

## بررسی آزمایشگاهی تصفیه لجن نفتی با روش اکسیداسیون کاتالیزوری آب فوق بحرانی

مهدی متین نژاد\*، احمد حلاجی ثانی

دانشکده فنی کاسپین، دانشکده گان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

### چکیده

لجن‌های نفتی مهمترین پسماند صنعت نفت است که به دلیل وجود هیدروکربن‌های نفتی، آب، مواد جامد و فلزات سنگین، به عنوان یک ماده آلی پیچیده شناخته می‌شود که جزو پسماندهای ویژه و خطرناک محسوب می‌شود. فناوری‌های بازیابی لجن نفتی شامل سانتریفیوژ، استفاده از مواد فعال سطحی، روش الکتریکی، پیرولیز، فراصوت، استفاده از سیالات فوق بحرانی و ... می‌باشد. لجن نفتی در راکتور اکسیداسیون هیدروترمال به همراه کاتالیزور هیدروکسید پتاسیم و آب دیونیزه، قرار گرفت تا فرآیند اکسیداسیون در محیط آب فوق بحرانی صورت پذیرد. سه فاکتور، دما با محدوده  $320^{\circ}\text{C}$  تا  $380^{\circ}\text{C}$ ، زمان واکنش با محدوده ۳۰ الی ۶۰۰ ثانیه و نسبت وزنی کاتالیزور به لجن صفر الی ۰/۰۵ به عنوان متغیرهای واکنش و COD آب باقی‌مانده از اکسیداسیون، به عنوان پاسخ آزمون در نظر گرفته شد. تجزیه و تحلیل واریانس نتایج خروجی از روش سطح پاسخ انجام گردیده است. با توجه به نتایج، بازده حذف COD در محدوده ۷۰/۳ الی ۹۲/۲ درصد می‌باشد.

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۷ مرداد ۱۴۰۲

دریافت پس از اصلاح: ۲۳ آذر ۱۴۰۲

پذیرش نهایی: ۳ دی ۱۴۰۲

کلمات کلیدی:

لجن نفتی

اکسیداسیون

آب فوق بحرانی

\* عهده دار مکاتبات

Matinnejad@ut.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

## ۱- مقدمه

اهمیت نفت و گاز بر جامعه مدرن و امروزی به خوبی شناخته شده است. نفت منبع مهم انرژی در دنیا به شمار می‌آید و هنوز هم هیچ منبع انرژی مناسب، در دسترس و قابل اطمینانی جایگزین آن نشده است [۱]. اقتصاد کشورهای زیادی به نفت و مشتقات آن وابسته است. در کشور ما به لحاظ وجود منابع نفتی، استخراج، بهره‌برداری و پالایش نفت رشد چشمگیری داشته و سبب ایجاد صنایع آلاینده شیمیایی نظیر پتروشیمی، نفت، گاز و پالایشگاه‌ها در کنار منابع حساس زیستی و جوامع بشری و انسانی شده است.

این توسعه علاوه بر داشتن منافع اقتصادی و اجتماعی، دارای پیامدهای زیست محیطی مخربی است و آلودگی نفت یک پیامد اجتناب‌ناپذیر تکنولوژی نفت است [۲]. آلودگی محیط زیست که بی‌توجهی به آن می‌تواند حیات بشر و بقای او را مورد تهدید و خطر جدی قرار دهد از منابع گوناگون ناشی می‌شود. با پیشرفت تمدن بشری، توسعه فناوری و ازدیاد جمعیت، دنیا با مشکل آلودگی آب، هوا و زمین روبه‌رو شده است که زندگی ساکنان کره زمین را تهدید می‌کند. یکی از عمده‌ترین فرآیندهای صنعتی، فرآیندهای مرتبط با فرآوری نفت است، به این دلیل که بخش عظیمی از انرژی مصرفی صنایع جهان و محصولات و ترکیبات شیمیایی از منابع نفتی تامین می‌شود [۳]. با تمام تلاشی که برای جایگزینی انرژی دیگر همچون انرژی خورشیدی و هسته‌ای به جای انرژی فسیلی شده است، همچنان نفت در ردیف نخست تامین انرژی قرار دارد. اما نفت خام، مشکلاتی نیز دارد که پسماندهای نفتی یکی از مهمترین آنان است. نفت با وجود تمام مزایا، دارای پتانسیل بالایی برای آسیب به محیط زیست است و می‌تواند مولفه‌های زیستی آب، هوا و خاک و به طور کلی تمام جانداران و حیات را تحت تاثیر قرار دهد.

### ۱-۱- نفت خام

نفت ترکیبی از گاز طبیعی و نفت خام است و ترکیب آن، با توجه به سن و تاریخچه تغییر می‌کند. به طور نسبی، نفت خام ترکیبی (وزنی) از کربن ۸۷٪ - ۸۳٪، هیدروژن ۱۴٪ - ۱۱٪، نیتروژن ۰/۰۸٪ - ۰/۰۴٪، گوگرد ۵/۵٪ - ۰/۱۱٪، اکسیژن ۰/۴٪ - ۰/۱٪ و در کنار آن مقادیر ناچیزی (کمتر از ۱ درصد) از فسفر و فلزات سنگین از جمله نیکل و وانادیم می‌باشد [۴].

اگرچه ترکیب نفت خام نسبتاً ساده است اما تعداد ترکیبات هیدروکربنی که در نفت خام موجود می‌باشد، بسیار زیاد است. نفت خام حاوی هزاران نوع هیدروکربن است که مهمترین آنها هیدروکربن‌های اشباع، هیدروکربن‌های آروماتیک، آروماتیک‌های چند حلقه‌ای، رزین‌ها و آسفالتین‌ها است [۶ و ۵]. مقدار قابل ملاحظه‌ای لجن نفتی در صنعت نفت طی اکتشاف نفت خام، تولید، حمل‌ونقل، ذخیره‌سازی و فرآیندهای فرآوری تولید می‌شود [۷].

### ۱-۲- لجن نفتی

لجن نفتی امولسیون پیچیده‌ای از هیدروکربن‌های نفتی گوناگون، آب، فلزات سنگین و ذرات جامد می‌باشد و به دلیل ماهیت خطرناک و تولید مقدار زیاد از آن در سراسر جهان، تصفیه موثر لجن‌های نفتی توجه بسیاری را به خود جلب نموده است [۸].

این ضایعات جامد به صورت امولسیون پایدار بوده و در بسیاری از کشورها جزو پسماندهای خطرناک محسوب می‌شود، لذا نیاز به فناوری‌های موثر جهت پاکسازی و تصفیه و دفع آنها است [۹]. لجن نفتی عمدتاً ناشی از ته مانده‌های نفتی، پساب‌ها و ضایعات مراحل مختلف جداسازی است و به علت تنوع زیاد در کیفیت نفت خام و تفاوت در فرآیندهای جداسازی نفت از آب، دارای ترکیبات متنوع و پیچیده‌ای هستند که در صنایع نفت به مقدار فراوان تولید می‌شود [۱۰]. به طور کلی منابع لجن نفتی در عملیات‌های بالادستی شامل باقی مانده‌های گل حفاری، نفت دامنه در چاه‌های نفت و رسوبات کف مخازن نفت خام و در صنایع پایین‌دستی شامل باقی‌مانده‌های سیستم جداسازی نفت و آب، رسوبات کف مخازن ذخیره خوراک و فرآورده‌ها و لجن‌های حاصل از لایروبی آنها، لجن‌های حاصل از واحدهای شناورسازی و لخته‌سازی و لجن‌های ناشی از عملیات تصفیه فاضلاب صنعتی است [۱۱].

لجن نفتی عمدتاً حاوی هیدروکربن‌های نفتی آلکان‌ها، پارافین‌ها، آروماتیک‌ها، آسفالتین‌ها و رزین‌ها می‌باشد [۱۳]. لجن نفتی شامل ترکیبی از ۵۲-۴۰ درصد آلکان، ۳۱-۲۸ درصد آروماتیک، ۱۰-۸ درصد آسفالتین و ۲۲/۴-۷ درصد رزین می‌باشد [۱۲].

مقدار تولید لجن در طی فرآیندهای پالایش نفت به عوامل مختلفی از جمله خواص نفت خام به عنوان مثال چگالی و گرانیوی، روش ذخیره‌سازی نفت، فرآیند پالایش

بر روی فناوری‌هایی برای بازیافت، بازیابی و تصفیه لجن نفتی معطوف شده است. دی‌امولسیفای کردن و سایر فرآیندهای جداسازی نفت-آب و جامد-مایع می‌تواند آب، هیدروکربن-های نفتی و ذرات جامد در لجن را جدا کند، که شرایط مناسبی را برای بازیابی هیدروکربن‌های نفتی از لجن نفتی فراهم می‌سازد [۱۸].

فناوری‌های بازیابی و بازیافت لجن شامل استخراج با حلال، سانتریفیوژ مکانیکی، استفاده از مواد فعال سطحی، انجماد-ذوب، روش الکتریکی، پیرولیز، فراصوت، شناورسازی، استفاده از سیالات فوق بحرانی و فرایندهای ترکیبی و نوظهور می‌باشد.

### ۱-۳- استفاده از سیالات فوق بحرانی

در اوایل دهه ۷۰ میلادی، قیمت انرژی افزایش یافت که مشکل بزرگی برای کشورهای صنعتی بود. در نتیجه بیشتر مراکز تحقیقاتی و دانشگاهی به جایگزینی فرآیندهای با مصرف انرژی کمتر توجه کردند. استفاده از سیالات فوق بحرانی برای جداسازی مخلوط‌ها یکی از این فرآیندها بود [۱۹].

سیالات در حالت فوق بحرانی، خواصی را از خود نشان می‌دهند که می‌توان آنها را از جهاتی گاز و از جهاتی مایع به حساب آورد. یک سیال فوق بحرانی از نظر خواص فیزیکی مانند چگالی مشابه مایعات و از حیث خواص انتقالی مانند نفوذپذیری، گرانی و کشش سطحی شبیه گازها رفتار می‌کند [۲۰ و ۱۹]. این حالات از سیالات به دلیل نفوذپذیری بالایی که دارد می‌تواند اکثر مواد را به هر مقدار که باشد در هر شرایط فشاری و دمایی خاص، در ناحیه فوق بحرانی در خود حل نموده و به دلیل فراریت بسیار بالای خود به راحتی از ماده استخراج شده، قابل جداسازی است. علاوه بر این با تغییر مناسب فشار و دما می‌توان قدرت حلالیت آنرا در دامنه وسیعی تغییر داد. بنابراین مجموعه خصوصیات یاد شده پتانسیل مناسبی را جهت بکارگیری این سیال در فرآیندهای جداسازی ایجاد نموده است. لذا با توجه به خصوصیات ویژه سیالات فوق بحرانی از سیستم استخراج به وسیله سیال فوق بحرانی جهت استخراج و جداسازی استفاده می‌شود [۲۱]. این روش استخراج، دوستدار محیط زیست بوده و مزایایی از قبیل

پالایشگاه‌ها و از همه مهمتر ظرفیت پالایش بستگی دارد. هرچه ظرفیت پالایشی بالاتر باشد میزان تولید لجن نفتی نیز بیشتر خواهد بود [۱۳]. به ازای هر ۵۰۰ تن نفت خام فرآوری شده، یک تن پسماند لجن نفتی تولید می‌شود [۱۴ و ۱۵]. نفت خام بین ۰/۰۳ تا ۰/۰۵ درصد در مخازن از خود لجن نفتی به جای می‌گذارد [۱۶]. میزان تولید نفت خام ایران (متوسط از سال ۲۰۰۹ تا ۲۰۱۹) برابر با ۴/۲ میلیون بشکه در روز می‌باشد. اگر میزان متوسط لجن نفتی در پالایشگاه‌ها ۰/۰۴ درصد باشد، سالانه ۶۱/۳۲ میلیون بشکه لجن نفتی در ایران تولید می‌شود. با فرض اینکه ۷۰٪ لجن نفتی را هیدروکربن‌های قابل بازیافت تشکیل داده باشد و اگر حداقل ۸۵٪ از آن بازیافت شود، در حدود ۳۶/۴۹ میلیون بشکه در سال مواد نفتی بازیافت می‌شود، که با توجه به قیمت بین‌المللی نفت کوره (۱۳۶ دلار به ازای هر بشکه) حدود ۴/۶ میلیارد دلار در سال سرمایه از دست می‌رود.

علاوه بر مشکلات زیست محیطی و آلودگی آب و خاک و نازیبایی‌های ناشی از تجمع لجن‌های نفتی در محیط و ایجاد بوی نامطبوع و انتشار گازها و بخارات سمی، از آنجا که لجن‌های نفتی در مخازن ذخیره می‌شود و از ظروف عملیاتی، نمک زداها، حوضچه‌ها و خطوط لوله عبور می‌کند، مشکلات متعددی برای عملیات تصفیه خانه نفت خام به وجود می‌آورد که ایجاد خوردگی در مسیرهای عبوری و یا در مخازن، افزایش میزان ضایعات، کاهش ظرفیت ذخیره‌سازی مخازن، افزایش رسوب در جداره لوله‌ها و ظروف گوناگون و در نتیجه ایجاد خوردگی زیر رسوبی و ایجاد افت فشار در لوله‌ها و مجاری مختلف سیستم پالایش نفت خام و مختل کردن عملیات ذخیره و انتقال از آنها است. علاوه بر این، میلیون‌ها بشکه لجن نفتی بدون هیچ توجیه اقتصادی درون مخازن ذخیره موقت، گودال‌ها و حوضچه‌ها نگهداری می‌گردد. همچنین لجن نفتی در کلیه محل‌های ذخیره نفت خام مانند مخازن ذخیره، ایستگاه‌های انتقال، کشتی‌های نفت‌کش، تانکرها و پالایشگاه‌ها، تشکیل و مشکلات بسیاری را ایجاد می‌نماید.

روش‌های دفع و تصفیه سنتی لجن نفتی مانند دفن در محل دفن زباله، جامدسازی، سوزاندن و تجزیه زیستی همگی دارای دارای ایراداتی از جمله راندمان پایین، از بین بردن منابع، هزینه‌های بالا و ریسک آلودگی زیست محیطی هستند [۱۷]. بنابراین در سال‌های اخیر توجه روزافزونی به تحقیقات

بسیاری دیگر معتقدند که آب در حالت فوق بحرانی ممکن است در مراحل ابتدایی واکنش‌هایی نظیر آبکافت، آب‌زدایی و تبادل هیدروژن به عنوان واکنش‌دهنده و یا محصول و یا حتی به شکل کاتالیزور در واکنش شرکت داشته باشد. این مشارکت ممکن است به صورت تغییر در انرژی فعال‌سازی از طریق برهمکنش‌های جزء حل‌شونده - حلال باشد. همچنین آب می‌تواند بر رفتار فازی، برخوردهای جزء حل‌شونده و حلال، محدودیت‌های نفوذ، تاثیرگذار باشد [۲۶ و ۲۷].

## ۲-۱-۱- استفاده از آب فوق بحرانی در

### اکسیداسیون لجن نفتی

اکسیداسیون لجن نفتی توسط آب فوق بحرانی به سه مرحله تقسیم می‌شود:

مرحله اول: تجزیه پیوندهای دوگانه متصل شده مواد ماکرومولکولی به مولکول‌های واسطی از قبیل کتن‌ها، آلیفاتیک، آلدئید، کربوکسیلیک اسیدها

مرحله دوم: تجزیه مولکول‌های واسط به اسیدهای آلی کوچکتر

مرحله سوم: تجزیه اسیدهای آلی به آب، متان، دی-اکسید کربن و ... [۲۵].

اگر چه به کمک آب فوق بحرانی می‌توان بسیاری از ترکیبات آلی را با بازده قابل قبولی حذف نمود، ولی برخی از ترکیبات آلی بسیار پایدار بوده و تخریب کامل آنها نیازمند استفاده از دماهای بالا است. به علاوه واکنش‌های رادیکال آزاد در اکسیداسیون غیرکاتالیزوری ممکن است به تشکیل محصولات جانبی بسیار مقاومی نظیر اسیدهای کربوکسیلیک و آمونیاک بینجامد. این ترکیبات به اکسیداسیون کامل مقاوم بوده و نیاز به شرایط عملیاتی شدیدتری دارند. از اینرو استفاده از کاتالیزورهای همگن و ناهمگن برای انجام واکنش در این محیط ارائه شده است. در فرآیند کاتالیزوری در مقایسه با فرآیند غیرکاتالیزوری سرعت واکنش افزایش می‌یابد، درجه بالاتری از تبدیل قابل دستیابی بوده و زمان اقامت کم می‌شود. با کاهش دما و فشار مشکلات مربوط به خوردگی بدنه راکتور کاهش می‌یابد [۲۸].

کاتالیزورها اثرات قابل ملاحظه‌ای بر فرآیند آب فوق بحرانی دارند. از آنجایی که واکنش‌های بسیاری در آب فوق

غیر سمیت، اشتعال‌پذیر نبودن، قیمت پایین، دسترسی آسان و جداسازی آسان از نمونه مورد توجه قرار گرفته است [۲۲].

## ۲- اکسیداسیون در آب فوق بحرانی

آب فوق بحرانی دارای حلالیت بسیار بالا و هیدروژن دهنده<sup>۱</sup> نیز می‌باشد [۲۴]. زمانی که آب به نقطه بحرانی خود می‌رسد، خصوصیات آن تغییر نموده و رفتاری بسیار متفاوت نسبت به آب در دما و فشار محیط دارد. ثابت دی-الکترونیک آب فوق بحرانی در حدود حلال‌های آلی است و به عنوان یک حلال غیرقطبی عمل می‌کند، پس ترکیبات آلی غیرقطبی و گازهایی مثل اکسیژن کاملاً قابل امتزاج با آب فوق بحرانی هستند. در طول فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی ترکیبات آلی غیرقطبی با اکسند که بیشتر اکسیژن است، در یک واکنش تک فازی واکنش می‌دهد و دی‌اکسید کربن و آب تولید می‌کند [۲۳].

نبود فرآیند انتقال جرم بین فازی که باعث کاهش سرعت واکنش‌ها می‌شود، از مزایای محیط تک فازی این فرآیند است. بنابراین کربن آلی در زمان کوتاهی به اکسیدهای کربن تبدیل می‌شود. این زمان به شرایط عملیاتی موجود و ماده آلی بستگی دارد. در دماهای بالا، سرعت واکنش زیاد است. چون این دماها پایین‌تر از دماهای استفاده شده برای خاکستر کردن مواد است، هیچ گاز آلاینده‌ای نظیر اکسیدهای نیتروژن و اکسیدهای گوگرد تشکیل نمی‌شود [۲۵]. هترو اتم‌های کلر، گوگرد و فسفر به ترتیب به اسیدهای کلریدریک، سولفوریک و فسفریک تبدیل می‌شود. نیتروژن موجود در ترکیبات آلی طی فرآیند، گاز نیتروژن و مقدار کمی اکسید دی نیتروژن را تشکیل می‌دهد [۲۳].

## ۲-۱- واکنش‌های محیط آب فوق بحرانی

واکنش‌هایی مانند آبکافت، جابه‌جایی آب - گاز و بالعکس، اکسیداسیون جزئی، آب‌زدایی، گازی‌سازی و اکسیداسیون ترکیبات آلی در محیط آب فوق بحرانی رخ می‌دهند.

چگونگی مشارکت آب فوق بحرانی در این واکنش‌ها همواره یکی از موضوعات مورد بحث بوده است. برخی معتقدند که آب فوق بحرانی تنها نقش حلال را داشته و با بهبود خواص فیزیکی و انتقالی سرعت واکنش را افزایش می‌دهد، حال آنکه

<sup>1</sup> Hydrogenation

می‌شود. این مکانیزم شکستن ترکیبات آلی و آزادسازی انرژی، اساس تمام روش‌های اکسیداسیون است.

### ۲-۳-۳- ملاحظات فرآیند اکسیداسیون آب فوق

#### بحرانی

فناوری‌های آب فوق بحرانی برای بیش از سه دهه مورد مطالعه قرار گرفته است. اما تجاری‌سازی آن در مراحل اولیه است. علاوه بر دلایل فنی و تجاری، سه مانع کلیدی وجود دارد که از تبدیل شدن به مقیاس صنعتی جلوگیری می‌کند.

### ۲-۳-۱- خوردگی

فرآیند اکسیداسیون آب فوق بحرانی در یک محیط با دما و فشار بالا انجام می‌شود، که باعث افزایش خوردندگی شیمیایی و الکتروشیمیایی راکتور و سایر تجهیزات می‌شود، که بسته به نوع خوراک و مواد ساختاری تجهیزات، نرخ خوردگی می‌تواند چندین مایل در ساعت برسد. بیشترین خوردگی در مناطقی ظاهر می‌شود که مواد واکنش دهنده و محصولات در وضعیت زیر نقطه بحرانی قرار دارند که می‌توان به قسمت‌های ابتدایی و انتهایی راکتور، اجزاء و لوله‌های مورد استفاده برای پیش گرم کردن و سرمایش و ... اشاره نمود. خوردگی به طور قابل توجهی به متغیرهای دما، فشار، چگالی، محتوای اکسیژن، زمان واکنش، وضعیت جریان، جنس راکتور و تجهیزات بستگی دارد. خوردگی فرآیند اکسیداسیون آب فوق بحرانی می‌تواند سبب توقف‌های پرهزینه و کاهش شدید عمر راکتور گردد.

### ۲-۳-۲- رسوب‌زایی و انسداد

رسوبات ایجاد شده در فرآیند به دو دلیل ایجاد می‌گردد. اول وجود نمک‌های معدنی در خوراک که با کاهش چگالی و ثابت دی‌الکتریک آب فوق بحرانی رسوب می‌نماید و دوم رسوبات ترکیبات قلیایی استفاده شده به منظور کاهش اثر خوردگی اسیدهای معدنی تولید شده در اثر فرآیند اکسیداسیون. این رسوبات سطح داخلی راکتور را پوشش داده و از انتقال حرارت موثر جلوگیری نموده و راکتور، مبدل‌های حرارتی و سایر تجهیزات را مسدود می‌نماید و حتی باعث انفجار می‌گردد. رسوبات طولانی مدت باعث افزایش نرخ خوردگی راکتور و سایر تجهیزات می‌گردد.

بحرانی رخ می‌دهند، کاتالیزورهای این فرآیند می‌تواند از تنوع بیشتر و عملکردهای متفاوتی برخوردار باشند.

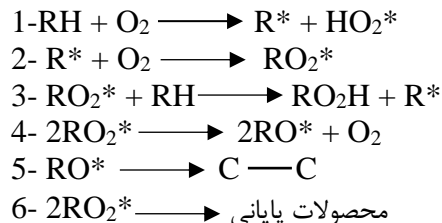
کاتالیزورهای مورد استفاده به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم می‌شود [۲۹]. کاتالیزورهای همگن و ناهمگنی که در دو ده اخیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارتند از:

- کاتالیزورهای همگن شامل هیدروکسید فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، کربنات‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، سولفات‌های فلزی و اورگانومتالیک‌ها<sup>۲</sup>
- کاتالیزورهای ناهمگن شامل کاتالیزورهای کربنی، فلزی، اکسید فلزی و فلز روی پایه [۳۰].

### ۲-۳-۲- مکانیزم اکسیداسیون آب فوق بحرانی

مکانیزم زیر شامل یک مجموعه پیچیده از رادیکال‌های آزاد است که در آن ترکیب آلی اکسید شده و از طریق کربن، پروکسی و اکسی رادیکال‌ها تخریب می‌شود [۳۰]. این مکانیزم به عنوان یک مکانیزم قابل قبول در غیاب اجزای یونی فعال ارائه شده است.

هر واکنش آغازی (۱) که تشکیل یک زوج رادیکال می‌دهد با واکنش خاتمه دهنده (۶) که یک زوج رادیکال را از بین می‌برد، متناسب است:



رادیکال آلی R می‌تواند به راحتی با اکسیژن واکنش داده و یک پروکسی رادیکال (واکنش ۱) تولید کند که سپس هیدروژن را از ترکیب آلی گرفته و یک هیدروپروکسید (ROOH) و یک رادیکال آلی دیگر تولید نماید. هیدرو پروکسیدهای آلی تولید شده نسبتاً ناپایدار بوده و تجزیه چنین واسطه‌هایی منجر به تشکیل واسطه‌های بعدی با تعداد اتم کربن کمتر می‌گردد، تا نهایتاً اسید استیک و اسید فرمیک تشکیل شوند و این اسیدها نیز نهایتاً به دی‌اکسید کربن تبدیل خواهند شد [۳۱].

طی این واکنش‌های اکسیداسیون، پیوندها شکسته شده و پیوندهای جدید تشکیل می‌شود و مقداری انرژی آزاد

<sup>2</sup> Organometallic

### ۲-۳-۳- مصرف انرژی و هزینه‌های عملیاتی بالا

با توجه به شرایط عملیاتی شدید (فشار و دمای بالا) استفاده از مواد خاص و اغلب گران برای مقاومت در برابر این شرایط نیاز به سرمایه‌گذاری بالا دارد. همچنین جهت ایجاد شرایط دمایی و فشاری خاص نیاز به مصرف انرژی بالا می‌باشد [۳۲].

با توجه به ملاحظات فرآیند اکسیداسیون آب فوق بحرانی شاید به نظر برسد که این فرآیند توجیه اقتصادی ندارد اما استفاده از فناوری اکسیداسیون آب فوق بحرانی به دلیل سرعت بالای تخریب انواع هیدروکربن‌ها و مواد آلی موجود در لجن‌های نفتی، پوشش دادن طیف وسیعی از مواد قابل تخریب و عدم تولید مواد سمی و آلوده کننده و عدم نیاز به فرآیند تصفیه و بازیافت ثانویه دلایل قابل اتکایی برای استفاده از این فناوری می‌باشد. برای رفع مشکلات فرآیندهای آب فوق بحرانی رعایت نکاتی از قبیل بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی، ساخت سیستم‌های مقرون به صرفه با حذف مبدل‌های حرارتی خارجی، ساخت راکتورها با مواد اصلاح شده و اقتصادی، روزرسانی و توسعه طراحی راکتور و بهبود فرآیند از طریق استفاده مناسب از سوخت کمکی و ادغام چرخه‌های انرژی، استفاده از انرژی تولید شده در فرآیند (تکنولوژی پینچ) و کاهش زمان اقامت، توجیه اقتصادی فرآیند اکسیداسیون آب فوق بحرانی امکان پذیر می‌گردد.

### ۳- روش تحقیق

در موضوع تحقیق آزمایشگاهی تصفیه لجن نفتی با روش اکسیداسیون کاتالیزوری آب فوق بحرانی، به منظور پی بردن به چگونگی اثر تبدیل کاتالیزوری آب فوق بحرانی، متغیرهای دما، زمان و نسبت وزنی کاتالیزور به نمونه به عنوان متغیر مستقل و میزان COD ماده خروجی از راکتور به عنوان متغیر وابسته و اثرات متغیرهای مستقل و متغیر وابسته بر یکدیگر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### ۳-۱- مواد و تجهیزات

مواد مورد استفاده شامل لجن نفتی پالایشگاه نفت بهران، آب دیونیزه، هیدروکسید پتاسیم به عنوان کاتالیزور، هگزان، اتانول و آب مقطر می‌باشد. تجهیزات مورد استفاده شامل راکتور اکسیداسیون آب فوق بحرانی، ژاکت حرارتی به همراه کوپل، کنترل کننده دما و زمان سنج است. لجن نفتی در راکتور اکسیداسیون هیدروترمالی به همراه کاتالیزور مورد نظر و آب دیونیزه، قرار گرفته تا فرآیند

اکسیداسیون صورت پذیرد. راکتور قابلیت تحمل شرایط دما و فشار بحرانی آب را دارد. بر اساس مطالعات انجام شده، سه عامل دما، زمان واکنش و نسبت وزنی کاتالیزور به لجن نفتی به عنوان متغیرهای واکنش انتخاب شدند. محدوده پارامتر دمای واکنش با توجه به آنالیز وزن سنجی حرارتی و آنالیز سارا که روی نمونه اولیه صورت پذیرفته است، تعیین گردیده است. طبق آزمون وزن سنجی حرارتی تقریباً ۷۵ تا ۸۰ درصد نمونه اولیه تا دمای  $350^{\circ}\text{C}$  تجزیه گردیده است و طبق آزمون سارا میزان هیدروکربن‌های مقاوم به دما بالا کمتر از ۷٪ می‌باشد.

محدوده پارامتر زمان با بررسی منابع مختلفی که از تکنولوژی اکسیداسیون آب فوق بحرانی استفاده نموده‌اند، تعیین گردید. به منظور صحت سنجی تعیین محدوده زمان انجام واکنش چندین آزمایش در بازه بیشتر از بازه در نظر گرفته شده صورت پذیرفت و مشاهده گردید که واکنش به سمت تشکیل کک پیشرفت می‌نماید.

استفاده از کاتالیزور هیدروکسید پتاسیم به علت جلوگیری از خوردگی بدنه راکتور و بازدهی بالا این کاتالیزور در تجزیه هیدروکربن‌ها انتخاب گردیده است.

محدوده پارامترهای انجام واکنش و واحد هر کدام در جدول ۱ آمده است:

جدول (۱) متغیرهای واکنش و محدوده

پارامتر	واحد	(+۱) پایین	(۰) مرکز	(+۱) بالا
دما	سانتیگراد	۳۲۰	۳۵۰	۳۸۰
زمان	ثانیه	۳۰	۳۱۵	۶۰۰
خوراک/کاتالیست	گرم/گرم	۰	۰/۰۲۵	۰/۰۵

مقدار ۳۰ میلی‌لیتر از نمونه لجن نفتی برداشته و در راکتور ریخته می‌شود. چون لجن نفتی در دمای محیط ویسکوز است، ابتدا پیش‌گرم شده تا گرانیوی آن کاهش یافته و سپس به داخل راکتور انتقال داده می‌شود. سپس ۳۰ میلی-لیتر آب دیونیزه به راکتور اضافه می‌گردد. پس از بستن سوپاپ‌های راکتور، راکتور را در داخل یک ژاکت حرارتی قرار داده و کار شروع می‌شود. دمای ژاکت حرارتی بالا رفته تا به دمای مورد انتظار  $380-350-320^{\circ}\text{C}$  برسد. پس از پایدار شدن دمای راکتور، زمان اندازه‌گیری شده و در بازه‌های ۶۰۰ - ۳۱۵ - ۳۰ ثانیه، اکسیداسیون آب فوق بحرانی در راکتور انجام می‌گردد. در آزمایشاتی که نیاز به اضافه کردن کاتالیزور

دارد، هیدروکسید پتاسیم به عنوان کاتالیزور به مقدار ۳ - ۱/۵ - ۰ گرم، به راکتور اضافه می‌شود. پس از انجام آزمایش، راکتور از ژاکت حرارتی خارج می‌شود. پس از خنک شدن راکتور، محتوی آن به عنوان محصول اکسایش فوق بحرانی آب در ظرف ریخته شده و جهت انجام تست COD به آزمایشگاه ارسال می‌گردد.

### ۲-۳-۲- آنالیز

آنالیزهای انجام شده روی لجن نفتی به شرح زیر است:

### ۱-۲-۳- آنالیز عنصری

آنالیز CHNS جهت تعیین درصد کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد صورت می‌پذیرد و نتایج آن به شرح جدول ۲ می‌باشد:

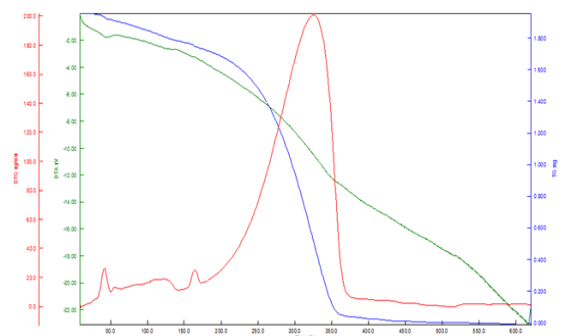
جدول (۲) آنالیز عنصری

آنالیز عنصری (درصد)				
نیتروژن	گوگرد	اکسیژن	هیدروژن	کربن
۰	۰/۷	۵/۶۶	۱۲/۷۳	۸۰/۹۱

معمولاً بین کربن و هیدروژن در مولکول‌های سنگین هیدروکربنی نسبت ۶ به ۱ برقرار است. لذا درصد کربن و هیدروژن نمونه طبیعی می‌باشد و در نتیجه نسبت کربن به هیدروژن نرمال است و نشان‌دهنده وجود هیدروکربن‌های متعارف در لجن نفتی می‌باشد.

### ۲-۲-۳- آنالیز وزن سنجی حرارتی

مقدار کمی از نمونه در دستگاه قرار می‌گیرد و دما به تدریج با سرعت مشخصی افزایش می‌یابد. نمونه در محیط عاری از اکسیژن دچار تجزیه حرارتی می‌شود و تغییرات جرم نمونه بر حسب دما رسم می‌شود (شکل ۳).



شکل ۲- نمودار وزن سنجی حرارتی

با توجه به شکل ۳:

الف) رطوبت که در دمای کمتر از  $150^{\circ}\text{C}$  تجزیه می‌شود در حدود ۱۰ درصد جرم را لجن نفتی را تشکیل داده است.

ب) بیشترین مقدار تجزیه در محدوده دمایی  $350^{\circ}\text{C}$  - ۲۵۰ انجام می‌شود و در این محدوده دما ۷۵ درصد جرمی مخلوط تجزیه حرارتی می‌شود. پس قسمت عمده جرم ماده اولیه از مواد با جرم مولکولی یا ساختار شیمیایی یکسان تشکیل شده است.

پ) با افزایش دما تا  $600^{\circ}\text{C}$  تقریباً چیزی از مخلوط باقی نمی‌ماند و این نشان دهنده این است خوراک حاوی مواد معدنی یا ترکیبات تجزیه ناپذیر بسیار ناچیز است. همچنین با توجه به نمودار، ۳ عملیات تجزیه صورت پذیرفته است که دوتای آنها کم و دیگری بزرگ است چون شکل به صورت تپه است نشان دهنده گرمازا بودن واکنش تجزیه است که با توجه به ماهیت نفتی و هیدروکربنی لجن نفتی نتیجه‌ای منطقی و مطابق انتظار است.

### ۳-۲-۳- آنالیز SARA

مواد هیدروکربنی را می‌توان به چهار جزء مواد اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین تقسیم نمود. این جزء به جزء کردن و تعیین درصد برش اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین توسط آنالیز SARA با توجه به استاندارد IP-۱۴۳ و ۱۷-۱۰-۵۶۰-ASTM توسط دستگاه ایتروسکن انجام می‌پذیرد. این آنالیز به شرح جدول ۳ می‌باشد:

جدول (۳) آنالیز SARA

آنالیز تعیین درصد برش اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین			
درصد آسفالتین	درصد رزین	درصد آروماتیک	درصد اشباع
۰/۱	۶/۸۶	۱۸/۵۲	۷۴/۵۲

#### ۴- نتایج و بحث

دما، زمان اقامت در راکتور، نسبت جرمی کاتالیزور به خوراک ورودی و دما به توان ۲ در میزان COD خروجی مهمتر و برجسته تر است.

نتایج COD خروجی به شرح جدول ۴ می باشد:

جدول (۴) نتایج اکسیداسیون

جدول (۵) آنالیز واریانس

پاسخ COD [ppm]	فاکتور ۳- خوراک/کاتالیست [gr/gr]	فاکتور ۲- زمان [Sec]	فاکتور ۱- دما [°C]	Run	Std
۹۲۹۶	۰/۰۲۵	۳۰	۳۵۰	۱	۱۱
۷۱۸۱	۰/۰۲۵	۳۱۵	۳۵۰	۲	۱۶
۱۱۴۲۸	۰/۰۵	۳۰	۳۲۰	۳	۵
۱۲۵۵۵	۰	۳۰	۳۲۰	۴	۱
۸۸۵۸	۰	۶۰۰	۳۲۰	۵	۳
۸۰۹۵	۰/۰۵	۶۰۰	۳۲۰	۶	۷
۷۳۰۰	۰/۰۲۵	۳۱۵	۳۵۰	۷	۱۸
۵۰۵۵	۰/۰۲۵	۶۰۰	۳۵۰	۸	۱۲
۷۰۵۱	۰/۰۲۵	۳۱۵	۳۵۰	۹	۱۵
۸۱۱۱	۰	۳۰	۳۸۰	۱۰	۲
۷۲۱۵	۰/۰۲۵	۳۱۵	۳۵۰	۱۱	۱۹
۷۱۶۲	۰/۰۲۵	۳۱۵	۳۵۰	۱۲	۱۷
۵۵۰۰	۰	۶۰۰	۳۸۰	۱۳	۴
۵۹۵۰	۰/۰۲۵	۳۱۵	۳۸۰	۱۴	۱۰
۷۶۰۲	۰	۳۱۵	۳۵۰	۱۵	۱۳
۷۱۴۱	۰/۰۲۵	۳۱۵	۳۵۰	۱۶	۲۰
۳۳۰۵	۰/۰۵	۶۰۰	۳۸۰	۱۷	۸
۶۲۱۹	۰/۰۵	۳۱۵	۳۵۰	۱۸	۱۴
۷۶۰۱	۰/۰۵	۳۰	۳۸۰	۱۹	۶
۹۸۶۱	۰/۰۲۵	۳۱۵	۳۲۰	۲۰	۹

منبع	P Value	F value	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات
مدل	<۰/۰۰۰۱	۹۷/۳۳	۹/۲۶۷E+۰۶	۹	۸/۳۴۰E+۰۷
دما-A	<۰/۰۰۰۱	۴۳۴/۱۰	۴/۱۳۳E+۰۷	۱	۴/۱۳۳E+۰۷
زمان-B	<۰/۰۰۰۱	۳۴۷/۰۶	۳/۳۰۴E+۰۷	۱	۳/۳۰۴E+۰۷
C- Feed/Catalyst	۰/۰۰۰۱	۳۷/۵۳	۳/۵۷۴E+۰۶	۱	۳/۵۷۴E+۰۶
AB	۰/۸۹۰۷	۰/۰۱۹۹	۱۸۹۱/۱۳	۱	۱۸۹۱/۱۳
AC	۰/۳۷۲۴	۰/۸۷۲۱	۸۳۰۲۸/۱۳	۱	۸۳۰۲۸/۱۳
BC	۰/۱۶۱۱	۲/۲۹	۲/۱۸۱E+۰۵	۱	۲/۱۸۱E+۰۵
A <sup>2</sup>	۰/۰۰۰۶	۲۴/۸۲	۲/۳۶۳E+۰۶	۱	۲/۳۶۳E+۰۶
B <sup>2</sup>	۰/۳۱۴۸	۱/۱۲	۱/۰۶۶E+۰۵	۱	۱/۰۶۶E+۰۵
C <sup>2</sup>	۰/۷۲۲۰	۰/۱۳۳۹	۱۲۷۵۰/۰۲	۱	۱۲۷۵۰/۰۲
باقی مانده			۹۵۲۰۹/۷۸	۱۰	۹/۵۲۱E+۰۵
Lack of Fit	۰/۰۰۱۳	۲۷/۰۳	۱/۸۳۶E+۰۵	۵	۹/۱۸۱E+۰۵
Pure Error			۶۷۹۲/۴۰	۵	۳۳۹۶۲

با توجه به نتایج و اثر دما و زمان به صورت جداگانه بر میزان COD انتظار می رفت که این دو پارامتر اثر متقابل نیز داشته باشند، اما به علت خاصیت کک سازی و ترکیب هیدروکربن ها در دمای بالا و یا در بازه زمانی بیشتر این دو فاکتور اثر متقابل ندارند. اگر پارامترهای دما، زمان و نسبت جرمی کاتالیزور به خوراک A، B و C در نظر گرفته شود مقدار پاسخ طبق رابطه زیر پیش بینی می شود:

$$Y = 1.5858 \times 10^5 - 785.8666A - 7.9555B + 36377.2026C + 0.001798A \times B -$$

تجزیه و تحلیل واریانس نتایج خروجی با استفاده از نرم افزار دیزاین اکسپرت<sup>۳</sup> از روش سطح پاسخ انجام گردیده است. متدولوژی سطح پاسخ، یک مجموعه از تکنیک های آماری و ریاضیات کاربردی برای ساخت مدل های تجربی است. هدف در این گونه طرح ها بهینه سازی پاسخ (متغیر خروجی) است که متاثر از چندین متغیر مستقل (متغیرهای ورودی) می باشد.

در فاکتورهایی که مقدار P value آنها از ۰/۰۰۰۱ کمتر باشد اثر پارامتر بر آزمایش Significant و قابل توجه می باشد. مطابق جدول ۵ مشخص می شود، اثر پارامترهای

<sup>3</sup> Design Expert



$$135.8333A \times C - 23.1754B \times C + 1.0299A^2 + 0.002424B^2 - 1.0895 \times 10^5 C^2$$

### ۵-۱- تاثیر فاکتورهای آزمایش

با توجه به جداول و نمودارهای نشان داده شده پاسخ آزمایش به سه پارامتر دما، زمان اقامت در راکتور، نسبت جرمی کاتالیزور به خوراک ورودی و برهمکنش متقابل فاکتورها بستگی دارد. چگونگی اثر این پارامترها به شرح زیر است:

#### ۵-۱-۱- اثر دما

با افزایش دما سرعت واکنش به دلیل تغییرات ثابت سرعت واکنش افزایش می‌یابد. با افزایش دما انرژی لازم برای تخریب زنجیره‌های هیدروکربنی فراهم می‌شود. این شکست باعث ایجاد رادیکال‌ها می‌شود. این رادیکال‌ها به علت دمای بالا، دارای حرکت و جنبش بسیار بالایی هستند و جنبه‌ها و جوش آنها سبب بالا رفتن احتمال برخورد آنها با یکدیگر رادیکال‌ها و زنجیره‌ها می‌شود. نتایج هم این موضوع را تایید می‌کند. کاهش COD با افزایش دما مشاهده می‌شود.

دما اثر مهمی بر بازده گازی‌سازی دارد و سرعت واکنش در دمای بالاتر بیشتر است. دمای بالا برای انجام واکنش‌های رادیکال آزاد بهتر بوده ولی واکنش‌های یونی را محدود می‌کند که برای تولید گاز مطلوب بوده و لذا بازده گازی‌سازی در دمای بالا بیشتر می‌شود.

از طرفی افزایش دما احتمال تجمع دوباره درشت مولکول‌ها و تشکیل کک را می‌دهد و از طرف دیگر افزایش دما با افزایش فشار آب اشباع همراه است و به دلیل اینکه فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی در فشار بالا انجام می‌شود و افزایش بیش از پیش فشار باعث افزایش خطرات و هزینه‌های ایمنی راکتورهای فوق بحرانی می‌شود، در نتیجه نمی‌توان بدون در نظر گرفتن تمام شرایط فرآیندی، ایمنی و اقتصادی دمای فرآیند را بالا برد، اما می‌توان گفت دمای بهینه فرآیند، دمایی بالاتر از شرایط بحرانی است اما نه آنقدر زیاد که سبب تشکیل کک گردد.

#### ۵-۱-۲- اثر زمان اقامت در راکتور

با افزایش زمان تمام واکنش‌ها، مواد اولیه بیشتری به محصولات تبدیل می‌شود. افزایش زمان اقامت در راکتور باعث تبدیل شدن بیشتر آسفالتن و زنجیره‌های هیدروکربنی به

گازهای دی‌اکسید کربن، بخار آب و متان می‌شود که به این دلیل است که مواد اولیه واکنش زمان بیشتری را برای برخورد موثر و کارا بین مولکولی و تبدیل به محصولات در اختیار دارند. البته زمان نیز پارامتر محبوبي برای افزایش بازده فرآیند نمی‌تواند باشد، زیرا افزایش زمان گرچه سبب تبدیل بیشتر آسفالتن می‌شود، اما باعث تولید کک بیشتر نیز می‌شود. از طرف دیگر افزایش زمان ماند باعث افزایش سایز راکتور و افزایش هزینه‌های فرآیند و کم شدن سرعت تولید می‌گردد.

#### ۵-۱-۳- اثر کاتالیزور

استفاده از کاتالیزور هیدروکسید پتاسیم و به طور کلی هیدروکسید فلزات قلیایی اثر بازدارنده‌ای در تشکیل کک و دوده در طول فرآیند اکسیداسیون آب فوق بحرانی دارد و این امر به این دلیل است که یون‌های  $OH^-$  مسیر گازی شدن و سرعت واکنش رفرمینگ بخاری را افزایش و احتمال از دست دادن آب را کاهش می‌دهد بنابراین از تبدیل به کک شدن جلوگیری می‌کند. استفاده از هیدروکسید پتاسیم مصرف منواکسید کربن را در طی واکنش جابه‌جایی آب - گاز از طریق واکنش با دی‌اکسید کربن تولید شده، تسریع می‌کند و در نتیجه تولید هیدروژن را تسهیل می‌کند.

استفاده از هیدروکسید پتاسیم تجزیه مواد هیدروکربنی را شتاب دهد و به واسطه تولید یون  $OH^-$  اسیدهای تولید شده در طول واکنش اکسیداسیون را خنثی نموده و از این طریق می‌تواند ساختارهای آروماتیک موجود را تجزیه نموده و سرعت تولید محصولات نامطلوب را کاهش دهد.

یون‌های  $OH^-$  به عنوان یک معرف هسته‌دوست فعال شده و از این طریق در باز کردن حلقه‌های میانی مواد آروماتیک شرکت می‌کنند. همچنین وجود کاتالیزور هیدروکسید پتاسیم در واکنش اکسیداسیون آب فوق بحرانی به اثر الکترون‌کشی کاتیون‌ها و ارتقای واکنش هیدرولیز آنیون‌ها نیز کمک می‌کند.

با مقایسه با دو پژوهش اکسیداسیون لجن روغنی در آب فوق بحرانی در سال ۲۰۲۱ توسط لیو و همکاران [۳۳] و واکنش اکسیداسیون هیدروترمال ضایعات نفتی به عنوان جایگزین برای روش‌های مرسوم تصفیه که در سال ۲۰۰۳ توسط پورتلا [۳۴] که تشابه مناسبی با موضوع پژوهش دارد، این نکته مشخص می‌گردد که نتایج به یکدیگر نزدیک است.

## ۶- نتیجه گیری

در این پژوهش یک سامانه آزمایشگاهی متناسب با شرایط آزمایش اکسیداسیون آب فوق بحرانی لجن نفتی راهاندازی شد که در آن متغیرهای فرآیندی: دما (  $38^{\circ}\text{C}$  -  $350 - 320$  )، زمان (  $S$  -  $30 - 315 - 600$  ) و نسبت جرمی کاتالیزور (KOH) به خوراک لجن نفتی (  $0.05 - 0.25$  ) به روش تجربی ارزیابی شدند.

سه پارامتر دما و زمان اقامت در راکتور و نسبت جرمی کاتالیست به خوراک ورودی پارامترهای قابل کنترل و اصلی می باشد و نتیجه آزمون که COD آب باقی مانده پس از انجام آزمایش بود، به شدت وابسته به سه پارامتر اصلی آزمایش بود و بیشترین بازده حذف در دمای  $38^{\circ}\text{C}$  و  $600$  ثانیه و نسبت جرمی کاتالیست به خوراک  $0.05$  با مقدار  $92/2$  درصد بدست آمد.

در بازه زمان اقامت  $30$  الی  $315$  ثانیه، تاثیر افزایش دما بر کاهش COD بیش از تاثیر افزایش زمان اقامت و نسبت جرمی کاتالیزور به خوراک ورودی است و در بازه زمانی  $315$  الی  $600$  ثانیه، تاثیر افزایش زمان بر کاهش COD بیش از تاثیر افزایش دما و نسبت جرمی کاتالیزور به خوراک ورودی است.

## مراجع

- [1] AkhavanSepahi A., Dejban G., Emami M. and Nakhoda A., "Isolation and characterization of crude oil degrading Bacillus spp," Iran J. Environ Health Sci. Eng., Vol. 5, No. 3, pp.149-154, 2008.
- [۲] - هادی زارعی، قاسمعلی عمرانی، پروین ثابت اقلیدی. (۱۳۹۱). «تدوین استراتژی مدیریت پسماند در پالایشگاه های نفت و گاز» تهران، سومین همایش ملی مدیریت پساب و پسماند در صنایع نفت و انرژی، صفحه ۹
- [۳] - نوید ناشراحکامی، مرتضی نیک روان، سلدا ابوذری. (۱۳۹۱). «تثبیت و جامد سازی خاکستر حاصل از سوزاندن لجن تصفیه خانه پساب پتروشیمی فجر با استفاده از سیمان به عنوان یک روش برای دفع آن»، اولین کنفرانس و نمایشگاه بین المللی صنعت سیمان، انرژی و محیط زیست، صفحه ۲.

[4]-Lehr, J., 2002 Handbook of Complex Environmental Remediation Problems, McGraw – Hill, USA.

[۵] - محمدرضا رضایی. (۱۳۸۰). «زمین شناسی نفت»، تهران، نشر علوی، چاپ اول، صفحه ۳۳.

[6]-Diaz-Ramirez I., Ramirez-Saad H., Gutierrez-Rojas M. and Favela-Torres., "Biodegradation of Maya crudeoil fractions by bacterial strains and a defined mixed culture isolated from Cyperus laxusrhizosphere soil in acontaminated site," J. Microbiol., Vol. 49, pp. 755-461, 2003

[7] -Mrayyan, B., and Battikhi, M.N., 2005. "Biodegradation of total organic carbon (TOC) in Jordanian petroleum sludge". J. Hazard. Mater. 120, pp. 127-134.

[۸] - حامد سرگزی، سعید گیتی پور، حسن بنی اسدی. (۱۳۹۶). «ارزیابی روش های مدیریت لجن نفتی از دیدگاه بازیابی انرژی»، تهران، چهارمین کنفرانس بین المللی برنامه ریزی و مدیریت محیط زیست، صفحه ۱

[9] -Das, S., Kuppanan, N., Channashettar, V. A., & Lal, B. (2018). "Remediation of oily sludge-and oil-contaminated soil from petroleum industry: recent developments and future prospects. In Advances in Soil Microbiology: Recent Trends and Future Prospects"pp. 165-177). Springer, Singapore.

[10] -Kriipsalu, M, Marques, M and Maastik, A., 2008, "Characterization of Oily Sludge froma Wastewater Treatment PlantFlocculation-Flotation unit in a Petroleum Refinery and its Treatment Implications ", J Mater Cycles Waste Manag, Vol.10, pp. 79-86.

[۱۱] - فرزاد نژاد بهادری. (۱۳۹۵). «بازیافت و ارتقا لجن نفتی به وسیله نانو ذرات»، پروپوزال دکتری، صفحه ۵

[12] -Mishra, S., Lal, B., Jyot, J., Rajan, S., Khanna, S., and Kuhad, R., 1999. "In situ bioremediationof oily sludge contaminated land using oilzapper". Hazardous and Industrial Wastes: Proceedings of Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, pp. 177-186.

[13] -Hu, G., J. Li, and G. Zeng, "Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: Areview". Journal of Hazardous Materials, 2013. 261: p. 470-490.

[14]-Van Oudenhoven, J.A.C.M., Cooper, G.R., Cricchi, G., Gineste, J., Potzl, P., and Martin, D.E., 1995. "Oil Refinery Waste, Disposal Methods and Costs 1993 Survey". Conservation of Clean Air and Water in Europe (CONCAWE), Brussels, pp. 1-39.

[15] - J, Liu., Y, Zhang., K, Peng., X, Zhao., Y, Xiong., X, Huang. (2021). "A review of the interfacial stability mechanism of aging oily sludge: Heavy components, inorganic particles, and their synergism". Journal of Hazardous Materials, 415, 125624

[۱۶] - فرهاد کویانی، فرهاد سلیمی، سرور صادقی. (۱۳۹۷). «بازیافت سوخت مایع از لجن های نفتی و تصفیه مواد جامد آلوده به مواد نفتی به روش بیولوژیکی و شیمیایی و مقایسه نتایج دو

- [27] –N. Akiya, P.E. Savage, “Roles of water for chemical reactions in high-temperature water”, Chem. Rev. 102 (2002) 2725–2750.
- [28] –A. Kruse, E. Dinjus, “Hot compressed water as reaction medium and reactant: properties and synthesis reactions”, J. Supercrit. Fluids. 39 (2007) 362–380.
- [29] – X. Zhang, P.E. Savage, “Fast catalytic oxidation of phenol in supercritical water”, Catal. Today. 40 (1998) 333–342.
- [۳۰] –سید شایان سیف، امید توکلی. (۱۳۹۲). «تولید هیدروژن از بیومس به روش گازی سازی با آب فوق بحرانی»، اصفهان، اولین همایش ملی هیدروژن، صفحه ۴.
- [31] – Mill. T., Hendry. D. G., "Kinetics and Mechanisms of Free Radical Oxidation of Alkanes and Olefins in The Liquid Phase". In: Tipper C., Ed. Comprehensive Chemical Kinetics. Vol., 16. Amsterdam: Elsevier. 1–83.
- [32] –Sijie Zhang, Zhonghua Zhang, Rui Zhao, Junjie Gu, Jie Liu, Banu Örmeci, Jinli Zhang, “A Review of Challenges and Recent Progress in Supercritical Water Oxidation of Wastewater”, The Journal of Chemical Engineering Communications (2016).
- [33] –T. Liu, T. Yu, G. Gao, X. Sun, F. Chong, X. Zhang, C. Qu, “Research progress of supercritical water oxidation technology for oily sludge treatment”, 6th International Conference on Energy Science and Applied Technology, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 804 (2021).
- [34] –J. R. Portela, J. Sa´nchez, J. Lopez, E. Nebot, and E. J. Mart´ınez de la Ossa, “Hydrothermal Oxidation of Oily Wastes: An Alternative to Conventional Treatment Methods”, Eng. Life. Sci.3 2003.
- [17] –Hu, G., Feng, H., He, P., Li, J., Hewage, K., Sadiq, R., “Comparative life-cycle assessment of traditional and emerging oily sludge treatment approaches”. Journal of Cleaner Production, 2020, Volume 251, 119594.
- [18] –Liang, J., Zhao, L., Hou, W., 2017. “Solid effect in chemical cleaning treatment of oily sludge. Colloid. Surface. A” 522, 38–42.
- [19] –Kiss, A. A. “Advanced Distillation Technologies : Design, Control and Applications”. John Wiley & Sons. 2014.
- [20] –Seyyed. S. Ahmadpanah, M.N. Lotfallahi, A. Haghghi, “Iranian Chemical Engineering Journal” 5-22 (2006) 53-68.
- [21] –Hosseinpour M, Fatemi S, Ahmadi SJ. “Deuterium tracing study of unsaturated aliphatic hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part II: Hydrogen donating capacity of water in the presence of iron (III) oxide Nano catalyst”. J Supercritical Fluids 2016, 11, 75–82.
- [۲۲] – میلاد اهدایی، ریاض خراط، سروش زرین زرین آبادی. (۱۳۸۸). «مطالعات آزمایشگاهی کاهش میزان آلودگی لجن‌های نفتی و مدلسازی آن با استفاده از سیال فوق بحرانی»، اسلامشهر، همایش ملی مهندسی شیمی، صفحه ۲
- [23] –P. Kritzer, “An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) Existing problems, possible solutions and new reactor concepts”, Chemical Engineering Journal, 83, pp. 207-214, 2001.
- [24] –Furimsky, E. “Hydroprocessing in aqueous phase”. Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 17695–17713.
- [25] –M.A. Paradowska, “Tailored chemical oxidation techniques for the abatement of biotoxic organic wastewater pollutants: An experimental study”, PhD thesis, Rovirai Virgili University, 2004.
- [26] –Cui, B., Liu, S., Cui, F., Jing, G., Liu, X., 2011. “Lumped kinetics for supercritical water oxidation of oily sludge”. Process. Saf. Environ. 89, 198–203.

## Experimental Investigation of Oil Sludge Treatment by Catalytic Oxidation Method of Super Critical Water

Mahdi Matinnejad\*, Ahmad Hallajnsani

Caspian Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

---

### ABSTRACT

Oil sludge is the most important waste of the oil industry, which is known as a complex organic substance due to the presence of petroleum hydrocarbons, water, solids and heavy metals, which is considered a part of special and dangerous waste. Oil sludge recovery technologies include centrifuge, use of surfactant, electrical method, pyrolysis, ultrasound, use of supercritical fluids, etc. Petroleum sludge was placed in a hydrothermal oxidation reactor along with KOH catalyst and deionized water, so that the oxidation process takes place in a supercritical water environment. Three factors, temperature with a range of 320-380 °C, reaction time with a range of 30-600 seconds and weight ratio of catalyst to sludge from 0 to 0.05 were considered as reaction variables and COD of water remaining from oxidation was considered as the test response. Variance analysis of output results from the response surface method has been done. According to the results, COD removal efficiency ranges from 70.3 to 92.2 percent.

---

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: August 8, 2023

Received in revised form: December 14, 2023

Accepted: December 24, 2023

---

#### Key words:

Oily Sludge

Oxidation

Super Critical Water

All right reserved.

\* Corresponding author  
Matinnejad@ut.ac.ir