


## مقایسه اندازه‌گیری هیدروکربن‌های لجن نفتی: دو روش سوانگاری گازی در فاز مایع و تجزیه عنصری در فاز جامد

یاسر حمیدی<sup>۱</sup>، سید احمد عطائی<sup>۲\*</sup> و امیر صرافی<sup>۲</sup>

۱. دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.  
۲. دانشیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

دریافت: آذر ۹۹ بازنگری: بهمن ۹۹ پذیرش: بهمن ۹۹

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.3.2

### چکیده

تعیین مقدار دقیق هیدروکربن‌های موجود در پسماندهای جامد آلی بسیار اهمیت دارد. یکی از این پسماندها لجن‌های نفتی هستند. این پژوهش بر لجن به‌دست آمده از لایروبی مخازن انبارهای شرکت ملی پخش فرآورده‌های نفتی استان کرمان انجام شده است. ابتدا جداسازی‌ها با شرایط عملیاتی متفاوت (برای استخراج هیدروکربن‌ها از لجن نفتی با حلال آلی) انجام پذیرفت و مقدار هیدروکربن‌های لجن در فاز مایع با سوانگاری گازی (GC) اندازه‌گیری شد. بالاترین جداسازی هیدروکربن‌ها از لجن، مربوط به حلال کلروفرم با روش تکانه در دمای  $55^{\circ}\text{C}$  و با ۵ مرحله استخراج است. اندازه‌گیری عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد (CHNS) پیش و پس از جداسازی هیدروکربن‌های لجن، در فاز جامد انجام شد. نتیجه‌ها نشان داد که حلال‌های آلی متفاوت (نرمال هگزان، دی‌کلرومتان، کلروفرم، استون و ترکیب آن‌ها با هم) در روش‌های استخراج متفاوت (روش سوکسله و به‌کارگیری تکانه) و تحت شرایط متفاوت (دما، دور همزن و مراحل استخراج) نتوانستند تمام هیدروکربن‌های آلی لجن نفتی را جداسازی کنند و مقداری از هیدروکربن‌های آلی در فاز جامد باقی‌ماند که با تجزیه عنصری CHNS اندازه‌گیری شدند.

**واژه‌های کلیدی:** لجن نفتی، هیدروکربن، حلال‌های آلی، سوانگاری گازی، تجزیه عنصری CHNS

### مقدمه

ویژگی سمی و تجمعی ترکیب‌های آلی در این لجن‌ها می‌تواند تاثیر مخرب بر سلامت موجودات زنده داشته باشد [۱]. استخراج هیدروکربن‌های نفتی از فاز جامد با حلال‌های آلی یک روش متداول است و یک استخراج سریع و قابل اطمینان برای اندازه‌گیری آن‌هاست. مقدار جداسازی هیدروکربن‌ها تحت تاثیر عواملی مانند دما، نوع حلال، فشار، نسبت حلال به فاز جامد و چگونگی اختلاط (روش استخراج)

امروزه، انسان‌ها برای زندگی بهتر مشکلاتی را برای محیط‌زیست ایجاد کرده‌اند که آلودگی خاک با هیدروکربن‌ها و مواد آلی ناشی از صنعت، یکی از این مسائل است. مقدار بسیار بالایی از این آلاینده‌ها در لجن نفتی وجود دارد و لجن‌ها یکی از ضایعات اجتناب ناپذیر صنعت نفت هستند. که در صنایع بالادستی و پایین‌دستی نفت به‌وجود می‌آیند.

پخش فراورده‌های نفتی ایران به دست می‌آید. در این مطالعه، استخراج با سوکسله و به‌کارگیری تکننده برای جداسازی هیدروکربن‌ها انجام شده است. فاز مایع پس از استخراج، با سوانگاری گازی مورد جداسازی قرار گرفت و اندازه‌گیری عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد (CHNS) نمونه جامد باقی‌مانده پیش و پس از جداسازی با حلال انجام و داده‌های به دست آمده مورد بحث و بررسی قرار گرفتند.

### بخش تجربی

#### مواد و روش‌ها

حلال‌های خالص مورد استفاده نرمال هگزان به-طور کامل غیرقطبی، کلروفرم و دی‌کلرومتان با قطبیت بسیار ضعیف و استون حلالی قطبی بودند و از شرکت مرک تهیه شدند. لجن نفتی مورد آزمایش، از لایروبی مخازن ذخیره نفت گاز و نفت سفید انبارهای نفت شرکت ملی پخش فراورده‌های نفتی ایران که از نواحی رفسنجان و سیرجان در استان کرمان به دست آمده بود، جمع‌آوری شد. مشخصه‌های آن برپایه استاندارد ASTM D1796 به صورت ۱۲ درصد مایع نفتی، ۶۰ درصد آب و ۲۸ درصد رسوب‌های جامد<sup>۴</sup> بود. برای آزمایش‌ها ابتدا آب و مایع نفتی موجود در لجن برپایه تفاوت چگالی جدا شدند. سپس باقی‌مانده لجن (رسوب‌های جامد) به مدت سه ماه در محیط (دمای اتاق) قرار گرفت تا مواد فرار در آن وجود نداشته باشد. آزمون‌ها بر این باقی‌مانده لجن انجام شد که از این پس لجن نفتی خوانده می‌شود.

تجزیه عنصری لجن نفتی با روش CHNS انجام شد. این آزمون با دستگاه CHNS analyzer Costech model ECS4010 برپایه تجزیه عنصری، لجن نفتی شامل ۰/۱۹ درصد وزنی نیتروژن، ۲۶/۶۴ درصد وزنی کربن، ۵/۰۶ درصد وزنی هیدروژن و ۲/۸۱ درصد وزنی گوگرد بود.

است [۲ و ۳]. حلال‌هایی که در برخی از پژوهش‌ها برای جداسازی هیدروکربن‌های نفتی مورد به‌کار گرفته شده‌اند، نرمال هگزان، دی‌کلرومتان، کلروفرم، استون و ترکیب آن‌ها با هم بوده است [۴ تا ۷]. استخراج حلالی با تجهیزات و روش‌های متفاوتی انجام می‌شود. یکی از روش‌ها برای جداسازی، استخراج به کمک سوکسله است که به‌عنوان یک روش پذیرفته‌شده برای استخراج ترکیب‌های آلی از جامدها (خاک، رسوب‌های آلی و لجن‌ها) در روش EPA۳۴۵۰ و برپایه ASTM D5369 بیان شده است [۸ و ۹].

پژوهش‌های انجام شده در دهه‌های اخیر، فناوری‌های جدیدی برای استخراج هیدروکربن‌های نفت از جامدها (خاک، رسوب‌ها و لجن‌ها) شامل روش‌های شیمیایی و زیست فناوری ارائه کرده‌اند و استخراج با سوکسله سنتی بین روش‌های جدید مانند استخراج با شاره ابربحرانی<sup>۱</sup> (SCFE)، استخراج با شاره پرفشار<sup>۲</sup> (PFE) و استخراج با مایکروویو (MWAE) به چالش کشیده شده است. به‌رحال، بیشتر این روش‌ها نیاز به مواد ویژه و ابزارهایی دارند که برای همه آزمایشگاه‌ها در دسترس نیستند [۱۰ تا ۱۳]. در سال ۱۹۹۹، Schwab و همکارانش، روش استفاده از تکننده مکانیکی را به‌کار بردند، تا نیاز برای یک روش ساده‌تر و کارآمدتر در استخراج هیدروکربن‌های نفت از خاک، رسوب‌ها و لجن‌ها را برآورده سازند. نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که استخراج با تکننده، قابلیت استخراج برابر یا بیشتر از مقدار هم ارز در استخراج با سوکسله دارد [۳]. در آوریل ۲۰۰۴، کمیته استاندارد سازی اروپا<sup>۳</sup> پیش‌نویس استاندارد برای تعیین هیدروکربن‌های کل در گستره نقطه جوش C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> را ارائه داد که از تکننده استفاده می‌کند [۱۳].

سالانه مقدار زیادی لجن از لایروبی مخازن انبارهای ذخیره فراورده‌های نفتی در مناطق ۳۷ گانه شرکت ملی

1. Supercritical Fluid Extraction (SCFE)

2. Pressurized Fluid Extraction (PFE)

4. Sediment

3. European Committee for standardization

کوره با دمای  $450^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت برای انجام آزمایش‌ها آماده‌سازی شدند. برای آزمون سوانگاری گازی (GC)، دستگاه GC کمپانی Varian مدل CP 3800 با ستون DB-5 (۳۰ متر  $\times$  ۰/۳۲ میلی‌متر  $\times$  ۰/۲۵ میکرومتر) و آشکارساز یونش شعله (FID) به‌کارگرفته شد. ستون داخل آون در ابتدا در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  بود (به مدت ۴ دقیقه) و سپس در دمای نهایی  $300^{\circ}\text{C}$  با افزایش سرعت  $20^{\circ}\text{C}$  در هر دقیقه تنظیم شد و در نهایت برای ۳ دقیقه دما در  $300^{\circ}\text{C}$  حفظ شد. دمای انژکتور و آشکارساز به ترتیب در  $250^{\circ}\text{C}$  و  $300^{\circ}\text{C}$  تنظیم شده بودند.

### نتیجه‌ها و بحث

ابتدا آزمایش‌ها با تکانه در دمای محیط با چهار حلال خالص و حالت‌های ترکیبی ممکن با نسبت حجمی مساوی از چهار حلال که ۱۶ حالت می‌شد، انجام گرفتند و حالت‌هایی که بیشترین استخراج را داشتند در دمای بالاتر و با سوکسله نیز انجام شدند. جدول ۱ نتیجه‌های مربوط به آزمایش‌های استخراج هیدروکربن‌ها با این حالت‌های بهینه را نشان می‌دهد.

جداسازی هیدروکربن‌ها از لجن به دو روش انجام شد. روش اول با به‌کارگیری دستگاه سوکسله (۵ گرم لجن نفتی در کارتوش ویژه، ۲۵۰ میلی‌لیتر حلال در یک بالن ته‌گرد ۵۰۰ میلی‌لیتری و زمان ۲۴ ساعت استخراج (ASTM D5369)) [۸] و روش دوم با به‌کارگیری تکانه (Shaker incubator HYSC- model: SI-100R) (۵ گرم لجن نفتی با ۵۰ میلی‌لیتر حلال موردنظر در یک ارلن داخل تکانه به مدت ۳۰ دقیقه با دور همزن ۱۲۵ rpm در دو دمای محیط و  $55^{\circ}\text{C}$ ) انجام شد. پس از استخراج هیدروکربن‌ها در هر مرحله، جامد از مایع با گریزانه با دور همزن ۵۰۰۰ rpm و در ۱۰ دقیقه از هم جدا شدند (استخراج در سه تا پنج مرحله صورت پذیرفت). پس از انجام آزمایش‌ها برای حلال‌های متفاوت بسته به فشار بخار و ماهیت هر حلال، مایع (حلال و هیدروکربن‌های نفتی استخراج شده) در شرایط محیط (در زیر هود) نگهداری شد تا حلال از مایع جدا شود به گونه‌ای که تغییر وزن وجود نداشته باشد و فقط مواد غیرفرار باقی بمانند. آزمایش‌های اسید شویی با نیتریک اسید: کلریدریک اسید با نسبت حجمی (۳:۱) و نمونه‌های جامد در یک ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری به مدت ۱۰ دقیقه با روش فراصوت انجام و جامدها با کاغذ صافی از مایع جداسازی و در آون خشک شدند. نمونه‌های انتخابی جامد پس از استخراج با حلال در

جدول ۱ نتیجه‌های درصد استخراج هیدروکربن‌ها از لجن نفتی نسبت به وزن کل لجن

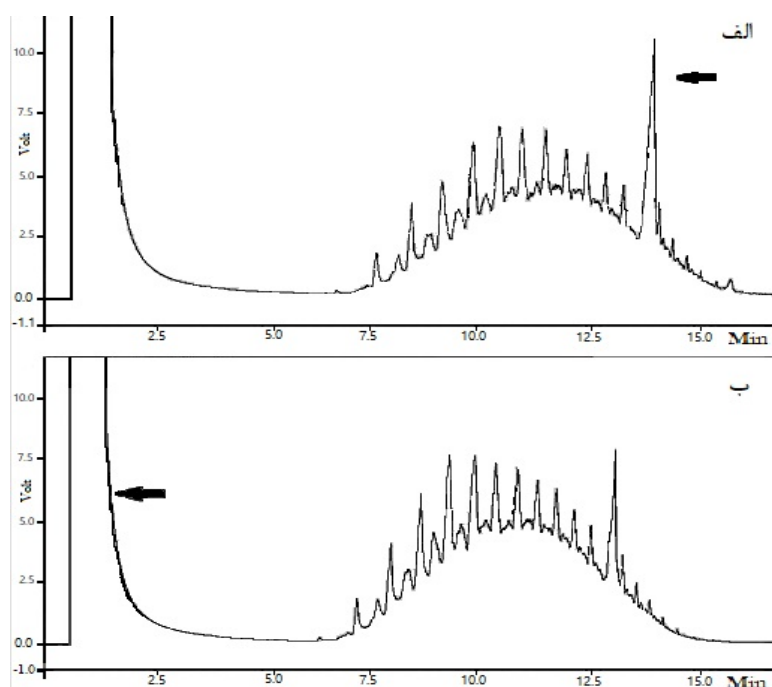
ردیف	حلال مورد آزمایش نسبت حجمی (v: v)	تکانه در دمای محیط ۳ مرحله استخراج	تکانه در دمای $55^{\circ}\text{C}$ پنج مرحله استخراج	سوکسله
۱	کلروفرم (CF)	۲۹٫۹۳	۳۳٫۴۸	۲۸٫۷۱
۲	کلروفرم: استون (۱:۱) (AC)	۲۹٫۹۲	۳۱٫۴۱	-
۳	نرمال هگزان: استون (۱:۱) (AH)	۲۸٫۵	-	۳۰٫۶۶
۴	کلروفرم: دی‌کلرومتان: استون (۱:۱:۱) (ACD)	۲۹٫۹۴	۳۱٫۶۱	۳۰٫۸۱

بالارفتن دما و تعداد مراحل روش تکانه از سوکسله پیشی گرفته است. استخراج با سوکسله یک روش تایید شده برای

اگر چه روش سوکسله در برخی موارد نسبت به تکانه در دمای محیط استخراج بالاتری از خود نشان می‌دهد اما با

به دست آمده از GC همانند شکل ۱ پیک‌های مربوط به حلال و هیدروکربن‌ها دیده می‌شوند. پیک بزرگ اول در نمودار سوانگاری گازی پس از استخراج که در شکل ۱-ب با فلش مشخص شده، مربوط به حلال است. سپس، پیک‌های هیدروکربن‌ها ظاهر می‌شود که همانند مطالعه‌های پیشین در گستره سوخت دیزل هستند [۱۴]. نفتی بوده است و این مطلب را تایید می‌کنند [۱۵].

جداسازی هیدروکربن‌ها در نمونه‌های جامد (لجن‌های نفتی، خاک‌های آلوده و...) است ولی معایبی مانند مدت طولانی استخراج و ساکن بودن نمونه‌ها را نیز دارد که موجب محدود شدن تماس بین حلال و منافذ و مصرف زیاد حلال می‌شود. روش تکانه‌دهنده برای استخراج هیدروکربن‌های نفتی از نمونه‌های جامد ساده‌تر، سریع‌تر و کم هزینه‌تر است [۳ و ۱۴]. شکل ۱ نمودار سوانگاری گازی بر محلول پس از استخراج هیدروکربن‌ها را نشان می‌دهد. در همه نتیجه‌های



شکل ۱ نمودارهای سوانگاری گازی (GC) مربوط به استخراج هیدروکربن‌ها با تکانه‌دهنده در دمای  $55^{\circ}\text{C}$  (الف و ب) به ترتیب برای حلال‌های کلروفرم خالص و ترکیب کلروفرم: دی کلرومتان: استون با نسبت حجمی برابر (۱:۱:۱)

استخراج بالاتر و غلظت CF بیشتر بود این پیک شاخص تر می‌شد که نشان‌دهنده استخراج مطلوب یک ترکیب سنگین بود که با حلال کلروفرم قابل استخراج بود. زیرا در استخراج‌هایی که کلروفرم در حلال نبود، این پیک نیز خیلی

با توجه به لجن لایروبی شده از مخازن نفت گاز و نفت سفید همین انتظار نیز می‌رفت. پیکی که در شکل ۱-الف با فلش مشخص شده است در مواردی است که کلروفرم در حلال‌ها وجود دارد، مشاهده می‌شود. هر چه دمای فرایند

احتمال آن می‌رفت که حلال‌های آلی متفاوت نتوانسته بودند هیدروکربن‌های لجن نفتی را جداسازی کنند. برای بررسی اینکه، کربن باقی‌مانده آلی یا غیرآلی است، بر نمونه‌ای که کمترین کربن را داشت، دو آزمایش انجام شد. یکی اسیدشویی (که موجب می‌شود اگر کربن‌ها غیرآلی باشند از جامد جدا شوند) و دیگری قراردادن در کوره با دمای  $450^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت (اگر مواد آلی موجود باشد در این دما حذف می‌شود و کربن‌های غیرآلی باقی می‌مانند). در جدول ۳ نتیجه‌های CHNS بر جامدهای باقی‌مانده پس از آزمایش‌های اسید شویی و نگهداری در کوره ارایه شده است.

جدول ۳ نتیجه‌های آزمون‌های CHNS بر جامدهای باقی‌مانده پس از اسید شویی و گرمادهی

عناصر	درصد وزنی هر عنصر بر پایه حلال و نوع آزمایش	
	پس از اسید شویی	پس از نگهداری در کوره
C	۵٫۰۳	۰٫۲۹
H	۱٫۰۲	۰٫۲۲
N	۰٫۱۲	۰٫۰۸
S	۰٫۲۲	۰٫۲۲
مجموع	۶٫۳۹	۰٫۸۱

نتیجه‌های به‌دست آمده از هر دو آزمایش اسید شویی گرمادهی در کوره (دمای  $450^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت) نشان می‌دهد که مقدار قابل‌توجهی از کربن موجود در فاز جامد باقی‌مانده پس از استخراج با حلال‌ها، از نوع کربن آلی است. بنابراین، هیچکدام از حلال‌ها نتوانستند کل هیدروکربن‌های آلی لجن نفتی را استخراج کنند. بنابراین، نتیجه‌های پیشین که در جدول ۱ آمده بودند را می‌توان بر پایه درصد استخراج هیدروکربن‌ها نسبت به کل هیدروکربن‌های موجود لجن نفتی گزارش کرد. این نتیجه‌ها در جدول ۴ آمده‌اند.

کوچک و یا وجود نداشت. نمودار GC ترکیب‌های هیدروکربن‌های لجن نفتی مشخص می‌کند که هیدروکربن‌های سنگین (با وزن مولکولی بالا) موجود در نفت گاز و نفت سفید در فاز جامد لجن باقی‌مانده و رسوب کرده‌اند که نمودارهای GC مطالعه Machin-Ramirez و همکارانش نیز نشان‌دهنده ترکیب‌ها با وزن مولکولی بالا در لجن پس از جداسازی هیدروکربن‌ها با حلال‌های آلی و مقدار آن‌ها در فاز مایع استخراج شده، برای بررسی وجود هیدروکربن در فاز جامد، آزمون‌های CHNS بر جامدهای باقی‌مانده پس از استخراج به روش‌های سوکسله و تکاندنه انجام گرفت. نتیجه‌های مربوط به این آزمایش‌ها در جدول ۲ آمده است. برپایه این جدول نیز روش تکاندنه میزان استخراج بالاتری نسبت به روش سوکسله از خود نشان می‌دهد.

جدول ۲ نتیجه‌های آزمون‌های CHNS بر جامدهای باقی‌مانده پس از استخراج

عناصر	درصد وزنی هر عنصر بر پایه حلال و نوع آزمایش				
	تکاندنه در دمای $55^{\circ}\text{C}$ و پنج مرحله استخراج			سوکسله	
	ACD	AC	CF	ACD	AH
C	۵٫۲۸	۶٫۸۵	۵٫۱۲	۶٫۲۰	۶٫۸۵
H	۱٫۱۲	۱٫۰۲	۱٫۰۴	۱٫۰۰	۱٫۰۲
N	۰٫۱۳	۰٫۱۷	۰٫۱۸	۰٫۱۶	۰٫۱۸
S	۰٫۲۳	۰٫۳۶	۰٫۴۰	۱٫۷۶	۲٫۰۱
مجموع	۶٫۷۵	۷٫۳۳	۶٫۷۴	۹٫۱۲	۱۰٫۰۵

از لحاظ کیفی نتیجه‌های جدول‌های ۱ و ۲ همخوانی دارند، ولی از دید کمی این‌گونه به‌نظر می‌رسد که تفاوت از غیرهمگن بودن لجن نفتی به‌وجود آمده باشد. همچنین، نتیجه‌های جدول ۲ نشان می‌دهد که کربن در فاز جامد پس از استخراج با حلال‌های متفاوت بازمی‌وجود دارد. بنابراین،

جدول ۴ نتیجه‌های درصد استخراج هیدروکربن‌ها از لجن نفتی نسبت به کل هیدروکربن‌های موجود در لجن

سوکسله	تکاننده		حلال مورد آزمایش نسبت حجمی (v: v)
	در دمای ۵۵ °C پنج مرحله استخراج	در دمای محیط ۳ مرحله استخراج	
۷۱,۷۳	۸۲,۶۵	۷۴,۷۸	کلروفرم (CF)
-	۷۸,۴۸	۷۴,۷۵	کلروفرم: استون (۱:۱) (AC)
۷۶,۶۰	-	۷۱,۲۱	نرمال هگزان: استون (۱:۱) (AH)
۷۶,۹۷	۷۸,۹۸	۷۴,۸۱	کلروفرم: دی کلرومتان: استون (۱:۱:۱) (ACD)

بهترین حالت‌ها آزمون‌های اندازه‌گیری CHNS انجام شد و مشخص شد که حلال‌های آلی قادر به اندازه‌گیری کل هیدروکربن‌های نفتی موجود در لجن نیستند. در نتیجه برای تعیین مقدار کل هیدروکربن‌های آلی لجن نفتی، اندازه‌گیری با سوانگاری گازی فاز مایع پس از استخراج هیدروکربن‌ها، کافی نیست و برای اندازه‌گیری هیدروکربن‌ها باید مقدار آن‌ها در فاز جامد نیز مدنظر قرار گیرد.

### سیاسگزاری

از آقایان مهندس احسان قاسم نژاد، مرتضی عطائی، علیرضا عسکری و سید محمد جواد دشتی و از نیروهای کنترل کیفیت انبارهای نفت منطقه کرمان (شهید احمدی روشن، شهید حاج قاسم سلیمانی رفسنجان و سیرجان) که در انجام این پژوهش ما را یاری نموده‌اند، صمیمانه تشکر می‌نمائیم.

برپایه جدول‌های ۳ و ۴ به این نتیجه می‌رسیم که حلال‌ها همه هیدروکربن آلی لجن‌های نفتی را استخراج نمی‌کنند و معیار دقیق اندازه‌گیری کل هیدروکربن‌های نمونه‌های جامد نفتی صنعتی که در بسیاری از پژوهش‌ها مد نظر قرار گرفته شده را به چالش می‌کشد. به‌ویژه در مواردی که حذف هیدروکربن‌ها به روش زیست‌فناوری انجام و مقدار هیدروکربن‌ها پیش و پس از حذف برپایه جداسازی با حلال‌های آلی تعیین شده است [۷].

### نتیجه‌گیری

در خصوص اندازه‌گیری هیدروکربن‌ها در بسیاری از پژوهش‌ها مقیاس حذف هیدروکربن‌ها پیش و پس از تخریب زیستی با یک یا ترکیب چند حلال آلی گزارش شده است. در این مطالعه ابتدا جداسازی هیدروکربن‌ها با حلال با آزمون‌های معتبر و استاندارد اروپا و آمریکا بررسی و بهترین نتیجه‌ها در جداسازی با حلال گزارش شد. سپس بر روی

### مراجع

- [1] Law, R.J.; Klungsoyr, J.; Inter. J. Environ. Poll. 13, 262-283, 2000.
- [2] Hu, G.; Li, J.; Huang, S.; Li, Y.; J. Environ. Sci. Health, Part A. 51, 921-929, 2016.
- [3] Schwab, A.P.; Su, J.; Wetzal, S.; Pekarek, S.; Banks, MK.; Environ. Sci. Tech. 33, 1940-1945, 1999.
- [4] Ramirez, D.; Shaw, L.J.; Collins, C.D.; Environ. Sci. Poll. Res. 28, 5867-5879, 2021.
- [5] Hamidi, Y.; Ataei, S.A.; Sarrafi, A.; J. Chem. Tech. Biotech. 95, 904-912, 2020.

- [6] Júnior, I.P.; dos Santos, J.M.; Ataíde, C.H.; Duarte, C.R.; J. Petrol. Sci. Eng. 195, 107760, 2020.
- [7] Cébron, A.; Faure, P.; Lorgeoux, C.; Ouvrard, S.; Leyval, C.; Environ. Poll. 177, 98-105, 2013.
- [8] EPAU.; "SW-846 Method 3540C: Soxhlet Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste", U.S., 1996.
- [9] ASTM.; "Annual Book of ASTM Standards. Extraction of solid waste samples for chemical analysis using Soxhlet extraction, D5369. USA: American Society for Testing and Materials", 2005.
- [10] Hartonen, K.; Bøwadt, S.; Dybdahl, H.P.; Nylund, K.; Sporning, S.; Lund, H.; Oreld, F.; J. Chroma. A. 958, 239-248, 2002.
- [11] McHugh, M.; Krukonis, V.; "Supercritical fluid extraction: Principles and Practice", Elsevier, 2013.
- [12] Hartonen, K.; "Supercritical fluid extraction and pressurized hot water extraction", Helsinki, 1999.
- [13] Saari, E.; Perämäki, P.; Jalonen, J.; Microchimica Acta, 158, 261-268, 2007.
- [14] Richter B.E.; J. Chroma. A. 874, 217-224, 2000.
- [15] Machín-Ramírez, C.; Okoh, A.I.; Morales, D.; Mayolo-Deloisa, K.; Quintero, R.; Trejo-Hernández, M.R.; Chemosphere 70, 737-744, 2008.

## Comparison of measuring methods for hydrocarbons in oily sludge: Elemental analysis in solid phase or gas chromatography in liquid phase

Yasser Hamidi<sup>1</sup>, Seyed Ahmad Ataei<sup>2,\*</sup>, Amir Sarafi<sup>2</sup>

1. Ph.D Student in Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.

2. Associate Prof. of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.

**Abstract:** It is important to determine the exact amounts of hydrocarbons in the solid organic matter. This research was conducted on the oily sludge obtained from dredging of oil depots of National Iranian Oil Products Distribution Company in Kerman province. For this purpose, the amount of sludge hydrocarbons after extraction with organic solvents in the liquid phase was measured by gas chromatography (GC) method. The results were evaluated by CHNS elemental analysis test before and after the separation of sludge hydrocarbons in the solid phase. The results showed that different organic solvents (normal hexane, dichloromethane, chloroform, acetone and their combination) in different extraction methods (Soxhlet and Shaker methods) and under different conditions (temperature and number of extraction steps) could not separate all the hydrocarbons from oily sludge. As a result, the amount of total petroleum hydrocarbons (TPHs) of real samples reported from dissolution in the liquid phase in most studies is incomplete and their residual value in the solid phase should also be considered.

**Keywords:** Oily sludge, Organic solvents, CHNS Elemental analysis, Gas Chromatography, Hydrocarbon