

## استفاده از گرافیت ورقه‌ورقه جهت جذب بقایای لکه‌های نفتی از آب‌های دریای خزر

امید قاسمی\*، کارشناس HSE شرکت نفت خزر

### چکیده

جذب و جداسازی از سطح آب توسط انواع مختلفی از جاذب‌ها از مهمترین روش‌های جمع‌آوری بقایای آلودگی‌های نفتی از دریا (پس از انجام روش مکانیکی بوم و اسکیمر) است. در این تحقیق، قابلیت جذب نمونه‌ی نفتی میدان سردار جنگل دریای خزر توسط گرافیت ورقه‌ورقه مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. جاذب نهایی با آزمایش بی‌ای تی (Brunauer-Emmett-Teller یا BET)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (Energy dispersive X-ray spectroscopy یا EDS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning electron microscopy یا SEM) آنالیز شده است. بررسی و تحلیل میزان جذب نمونه‌ی نفتی با جاذب گرافیت ورقه‌ورقه توسط روش وزنی و رویه‌ی پاسخ سطح (Response surface methodology) (RSM) با استفاده از نرم‌افزار تحلیل داده‌ی دیزاین اکسپرت (Design Expert) بررسی شد. گرافیت ورقه‌ورقه با افزایش تخلخل و انبساط ورقه‌های گرافیت قادر است با افزایش ظرفیت جذب، مقادیر بسیار زیادی از مواد نفتی را نسبت به گرافیت ساده از سطح آب جذب کند. آنالیز ساختار جاذب با استفاده از دستگاه‌های SEM، BET و EDS نشان از ورقه‌ای شدن و افزایش سطح مقطع جاذب و حجم منافذ و حفرات و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب گرافیت ورقه‌ای دارد. اعتبار مدل رویه‌ی پاسخ سطح بررسی و تایید شد. پارامترهای منتخب (میزان جاذب، میزان نمونه‌ی نفتی) مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصله نشان داد ماکزیمم مقدار جذب حدوداً ۲۷/۶ گرم نمونه‌ی نفتی توسط یک گرم جاذب گرافیت ورقه‌ای خواهد بود. استفاده از گرافیت ورقه‌ورقه به دلیل سنتز آسان، قیمت پایین و ظرفیت جذب بالا نسبت به گرافیت ساده و دیگر جاذب‌های پایه کربنی می‌تواند به عنوان جاذب مناسبی برای جذب نفت مورد استفاده قرار گیرد.

### اطلاعات مقاله

تاریخ ارسال نویسنده: ۹۹/۱۲/۰۳

تاریخ ارسال به داور: ۹۹/۱۲/۰۳

تاریخ پذیرش داور: ۹۹/۱۲/۱۲

### واژگان کلیدی:

لکه‌های نفتی، دریای خزر، جذب، گرافیت ورقه‌ورقه، رویه‌ی پاسخ سطح.

### مقدمه

وجود مناطق جمعیتی متعدد در سواحل دریای خزر و ورود مقادیر چشمگیری از انواع فاضلاب‌های خانگی و صنعتی در کنار رشد و توسعه‌ی فعالیت‌های نفتی در کشورهای حاشیه به ویژه در سواحل مرکزی و جنوب‌غربی دریای خزر باعث ورود حجم بسیار بالایی از انواع هیدروکربن‌های نفتی به این دریاچه طی سالیان اخیر شده است. [۱ و ۲] حفاری‌های نفتی، انفجار چاه‌های نفت، تصادم نفتکش‌ها، آب همراه با نفت و آب تعادل کشتی‌ها، پسماندهای تاسیسات ساحلی و فراساحلی استخراج نفت، عمده‌ترین منابع ورود آلاینده‌های نفتی به دریای خزر گزارش شده‌اند. [۱] این آلاینده‌ها در صورت ورود به محیط آبی برای بسیاری از آبیان سمی بوده و سلامت بشر و محیط‌زیست را به شدت تهدید می‌کنند. [۱] آلاینده‌های نفتی به دلیل چگالی کمتر در ابتدا تشکیل لکه‌های نفتی روی سطح آب می‌دهند که برای جمع‌آوری آن روش‌های

متفاوتی مورد استفاده قرار می‌گیرد:

- بازیافت مواد نفتی به طریقه‌ی مکانیکی (بوم و اسکیمر)
- رها کردن لکه‌های نفتی در جهت حرکت آب تا رسیدن به ساحل و سپس پاک‌سازی سواحل از آلودگی
- استفاده از مواد شیمیایی (Dispersants)
- استفاده از مواد جاذب

جاذب‌ها به دو صورت سنتزی و معدنی تولید می‌شوند که نوع سنتزی ظرفیت جذب بالاتری دارد. جاذب‌های سنتزی ممکن است تا چند ده برابر وزن خود نفت جذب کنند، در حالی که جاذب‌های معدنی توانایی جذب نفت به میزان تنها ۲ برابر وزن خود را دارا هستند. [۴] یکی از جاذب‌های سنتزی که اخیراً به آن اشاره‌ی زیادی شده است، گرافیت ورقه‌ورقه می‌باشد. [۵] گرافیت‌ها می‌توانند با روش‌های «سبیزتر» با هزینه‌ی کمتر و بدون آسیب

\* نویسنده‌ی عهد‌دار مکاتبات (Omidghasemi506@yahoo.com)

هیدروکلریداسید (HCl) به درون بشر با ظرفیت ۱۰۰ میلی لیتر ریخته شد. محلول درون بشر در دمای محیط و به مدت دو ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی (Magnetic Stirrer) مخلوط شدند. پس از گذشت دو ساعت، ماده‌ی تولیدی به تعداد سه دفعه و به صورت رسوبی با استفاده از آب مقطر شسته می‌شود تا کروم باقی مانده رسوب کند.

در نهایت  $H_2O_2$  به مقدار ۲۰ میلی لیتر به ماده‌ی تولیدی افزوده می‌شود. (ابتدا ۱۰ میلی لیتر اضافه شد و پس از ۱۰ دقیقه ۱۰ میلی لیتر دیگر افزوده شد) نفوذ کروم به درون ساختار گرافیت و واکنش آن با  $H_2O_2$  باعث آزاد شدن گاز و منبسط شدن گرافیت و تولید ساختار ورقه‌ورقه می‌شود. گرافیت منبسط شده در معرض توده‌ی هوای سرد (Freeze - Dry) قرار گرفته [۱۰ و ۱۱] و خشک می‌شود. شکل ۱ تصویری از گرافیت ورقه‌ورقه‌ی سنتز شده در این آزمایش و قیاس آن با گرافیت ساده را نشان می‌دهد.

**نمونه‌ی نفتی:** نمونه‌ی نفتی مورد استفاده در آزمایشات جذب از نفت استخراجی از میدان نفتی سردار جنگل دریای خزر تهیه شده که به عنوان نفت خام سبک (API=۳۸) است. در جدول ۱، مشخصات و ترکیبات سازنده‌ی ماده‌ی جذب‌شونده بیان شد.

**روش کار:** ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه‌ی آب به درون بشر ۲۰۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس مقدار معینی (۰/۲ گرم) از ماده‌ی نفتی به آب داخل بشر افزوده شده و متعاقباً ۰/۱ گرم پودر گرافیت ورقه‌ورقه‌ی وزن شده مستقیماً بر روی آب آلوده به نفت در بشر ریخته شد.

با جذب نفت شناور بر روی آب توسط گرافیت ورقه‌ورقه در زمان ناچیز و قابل صرف نظر، رنگ نفت ناپدید می‌شود. [۱۲ و ۱۳] سپس مقدار نفت بیشتری به محلول آبی افزوده می‌شود. (تا حدوداً ۰/۸ گرم) و متعاقباً جذب به میزان ۰/۲ و ۰/۳ افزوده می‌شود.

به محیط‌زیست فراهم شوند. سهولت ساخت، کاهش هزینه‌ها و در دسترس بودن تجاری این مواد و پیش‌سازهای آنها موضوع اصلی بررسی‌های اخیر هستند.

تحقیقات آقای احمد بیات و همکارانش از ایران در سال ۱۳۸۳ بر روی گرافیت ورقه‌ورقه به عنوان جاذب آب دریاها و اقیانوس‌ها [۵] و آقای ویکتور ماکوتچنکو و همکارانش از کشور روسیه در سال ۲۰۱۱ بر روی سنتز و مشخصات جذب گرافیت ورقه‌ای [۶] نشان می‌دهد گرافیت ورقه‌ای که به عنوان گرافیت منبسط شده هم نامگذاری می‌شود (Expanded) توانایی بالایی در جذب آلاینده‌های نفتی چند برابر وزن خود را دارد.

تولید گرافیت ورقه‌ورقه برای اولین بار در قرن نوزدهم میلادی توسط آقای شافهاتل انجام شد. [۶] ورقه‌ورقه شدن گرافیت، ناشی از تغییر فاز تبخیر (ماده‌ی جاشونده Intercalate مانند تری اکسید کروم ( $CrO_3$ ) و هیدروژن پراکسید ( $H_2O_2$ ) به عنوان واکنش‌دهنده) در بین لایه‌های گرافیت است. [۷] ضمن فرآیند انبساط، گرافیت صدها برابر منبسط شده که نتیجه‌ی آن ماده‌ای با دانسیته‌ی کم و مقاومت حرارتی بالا است. [۵]

### مواد و روش کار

**سنتز گرافیت ورقه‌ورقه (Exfoliated Graphite):** گرافیت منبسط شده توسط ورقه‌ای کردن گرافیت سنتز و تولید می‌شود. [۹ و ۸] جهت سنتز گرافیت، به ازای هر یک گرم گرافیت، ۸٫۵ گرم  $CrO_3$  و ۷ میلی لیتر



شکل ۱ | الف) پودر گرافیت ساده ب) گرافیت منبسط شده‌ی ورقه‌ای

۱ | مشخصات و ترکیبات سازنده‌ی ماده‌ی جذب‌شونده (نمونه‌ی نفتی)

مقدار	واحد	مشخصات و ترکیبات
۰/۸۳۴۹	-	وزن مخصوص در دمای ۱۵/۵۶ سانتی‌گراد
۳۸/۰	-	API
۰/۰۱۶	درصد وزنی	سولفور
<۰/۰۲۵	%Vol	آب
۱۳	پوند به ازای هزار بشکه نفت خام (PTB)	نمک
<۰/۵	درصد وزنی	آسفالتن
۱۳/۰	درصد وزنی	موم (Wax)
۰/۰۱	میلی‌گرم KOH/گرم	اسیدیته
۴	یک در میلیون	نیکل
< ۳	یک در میلیون	وانادیوم
۴/۶	یک در میلیون	آهن
۹/۶	یک در میلیون	سدیم

۲ | محدوده و سطوح آزمایشگاهی پارامترهای آزمایش

محدوده و سطوح					واحد	فاکتور	پارامترها
- a	- 1	۰	+ 1	+ a			
۰/۰۰۵۸	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۳۴	گرم	A	میزان جذب
۰/۰۷۵	۰/۰۱	۰/۵	۰/۸	۰/۹۲	گرم	B	میزان نمونه‌ی نفتی

بررسی شد. در نهایت مقادیر بهینه‌ی پارامترها ارزیابی و ظرفیت جذب نمونه‌ی نفتی توسط گرافیت ورقه‌ورقه به دست آمد.

**روش واجدبی نفت و احیای جاذب**

از هگزان (بدون مشکلات زیست‌محیطی و سمیت در قیاس با ترکیبات شوینده‌ی دیگر مانند دی‌کلرومتان) به عنوان ماده‌ی شوینده (Eluent) و تحت عملیات شستشو (Elution) استفاده شد و تحت واکنش شیمیایی پس از سه بار شستشو، باعث واجدبی نفت (Desorption) به صورت کامل از جاذب شد و احیای (Regeneration) جاذب هم صورت پذیرفت. هگزان به عنوان ترکیب آلی بسیار فرار عمل کرده و پس از عملیات شستشو بخار می‌شود.

**بافته‌ها**

**آنالیز BET:** شکل ۲، قسمت "الف" ایزوترم جذب/واجذب گاز N<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. بر اساس معادله‌ی BET به ازای هر گرم گرافیت ورقه‌ورقه،

سپس جاذب از سیستم جدا شده تا برای مدت زمان یک دقیقه چکه کند و پس از آن جاذب به دقت وزن می‌شود. وزن جاذب و وزن لکه‌ی نفتی، به عنوان دو پارامتر میزان جذب، تعریف می‌شود.

پس از سنتز جاذب، تست‌های جذب نمونه‌ی نفتی توسط گرافیت ورقه‌ورقه و محاسبه‌ی میزان جذب با استفاده از روش رویه‌ی پاسخ سطح انجام شد.

این روش مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری و ریاضی است که برای مدل‌بندی و تحلیل مسائلی که پاسخ موردنظر تحت‌تأثیر چندین متغیر قرار می‌گیرد، مفید است و هدف آن بهینه‌سازی این پاسخ است. [۱۳] بدین منظور از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت برای طراحی رویه‌ی پاسخ و تحلیل پارامترهای شناسایی شده (میزان جاذب و نمونه‌ی نفتی) و بررسی ظرفیت جذب جاذب استفاده شد.

محدوده و سطوح پارامترهای انتخاب شده برای جذب نمونه‌ی نفتی دریای خزر توسط گرافیت ورقه‌ورقه که بر اساس روش وزنی مقادیر حدودی مشخص شده بود، در جدول ۲ بیان شده است.

پس از توسعه‌ی مدل برای نتایج آزمایشگاهی، شایستگی و اعتبار مدل از طریق مقدار ضریب همبستگی (R<sup>2</sup>) و نمودارهای تحلیل خطای مانده،

جذب شده افزایش می‌یابد (جذب) و با کاهش حجم فشار نمودار (شکل ۲ الف) سیر نزولی داشته و از حجم گاز جذب شده کاسته می‌شود. (واجذب) بر اساس شکل ۲ ب، حفرات با اندازه‌ی کمتر فراوانی بیشتری داشته و هر چه اندازه‌ی حفره‌ها بیشتر شود، تعداد آنها کاهش خواهد یافت و پیک نمودار بیشترین تعداد حفره‌ها با اندازه‌ی حدوداً ۳ نانومتر را نشان می‌دهد.

**آنالیز EDS-SEM:** مطابق با شکل ۳، لایه‌های گرافیت کاملاً از یکدیگر جدا و منبسط شده‌اند. جدول ۴ نشان می‌دهد که در ساختار جاذب کربن و اکسیژن با نسبت معقول پیش‌بینی شده منطبق با مراجع وجود دارد (۱۵ و ۴) و ناخالصی‌های دیگری در آن دیده نمی‌شود. تصویر SEM نشان داد لایه‌های گرافیت به وضوح جدا شده‌اند. مساحت سطح بین لایه‌ها افزایش یافته است و با افزایش سطح مقطع، میزان جذب افزایش می‌یابد. طیف‌سنج EDS نشان از وجود عناصر کربن و اکسیژن با نسبت مناسبی در ساختار جاذب دارد.

مساحت سطح (SBET) برابر با ۹۸/۸ مترمربع می‌باشد. شکل ۲، قسمت "ب" منحنی توزیع اندازه‌ی حفرات است که اندازه‌ی حفره بر حسب مشتق حجم به اندازه‌ی حفره است.

بر اساس معادله‌ی بی‌جی‌اچ (Barrett-Joyner-Halenda یا BJH)، حجم کل حفرات ( $V_T$ ) به ازای هر گرم جاذب و میانگین اندازه‌ی حفرات ( $W_{BJH}$ ) بر اساس فراوانی محاسبه می‌شود [۱۴] که اطلاعات مربوطه در جدول ۳ بیان شده است.

حضور ماده‌ی جاشونده (Intercalate) تری‌اکسید کروم ( $CRO_3$ ) در بین لایه‌های گرافیت، باعث منبسط شدن مولکول‌های گرافیت و در نتیجه ورقه‌ورقه‌ای شدن آن شد که ساختار ورقه‌ورقه منجر به افزایش مساحت سطح و منافذ گرافیت و افزایش جذب نفت شد. وضعیت تخلخل و حفرات جاذب (Porosimetry) با استفاده از آنالیز BET و جذب و واجذب گاز نیتروژن به سطح جاذب (Adsorption-Desorption) مورد بررسی قرار گرفت.

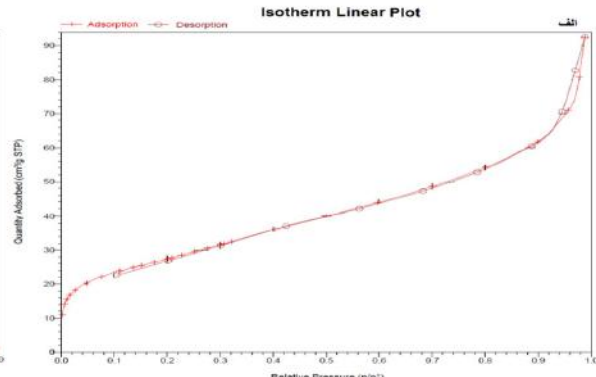
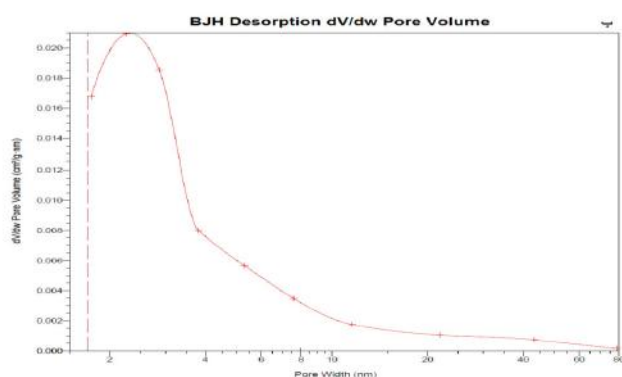
با افزایش فشار نسبی (P) گاز نیتروژن به سطح جاذب، حجم گاز

۳ | اطلاعات آنالیز BET

جاذب	SBET ( $M_2/g$ )	WBJH (nm)	$V_T$ ( $cm^3/g$ )
گرافیت ورقه‌ورقه	۹۸/۸	۵/۸۳	۰/۱۱۳

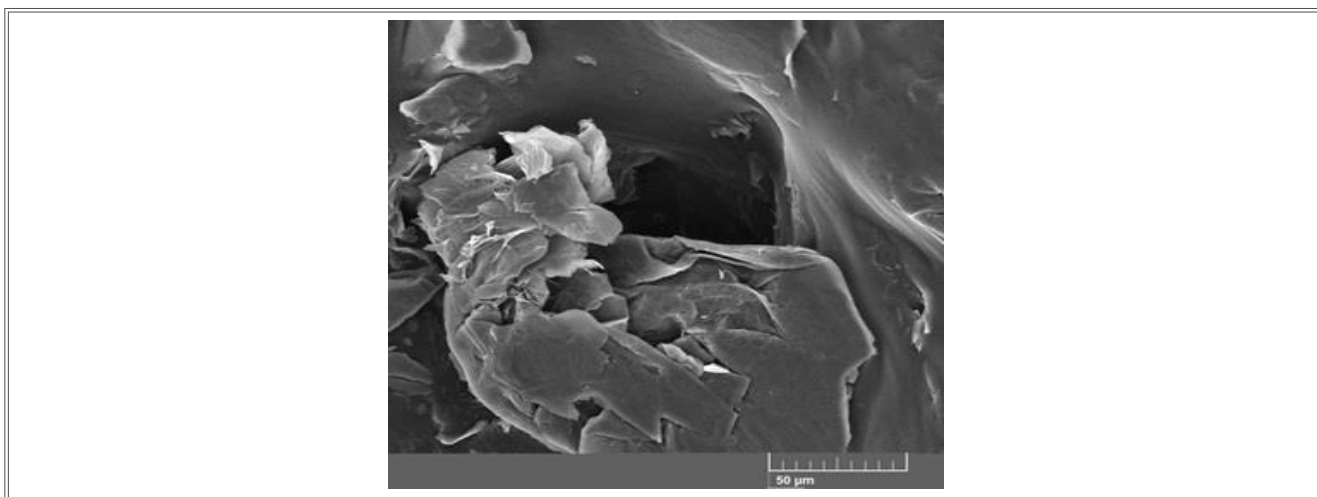
۴ | درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در جاذب (Quantitative Results)

نوع عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
کربن	۵۹/۸۸	۶۶/۵۴
اکسیژن	۴۰/۱۲	۳۳/۴۶
درصد کل	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰

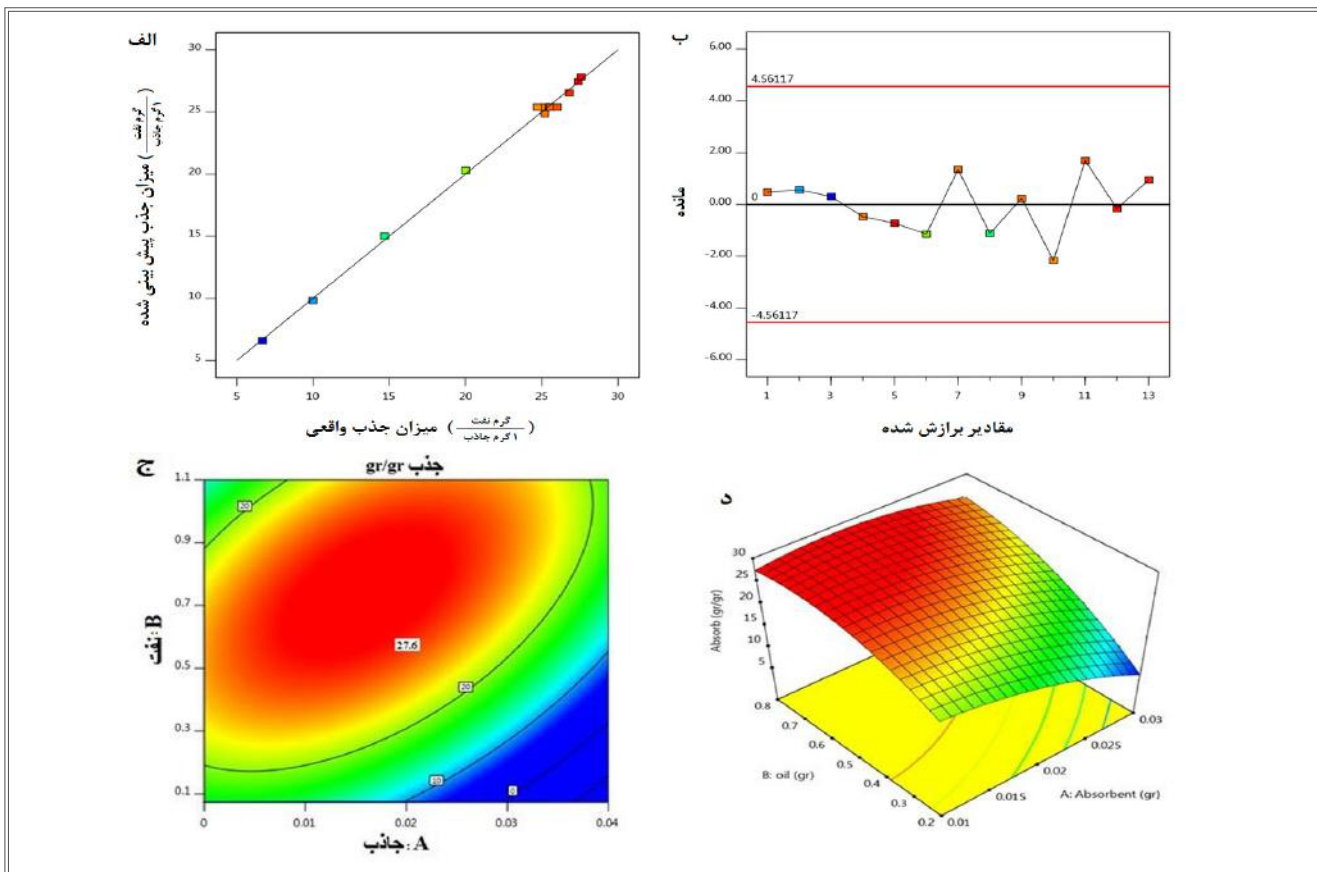


۲ | الف) ایزوترم جذب و واجذب (ب) منحنی توزیع اندازه‌ی حفرات

بررسی اعتبار مدل و نمودارهای رویه‌ی پاسخ سطح: شکل ۴ الف، مقادیر پیش‌بینی شده به ازای نتایج به دست آمده‌ی آزمایشگاهی برای جذب نفت را نشان می‌دهد. شکل ۴ ب، نمودار مانده در مقابل مقادیر برازش شده، است. شکل ۴ ج و "د"، نمودارهای دوبعدی (Contour) و سه‌بعدی پاسخ سطح به صورت تابعی از وزن جاذب (A) و وزن لکه‌ی نفتی (B) است.



شکل ۳ | تصویر دستگاه SEM از گرافیت ورقه‌ورقه



شکل ۴ | الف) مقادیر پیش‌بینی شده به ازای نتایج واقعی ب) نمودار مانده در مقابل مقادیر برازش شده ج و د) نمودارهای دوبعدی و سه‌بعدی پاسخ سطح به صورت تابعی از وزن جاذب و لکه‌ی نفتی

جذب به طور طبیعی روند نزولی خواهد داشت. میزان ماکزیمم نفت جذب شده در نقطه‌ی اشباع جاذب می‌باشد که میزانی تا حدوداً ۳۰ برابر وزن اولیه‌ی خود است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سنتز گرافیت ورقه‌ورقه با ماده‌ی جاشونده، ساختار جاذب توسط دستگاه‌های آنالیز و میزان جذب نمونه‌ی نفتی دریای خزر توسط مدل پیشرفته رویه‌ی پاسخ سطح، مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. ظرفیت جذب نهایی به ازای هر گرم جاذب حدود ۲۷/۶ گرم نفت است که با توجه به تولید ارزان و کیفیت بالای آن، صرفه‌ی اقتصادی و قابلیت تجاری‌سازی خواهد داشت. ■

مقادیر ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برابر با ۹۹,۲۱ درصد برای ظرفیت جذب از نتایج آنالیز تناسب (Fit Statistics) به دست آمده که اعتبار مدل را تایید کرده است.

مقادیر پیش‌بینی شده‌ی آزمایش نزدیک به مقادیر واقعی بوده که تطبیق مدل رویه‌ی پاسخ بر نتایج آزمایشگاهی را نشان می‌دهد. تفاوت چشمگیری در تعداد مانده‌های (Residual) مثبت و منفی مشاهده نمی‌شود و اضافه و کم شدن داده‌ها طبیعی بوده و نتیجتاً مطلوب بودن مدل را تایید می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب (۲۷/۶) در شکل ۵ "ج" و "د" که به صورت دوبعدی و سه‌بعدی تفسیر ظرفیت جذب را نشان می‌دهد، نیز مشخص شده است.

با افزایش وزن جاذب، میزان جذب نفت از سطح آب افزایش یافته و پس از اشباع جاذب و پُر شدن تمامی حفرات گرافیت ورقه‌ورقه از نفت، میزان

### منابع

- [1]. Abesi A, Saidi M. [Hydrocarbon's Origin in Deposits of Caspian sea South Coast in the domain of Mazandaran and Golestan Provinces]. JES 2010; 36(55): 43-58. (Persian).
- [2]. Lutfullin M.A, Shornikova O.N, Vasiliev A.V, Pokholok K.V, Osadchaya V.A, Saidaminov M.I, Sorokina N.E, Avdeev V.V. Petroleum products and water sorption by expanded graphite enhanced with magnetic iron phases. Carbon 2014; 66: 417-25.
- [3]. Ding X, Wang R, Zhang X, Zhang Y, Deng Sh, Shen F, , Xiao H, Wang L. New magnetic expanded graphite for removal of oil leakage. Marine Pollution Bulletin 2014; 81:185-90.
- [4]. Zaredoost M, Rasooli M. [Comparison of three Synthetized Absorbent Performance for Oil Spill Removal in the Sea]. 4th HSE Conference 2011. (Persian).
- [5]. Bayat A, Aghamiri F, Moheb A, Vakilinejad Gh. [Spilled oil Sorption from Oceans and Seas by Exfoliated Graphite]. Chem Eng Conference 2004. (Persian).
- [6]. Makotchenko V, Grayfer E, Nazarov A, Kim S, Fedorov V. The synthesis and properties of highly exfoliated graphites from fluorinated graphite intercalation compounds. Carbon 2011; 49: 3233-41.
- [7]. Skowronski J. M. Exfoliation of graphite-CrO<sub>3</sub> intercalation compounds in hydrogen peroxide solution. Journal of Materials Science 1988; 23: 2243-46.
- [8]. Yao T, Zhang Y, Xiao Y, Zhao P, Guo L, Yang H, Li F. The effect of environmental factors on the adsorption of lubricating oil onto expanded graphite. Journal of Molecular Liquids 2016; 218: 611-14.
- [9]. Li S, Tiana S, Du Ch, He Ch, Cen Ch, Xiong Y. Vaseline-loaded expanded graphite as a new adsorbent for toluene. Chemical Engineering Journal 2010; 162: 546-51.
- [10]. Soubh A, Baghdadi M, Abdoli M, Aminzadeh B. Zero-valent iron nanofibers (ZVINFs) immobilized on the surface of reduced ultra-large graphene oxide (rULGO) as a persulfate activator for treatment of landfill leachate. Jour of Env Chem Eng 2018; 6(5): 6568-79.
- [11]. Hassan M, Reddy K, Haque E, Minett A, Gomes V. High-yield aqueous phase exfoliation of graphene for facile nanocomposite synthesis via emulsion polymerization. Jour of Colloid and Interface Science 2013; 410: 43-51.
- [12]. Takeuchi K, Fujishige M, Kitazawa H, Akuzawa N, Medina J, Gomez A, Silva R, Arakib T, Hayashi T, Terrones M, Endo M. Oil sorption by exfoliated graphite from dilute oil-water emulsion for practical applications in produced water treatments. Journal of Water Process Engineering 2015; 8: 91-98.
- [13]. Azizi A, Moniri E, Hasani A, Ahmadpanahi H, Kahi F. [polymerized Graphene Oxide Performance for Optimization of Ortho Xylene Removal from Water by Response Surface Methodology]. JES 2018; 44(1): 1-15. (Persian).
- [14]. Vojoudi H, Badiei A, Bahar Sh, Mohammadi Ziarani Gh, Faridbod F, Ganjali M. Post-modification of nanoporous silica type SBA-15 by bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide as an efficient adsorbent for arsenic removal. Powder Technology 2017; 319: 271-78.
- [15]. Wang G, Sun Q, Zhang Y, Fan J, Ma L. Sorption and regeneration of magnetic exfoliated graphite as a new sorbent for oil pollution. Desalination 2010; 263: 183-88.