط حلال‌های گوناگون

محلول (بنزین یا نفت‌گاز و هیدروکربن‌های استخراج شده)	ASTM D-1298	ASTM D-93
(A ₁)	۰/۸۱۹	۱۴۷ °F
(A ₂)	۰/۸۱۹	۱۵۵ °F
(A ₃)	۰/۸۱۹	۱۶۱ °F
(A ₄)	۰/۸۱۵	۱۵۲ °F
(A ₅)	۰/۸۲۰	۱۵۹ °F
(B ₂)	۰/۷۴۴	Free
بنزین اولیه (B ₁)	۰/۷۳۵	Free

جدول ۹- نتیجه‌های مربوط به تقطیر فرآورده‌ها و محلول آن‌ها با هیدروکربن‌ها استخراج شده از لجن نفتی بر حسب درجه سلسیوس (°C)

نتایج تقطیر	(A ₁)	(A ₂)	(A ₃)	(A ₄)	(A ₅)	(B ₁)	(B ₂)
نقطه اولیه تقطیر (I.B.P)	۱۷۲	۱۶۸	۱۷۰	۱۷۱	۱۶۷	۴۰	۳۹
۵٪	۱۸۳	۱۷۸	۱۸۲	۱۸۰	۱۸۲	۴۹	۴۸
۱۰٪	۱۹۰	۱۸۴	۱۸۸	۱۸۸	۱۸۸	۵۵	۵۴
۲۰٪	۲۰۲	۱۹۷	۲۰۰	۲۰۰	۱۹۹	۶۲	۶۲
۵۰٪	۲۵۰	۲۴۳	۲۴۶	۲۴۳	۲۴۰	۹۹	۹۸
۹۰٪	۳۳۵	۳۳۰	۳۲۵	۳۳۴	۳۳۳	۱۸۰	۱۷۸
نقطه پایانی تقطیر (F.B.P)	۳۷۴	۳۷۰	۳۶۷	۳۷۰	۳۶۹	۱۸۶	۱۸۲
حجم باقیمانده پس از تقطیر	۱ ml	۱ ml	۱ ml	۱ ml	۱ ml	۱ ml	۲ ml

بررسی آزمایش‌های کیفی چگالی ویژه و نقطه اشتعال

جدول شماره ۸ نتیجه‌های مربوط به چگالی ویژه (Sp. Gr) و نقطه اشتعال (Flash Point) را برای فرآورده‌های نفتی و محلول آن‌ها با هیدروکربن‌های استخراج شده توسط حلال‌های آلی گوناگون را نشان می‌دهد. بر اساس این جدول به این نتیجه می‌رسیم همه هیدروکربن‌های نفتی استخراج شده از دید دانسیته در بازه نفت‌گاز و نفت سفید می‌باشند که با توجه به ماهیت لجن نفتی لایروبی شده نیز همین نتیجه‌ها متصور بود. که پس از انحلال هیدروکربن‌های استخراج شده در نفت‌گاز اولیه بر روی دانسیته نفت‌گاز تأثیر منفی نمی‌گذارد و تغییر چشمگیری دیده نمی‌شود اما بر روی بنزین تأثیر نامطلوبی دارد و به شدت دانسیته آن‌را بالا می‌برد. نتیجه‌های نقطه اشتعال در این جدول نشان دهنده تأثیر بیش‌تر انحلال هیدروکربن‌های استخراج شده توسط حلال‌ها نسبت به تأثیر آن‌ها در چگالی ویژه نفت‌گاز اولیه است و دلیل آن ناشی از ترکیب‌های غیر فرارتر باقی‌مانده در لجن باشد. که به‌طور کامل در نمونه‌های A₂ تا A₅ دیده می‌شود.

بررسی آزمون‌های تقطیر

نتیجه‌های مربوط به تقطیر بر اساس استاندارد ASTM D-86 بر روی محلول‌های بدست آمده حاصل از اختلاط فرآورده‌های نفتی و

هیدروکربن‌های استخراج شده در جدول شماره ۹ آمده است. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها نشان می‌دهند که هیدروکربن‌های استخراج شده بر روی نفت‌گاز تأثیر منفی ندارند و از نظر کیفی برای استهلاک در این فرآورده نفتی مناسب می‌باشند اما برای بنزین اگر چه نتیجه‌های نقطه آغاز و پایان تقطیر در گستره کیفی قابل قبول قرار دارد. ولی مقدار باقیمانده تقطیر نسبت به حالت اولیه بیش‌تر شده و به‌نظر می‌رسد همه هیدروکربن‌های استخراج شده بر مقدار باقیمانده تقطیر افزوده شده‌اند، که از این نظر اثر منفی به‌حساب می‌آید. در مجموع آزمون‌های کلیدی کنترل کیفی انجام شده بر روی محلول‌های فرآورده‌های نفتی و هیدروکربن‌های استخراج شده نشان می‌دهد که هیدروکربن‌های استخراج شده توسط حلال‌های نرمال هگزان و استون برای انحلال به نسبت آزمایش شده، در نفت‌گاز مناسب می‌باشند و هیدروکربن‌های استخراج شده توسط دی‌کلرو متان و کلروفرم بر روی رنگ تأثیر منفی زیادی از خود نشان می‌دهند و از نظر کیفی مناسب انحلال در نفت‌گاز نمی‌باشند اگر چه بر روی دیگر پارامترهای کیفی تأثیر منفی ندارند. و با توجه به ماهیت لجن‌های نفتی و نتایج بدست آمده استهلاک این هیدروکربن‌ها در بنزین نیز مناسب نمی‌باشد.

نتیجه‌گیری

پس از انجام آزمایش‌های استخراج هیدروکربن‌ها از لجن نفتی با چهار حلال خالص و همه حالات ترکیبی آنها با شیکر و میکسر، نمونه‌هایی که بهترین استخراج را داشته‌اند انتخاب و با روش مرسوم سوکسله مقایسه شدند. سرانجام روش شیکر بیش‌ترین استخراج هیدروکربن‌ها را از خود نشان داد. پس از آن اثر انحلال هیدروکربن‌های استخراج شده در اثر انحلال با فراورده‌های نفتی بنزین و نفت‌گاز از دید کیفی توسط استانداردهای ASTM مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که هیدروکربن‌های استخراج شده توسط حلال‌ها برای انحلال در بنزین مناسب نمی‌باشند ولی برای اختلاط با نفت‌گاز معمولی مناسب‌اند.

قدردانی

از آقای مهندس مرتضی عطائی و مسئول محترم آزمایشگاه کنترل کیفیت انبار نفت شهید احمدی روشن کرمان (آقای علیرضا عسکری و پرسنل این واحد) و نیروهای کنترل کیفیت انبارهای نفت شهید سپهبد حاج قاسم سلیمانی رفسنجان که در انجام این پژوهش ما را یاری نموده‌اند، صمیمانه تشکر می‌نمائیم.

تاریخ دریافت: ۱۳/۱۰/۱۳۹۹؛ تاریخ پذیرش: ۲۷/۰۲/۱۴۰۰

مراجع

- [1] Hu G., Li J., Zeng G., [Recent Development in the Treatment of Oily Sludge from Petroleum Industry: A Review](#), *Journal of Hazardous Materials*, **261**: 470-490 (2013).
- [2] Hejazi R.F., Husain T., Khan F.I., [Landfarming Operation of Oily Sludge in Arid Region-Human Health Risk Assessment](#), *Journal of Hazardous Materials*, **99**: 287-302 (2003).
- [3] Kuang S., Wu Z., Zhao L., [Accumulation and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons \(PAHs\) in Soils Around Oil Sludge in Zhongyuan Oil Field, China](#), *Environmental Earth Sciences*, **64**:1353-1362 (2011).
- [4] Hazrati H., Shayegan J., [Study of Membrane Bioreactor System in Biological Separation of Volatile Organic Components from Petrochemical Wastewater](#), *Journal of Separation Science and Engineering*, **7**: 33-42 (2015).
- [5] Chen M., Xu P., Zeng G., Yang C., Huang D., Zhang J., [Bioremediation of Soils Contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Petroleum, Pesticides, Chlorophenols and Heavy Metals by Composting: Applications, Microbes and Future Research Needs](#), *Biotechnology Advances*, **33**: 745-755 (2015).
- [6] Habibi A., Karami E., [Optimization of Hydrocarbons Extraction from Contaminated Soil Using a Sophorolipid Biosurfactant](#), *Journal of Separation Science and Engineering*, **10**: 24-35 (2018).
- [7] Hamidi Y., Ataei S.A., Sarafi A., [Biodegradation of Total Petroleum Hydrocarbons in Oily Sludge: A Comparative Study of Biostimulation, Bioaugmentation and Combination of Methods](#), *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **25** Dec (2020).
- [8] da Silva L.J., Alves F.C., de França F.P., [A Review of the Technological Solutions for the Treatment of Oily Sludges from Petroleum Refineries](#), *Waste Management & Research*, **30**: 1016-1030 (2012).
- [9] Hu G., Li J., Huang S., Li Y., [Oil Recovery from Petroleum Sludge Through Ultrasonic Assisted Solvent Extraction](#), *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **51**: 921-929 (2016).

- [10] Fisher J.A., Scarlett M.J., Stott A.D., *Accelerated Solvent Extraction: An Evaluation for Screening of Soils for Selected US EPA Semivolatile Organic Priority Pollutants*, *Environmental Science & Technology*, **31**: 1120-1127 (1997).
- [11] Zubaidy E.A., Abouelnasr D.M., *Fuel Recovery from Waste Oily Sludge Using Solvent Extraction*, *Process Safety and Environmental Protection*, **88**: 318-326 (2010).
- [12] Taiwo E.A., Olorin J.A., *Oil Recovery from Petroleum Sludge by Solvent Extraction*, *Petroleum Science and Technology*, **27**: 836-844 (2009).
- [13] Juhasz A.L., Smith E., Waller N., Stewart R., Weber J., *Bioavailability of Residual Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Following Enhanced Natural Attenuation of Creosote-Contaminated Soil*, *Environmental Pollution*, **158**: 585-591(2010).
- [14] Sojini O.S., Wang J.Z., Sonibare O.O., Zeng E.Y., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments and Soils from Oil Exploration Areas of the Niger Delta, Nigeria*, *Journal of Hazardous Materials*, **174**: 641-647 (2010).
- [15] Cébron A., Faure P., Lorgeoux C., Ouvrard S., Leyval C., *Experimental Increase in Availability of a PAH Complex Organic Contamination from an Aged Contaminated Soil: Consequences on Biodegradation*, *Environmental Pollution*, **177**: 98-105 (2013).
- [16] Raquel S., Natalia G., Luis F.B., Carmen M., *Biodegradation of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a Wood-Degrading Consortium at Low Temperatures*, *FEMS Microbiology Ecology*, **83**: 438-449 (2013).
- [17] Yang Z.Y., Zeng E.Y., Xia H., Wang J.Z., Mai B.X., Maruya K.A., *Application of a Static Solid-Phase Microextraction Procedure Combined with Liquid-Liquid Extraction to Determine Poly(Dimethyl)Siloxane-Water Partition Coefficients for Selected Polychlorinated Biphenyls*, *Journal of Chromatography A*, **1116**: 240-247(2006).
- [18] Dong C.D., Chen C.F., Chen C.W., *Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Industrial Harbor Sediments by GC-MS*, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **9**: 2175-2188 (2012).
- [19] Obini U., Okafor C.O., Afiukwa J.N., *Determination of Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Contaminated with Spent Motor Engine Oil in Abakaliki Auto-Mechanic Village*, *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, **17**:169-175 (2013).
- [20] Hamidi Y., Ataei S.A., Sarrafi A., *A Simple, Fast and Low-Cost Method for the Efficient Separation of Hydrocarbons from Oily Sludge*, *Journal of Hazardous Materials*, **5**:125328 (2021).
- [21] De Castro M.L., Priego-Capote F., *Soxhlet Extraction: Past and Present Panacea*, *Journal of Chromatography A*, **1217**: 2383-2389 (2010).
- [22] U.S. Environmental Protection Agency (1996) *EPA 3540C*. Soxhlet Extraction. URL: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3540c.pdf>.

- [23] Jin Y., Zheng X., Chu X., Chi Y., Yan J., Cen K., [Oil Recovery from oil Sludge Through Combined Ultrasound and Thermochemical Cleaning Treatment](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**: 9213-9217 (2012).
- [24] Schantz M.M., Nichols J.J., Wise S.A., [Evaluation of Pressurized Fluid Extraction for the Extraction of Environmental Matrix Reference Materials](#), *Analytical Chemistry*, **69**: 4210-4219 (1997).
- [25] Hartonen K., Bøwadt S., Dybdahl H.P., Nylund K., Sparring S., Lund H., Oreld F., [Nordic Laboratory Inter Comparison of Supercritical Fluid Extraction for the Determination of Total Petroleum Hydrocarbon, Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil](#), *Journal of Chromatography A*, **958**: 239-248 (2002).
- [26] Flotron V., Houessou J., Bosio A., Delteil C., Bermond A., Camel V., [Rapid Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sewage Sludges Using Microwave-Assisted Solvent Extraction: Comparison with Other Extraction Methods](#), *Journal of Chromatography A*, **999**: 175-184 (2003).
- [27] Schwab A.P., Su J., Wetzel S., Pekarek S., Banks M.K., [Extraction of Petroleum Hydrocarbons from Soil by Mechanical Shaking](#), *Environmental Science & Technology*, **33**: 1940-1945 (1999).
- [28] Saari E.b, Perämäki P., Jalonon J., [A Comparative Study of Solvent Extraction of Total Petroleum Hydrocarbons in Soil](#), *Microchimica Acta*, **158**: 261-268 (2007).
- [29] ASTM D1796 [Standard Test Method for Water and Sediments in Fuel Oils by the Centrifuge Method \(Laboratory Procedure\)](#), www.astm.org (2016).
- [30] ASTM D86 [Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure](#), www.astm.org (2017).
- [31] ASTM D1298-12b [Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method](#), www.astm.org (2017).
- [32] ASTM D1500-12 [Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products \(ASTM Color Scale\)](#), ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org (2017).
- [33] ASTM D93-12: [Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester](#), www.astm.org (2012).
- [34] ASTM D156-15 [Standard Test Method for Saybolt Color of Petroleum Products \(Saybolt Chromometer Method\)](#), www.astm.org.
- [35] Richter B.E., [Extraction of Hydrocarbon Contamination from Soils Using Accelerated Solvent Extraction](#), *Journal of Chromatography A*, **874**: 217-224 (2000).