فصلنامه علوم محیطی، دوره هفدهم، شماره ۱، بهار ۱۳۹۸

۲۵-۴۰

شناسایی و طبقه‌بندی پسماند مولکولارسیو و پسماند کاتالیست تولیدی در مجتمع‌های پتروشیمی و امکان‌سنجی قابلیت بازچرخش آن

احمدرضا فرزانه[۱]، مریم میرابی[۱]، مهدی جلیلی قاضی زاده[۲]* و مریم عباسی[۱]*

[۱] گروه مهندسی محیط زیست، پردیس فنی مهندسی عباسپور، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

[۲] گروه فناوری‌های محیط زیست، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۶/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۱۴

فرزانه، ا.، م. میرابی، م. جلیلی قاضی زاده و م. عباسی. ۱۳۹۸. شناسایی و طبقه‌بندی پسماند مولکولارسیو و پسماند کاتالیست تولیدی در مجتمع‌های پتروشیمی و امکان‌سنجی قابلیت بازچرخش آن. فصلنامه علوم محیطی. ۱۷(۱):۲۵-۴۰.

سابقه و هدف: منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس واقع در عسلویه دارای واحدهای پتروشیمی بسیاری می‌باشد که سالانه حجم قابل توجهی از انواع پسماندهای مختلف (اعم از عادی و خطرناک) در این واحدها تولید می‌شود. دو مورد از مهمترین پسماندهای تولیدی در مجتمع‌های پتروشیمی، پسماند مولکولارسیو و پسماند کاتالیست می‌باشد که بر اساس آمار موجود، بطور میانگین و طی ۲۵ سال آینده، سالانه ۳۰۰۰ تن پسماند مولکولارسیو و ۲۰۰۰ تن پسماند کاتالیست در این منطقه تولید می‌شود. نظر بضرورت مدیریت بهینه پسماندهای صنعتی، هدف اولیه این پژوهش شناسایی و طبقه‌بندی این دو نوع پسماند می‌باشد و در ادامه، قابلیت بازیابی این پسماندها و بطور خاص امکان‌سنجی استفاده از آن‌ها در ساخت بتن بررسی می‌شود.

مواد و روش‌ها: در ابتدا شناسایی و طبقه‌بندی این دو پسماند با استفاده از آزمایش‌های آنالیز عنصری، اندازه‌گیری فلزهای سنگین و تعیین ترکیب‌های آلی و مقایسه آن با استاندارد سمیت EPA انجام شده است. در ادامه بمنظور امکان‌سنجی استفاده از این دو نوع پسماند در ساخت بتن، طرح اختلاط اولیه بتن که شامل چگونگی جایگزینی این دو پسماند با سیمان است تهیه شده و بر اساس آن نمونه‌های بتن ساخته شده است. اندازه‌گیری مقاومت ۷ روزه بتن و انجام آنالیز سمیت قابل نشت (TCLP) از دیگر آزمایش‌هایی است که بمنظور امکان‌سنجی قابلیت بازیافت این پسماندها از دیدگاه فنی و محیط‌زیستی انجام شده است.

نتایج و بحث: اجزای اصلی تشکیل‌دهنده هر دو پسماند ترکیب‌های SiO_2 و Al_2O_3 بوده که از این جهت قابلیت اولیه جایگزینی با سیمان در ساخت بتن را دارا می‌باشد. بر اساس نتایج آنالیز فلزهای سنگین، با توجه به مقادیر قابل توجه عنصر کرم در پسماند مولکولارسیو (معادل ppm11) می‌توان این پسماند را در گروه پسماندهای خطرناک صنعتی طبقه‌بندی نمود. همچنین آنالیز ترکیب‌های آلی نشان می‌دهد که مقادیر همه ترکیب‌های آلی موجود در این دو نوع پسماند از استاندارد مجاز پسماند خطرناک کمتر است. نتایج مقاومت فشاری ۷ روزه پسماند مولکولارسیو نشان می‌دهد که استفاده از این پسماند در ساخت بتن سبب بهبود گیرش اولیه بتن می‌شود و این بدلیل میزان قابل

* Corresponding Author. *E-mail Address*: ma_jalili@sbu.ac.ir

توجه ترکیب اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) در این پسماند می‌باشد و جایگزینی ۱۰٪ از این پسماند می‌تواند بعنوان مقدار بهینه برای افزایش گیرش اولیه بتن مدنظر قرار گیرد. این در حالی است که پسماند کاتالیست تأثیر مثبتی بر گیرش اولیه بتن ندارد. در نهایت آنالیز TCLP نشان می‌دهد بتن‌های ساخته شده با این دو پسماند در دسته‌بندی مواد غیرخطرناک قرار گرفته که این مساله ناشی از خاصیت تثبیت‌کنندگی بتن می‌باشد.

نتیجه‌گیری: بررسی اولیه ویژگی‌های پسماند مولکولارسیو وپسماند کاتالیستی حاکی از آن است که امکان استفاده از این دو نوع پسماند در ساخت بتن از دیدگاه فنی و محیط‌زیستی وجود داشته و انجام آزمایش‌های تکمیلی در این مورد ضرورت دارد.

واژه‌های کلیدی: پسماند مولکولارسیو، پسماند کاتالیست، پتروشیمی، بازیافت.

مقدمه

امروزه نقش کلیدی صنعت پتروشیمی در گسترش اقتصادی کشورهای مختلف جهان بر کسی پوشیده نیست و نیاز روزافزون جوامع بشری به محصول‌های تولیدی آن، توجه بیشتر کشورها را به ایجاد کارخانه‌های تولیدی و جلب سرمایه به سمت پتروشیمی معطوف داشته است. در حال حاضر تولیدکنندگان عمده پتروشیمی آمریکا، کشورهای اروپایی و عربستان سعودی هستند. بررسی روند منبع‌های هیدروکربوری و توزیع جغرافیایی آنها نشان می‌دهد، تا افق ۲۰۲۵ میلادی پنج کشور حوزه خلیج فارس شامل ایران، عربستان سعودی، کویت، عراق و امارات متحده عربی بعنوان عمده‌ترین تولیدکنندگان نفت و کشورهای روسیه، ایران، قطر، عربستان سعودی و امارات متحده عربی پنج تولیدکننده اصلی گاز در آن زمان خواهند بود. در این بین ایران بر مبنای دسترسی به مواد اولیه گازی برای تولید محصول‌های اساسی الفینی و دارای پیوند چندگانه، توانمندی خاصی در تولید و صدور محصول‌های پتروشیمی دارد (Sadeghirad *et al*., 2015). در صنایع پتروشیمی نظیر بیشتر صنایع شیمیایی، مواد زایدی تولید می‌شود که نیاز به مدیریت منسجم دارد. اگرچه در دنیا تأکید بر کمینه‌سازی این مواد، سیاستی است که در دو دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است، ولی در کشورهایی که تجربه صنعتی و کنترل‌های محیط-زیستی در صنعت رشد چندانی نداشته، تأکید بیشتر بر تصفیه و دفع نهایی است. در هر صورت انتخاب روش بهینه مدیریت پسماندهای تولیدی در صنایع پتروشیمی (از کاهش در مبداء تا دفع نهایی) در هر مورد، مستلزم شناسایی فرآیند و مشخصه‌سازی پسماندهای تولیدی طی فرآیند می‌باشد (Sade *et al*., 2012). در سال ۲۰۰۶ پسماندهای صنعتی تولیدی در واحد الفین که یکی از مهمترین واحدها در پتروشیمی بندرامام است را در هفت گروه شامل الف- کاتالیست‌ها (پالادیوم، نیکل)؛ ب- جاذب‌ها وغربال‌های مولکولی؛ ج- روغن‌های زاید و تعویضی؛

د- زایده‌های ناشی از تعمیرات اساسی و جزئی (فلزها و پشم شیشه)؛ ه- کک و هیدروکربن‌ها؛ و- لجن‌ها و ز- بشکه‌های خالی، مواد بسته بندی و غیره طبقه‌بندی نمودند (Sabzalipoor *et al*., 2006). در تحقیق‌های دیگر و با بررسی ۱۶ پتروشیمی واقع در شهرستان ماهشهر، عمده پسماندهای تولیدی در این منطقه، رزین و جاذب کارکرده، کاتالیست مستعمل، آنتراسیت و کربن فعال کارکرده، سرامیک بال، آجرنسوز، عایق، پلیت، خاکستر زباله‌سوز، زائده‌های پلاستیکی ناشی از تعمیرات، روغن و گریس، ظروف خالی مواد شیمیایی، لجن کاتالیستی و کک گزارش شده است (Nejad bahadori *et al*., 2010; Jafarzadeh and Abbasi, 2007). بر این اساس طیف مختلفی از پسماندهای صنعتی در پتروشیمی‌ها تولید می‌شود که بسته به نوع فرآیند و محصول تولیدی می‌تواند ماهیت و اثرهای محیط‌زیستی متفاوتی داشته باشد. در

این بین دو نوع از مهمترین پسماندهای تولیدی که در بیشتر صنایع پتروشیمی تولید شده و در همه گزارش‌ها و تحقیق‌های قبلی بدان اشاره شده است، پسماند مولکولارسیو (جاذب) و کاتالیست می‌باشد. هر دو این نوع پسماندها از ماده اولیه‌ای به نام زئولیت ساخته شده است. زئولیت‌ها بطور کلی به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم شده که زئولیت طبیعی می‌تواند ناخالصی و ناهماهنگی‌هایی داشته باشد ولی نوع مصنوعی دارای درجه خلوص بالاتر بوده و برای کاربری‌های مشخص طراحی و تولید می‌شود. زئولیت مصنوعی در صنعت سه کاربرد اصلی شامل پاک‌کننده‌ها و زداینده‌ها، جاذب‌های سطحی و خشک‌کننده‌ها و کاتالیزورها دارد. مولکولارسیوها، آلومینوسیلیکات‌های هیدراته کریستالی با ساختار شبکه‌ای هستند و هسته اصلی آنها آلومینیوم و یا سیلیس است که از ۴ جهت به اتم‌های اکسیژن متصل هستند. فرمول مولکولی مولکولارسیوها $M_{2/n}O.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$ می‌باشد. مولکولارسیو در صنعت پتروشیمی بطور کلی نقش جاذب رطوبت را ایفا نموده و بعنوان خشک‌کن برای گازها و مایعات کراک شده و هم‌چنین خشک‌کن بنزن و پروپیلن بکار می‌رود (UOP, 2000; Sherman, 1999). کاتالیست‌ها نیز یکی دیگر از اجزاء کلیدی در فرآیندهای شیمیایی در صنعت پتروشیمی می‌باشند. مصرف زئولیت بعنوان کاتالیست حدود ۲۷٪ کل بازار زئولیت را تشکیل می‌دهد که در پروسه‌های هیدروکسیلی (فنل)، آلکیلاسیون (اتیل بنزن) کاربرد داشته و بیشترین میزان کاتالیست‌های زئولیتی در پروسه هیدورکراکینگ کاتالیستی مصرف می‌شود (Yilmaz and Muller, 2009).

ساختار اصلی مولکولارسیو و کاتالیست از دو ترکیب اصلی SiO_2 و Al_2O_3 می‌باشد (Antonovič *et al*., 2010) که در اثر مرور زمان و استفاده پی در پی از این مواد در صنعت پتروشیمی، به تدریج فعالیت آن‌ها کاهش یافته و برای وارد شدن دوباره به فرآیند، نیازمند احیا شدن می‌باشند. پس از چندین بار احیاسازی این مواد بطور کامل قابلیت خود را از دست داده و به‌صورت پسماند از چرخه فرآیند خارج می‌شوند (Nan su *et al*., 2001; Marafi and Stanislaus, 2008). این ضایعه‌ها سالانه حجم زیادی از پسماندهای تولیدی در صنایع پتروشیمی را تشکیل می‌دهند، که با توجه به وجود گاهی ترکیب‌های خطرناک در داخل آن، در صورت تجمع و نبود مدیریت صحیح، افزون بر صرف هزینه قابل توجه جهت نگهداری، می‌تواند مشکل‌های محیط زیستی زیادی را ایجاد کند. استفاده از پسماندهای زئولیتی (شامل مولکولارسیو و کاتالیست) بعنوان مواد خام برای تولید محصول‌های دیگر می‌تواند بعنوان یک راه مناسب برای مدیریت این نوع پسماندها و در عین حال بازیابی منبع‌ها مدنظر قرار گیرد. بدین منظور لازم است در گام اول تحقیق‌های مختلفی در راستای امکان‌سنجی بازیافت این ضایعه‌ها با در نظر گرفتن کلیه معیارهای فنی، اقتصادی و محیط‌زیستی انجام گیرد. رودزیونس و همکاران مزیت‌های استفاده مجدد از پسماندهای زئولیتی در مصالح ساختمانی را در چند بعد زیر بیان کردند: ابعاد محیطی (مصرف کمتر سیمان، کاهش انتشار کربن دی‌اکسید)، ابعاد اقتصادی (قیمت پسماند زئولیت به نسبت کمتر از سیمان است)، مزیت‌های تخصصی و تکنولوژیکی (بالا بردن ویژگی‌ها و مشخصات مخلوط بتن و مقاومت بیشتر بتن بطور دقیق مانند دوغاب و ملات) (Rudžionis *et al*., 2010). دِوک و همکاران بر یک نوع پسماند کاتالیستی در برزیل مطالعاتی انجام دادند که در آن مجموع ترکیب‌ها SiO_2 و Al_2O_3 بیش از ۹۰٪ از کل ترکیب‌های کاتالیست را تشکیل می‌داد. اگرچه ناخالصی‌های دیگری همچون اکسیدهای P_2O_5 و La_2O_3 و NiO و V_2O_5 نیز در آن وجود داشت، ولی نتایج تحقیق گویای آن است که با وجود شباهت زیاد ترکیب‌های این ماده به سیمان، وجود ترکیب‌های ناخالص دیگر حتی با وجود میزان اندک می‌تواند خاصیت پوزولانی را تا حد زیادی با کاهش مواجه می‌کند (Dweck *et al*., 2008).

بررسی سابقه موضوع نشان می‌دهد مطالعات زیادی در مورد پسماندهای کاتالیستی و استفاده از آن‌ها

در ساخت برخی مصالح ساختمانی انجام شده است، اما تاکنون مطالعه جامعی برروی استفاده از پسماندهای مولکولارسیو تولیدی برای ساخت مصالح ساختمانی انجام نشده است. از سوی دیگر نکته مهمی که در مورد استفاده از پسماندها در ساخت مصالح ساختمانی می‌بایست مدنظر قرار گیرد آن است که مطالعات امکان‌سنجی می‌بایست بطور مشخص در مورد انواع مختلف پسماند به‌صورت موردی و جداگانه انجام شود تا در صورت قابلیت استفاده از پسماند در ساخت مصالح ساختمانی تأثیرهای اصلی آن در این عملیات نیز بررسی شود. از طرفی وجود صنایع گوناگون پتروشیمی در منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس سبب شده است که حجم زیادی از این پسماندها در این منطقه جمع شود و از این‌رو لزوم بیان یک راهکار مدیریتی مناسب برای این نوع پسماندها بیش از پیش احساس می‌شود. بر این اساس، هدف اولیه این پژوهش شناسایی این دو پسماند و میزان ترکیب‌های عمده تشکیل‌دهنده آن‌ها بوده و هدف دوم امکان‌سنجی استفاده از این دو نوع پسماند بعنوان جایگزین سیمان در ساخت بتن و بررسی اثر هریک از آن‌ها بر روی گیرش اولیه پسماند (مقاومت هفت روزه) با در نظر گرفتن ملاحظات فنی و محیط زیستی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

شناسایی پسماند مولکولارسیو و کاتالیست

دو نوع پسماند مهم تولیدی در صنعت پتروشیمی شامل مولکولارسیو و کاتالیست بعنوان مواد اصلی این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است. یکی از منطقه‌های مهم دربردارنده صنایع پتروشیمی در ایران منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس در عسلویه است که مجتمع‌های پتروشیمی زیادی را در خود جای داده است. بر اساس آخرین آمار به‌دست‌آمده، در منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس در عسلویه طی ۲۵ سال آینده، بطور میانگین سالانه ۳۰۰۰ تن مولکولارسیو و ۲۰۰۰ تن کاتالیست ناشی از فعالیت صنایع پتروشیمی تولید می‌شود. ازآنجاکه ماده اولیه هر دو نوع پسماند زئولیت مصنوعی بوده و برای کلیه مجتمع‌های پتروشیمی واقع در منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس از یک منبع تامین و خریداری می‌شود، بنابراین بعنوان نمونه از مولکولارسیو مصرف‌شده متعلق به واحد پتروشیمی آریاساسول (دارای دانسیته ۸۷۶/۷۶ گرم بر لیتر) و کاتالیست مستعمل از نوع کاتالیست اکسید نیکل و متعلق به واحد پتروشیمی مروارید (با دانسیته ۱۴۵۴/۴ گرم بر لیتر) نمونه‌برداری شده و به اندازه دانه‌های سیمان پرتلند قابل عبور از مش ۲۰۰ یعنی کوچکتر از ۷۵ میکرون خرد شده‌اند. با توجه به اینکه هر دو نوع پسماند در طی فرآیند از نظر فیزیکی خرد می‌شوند، بنابراین بنابر پیوست یک از بخش ۲۶۱ قانون فدرال آمریکا، نمونه‌برداری از پسماندهای پودری و خردشده به روش ASTM D346-75، انجام گردید (ASTM, 2011). در ادامه بمنظور شناسایی بیشتر این دو نوع پسماند و امکان‌سنجی قابلیت استفاده از آن‌ها در ساخت بتن، آنالیزهای تکمیلی زیر انجام شده است.

آنالیز عنصری

بمنظور آنالیز عنصری پسماند مولکولارسیو و کاتالیست از آنالیز X-Ray براساس استاندارد ASTM E1621-13 استفاده شده است (ASTM, 2013). این روش همان طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس است که یکی از انواع روش‌های آنالیز عنصری محسوب می‌شود. در این روش، پرتو ایکس به نمونه مجهول تابیده و در اثر برانگیختن اتم‌ها سبب پدید آمدن پرتو ایکس ثانویه می‌شود، سپس با تعیین طول موج، عنصر یا عناصر مورد نظر را می‌توان شناسایی کرد.

آنالیز فلزهای سنگین

یکی دیگر از آنالیزهای موثر در شناسایی و طبقه‌بندی پسماندهای صنعتی، آنالیز فلزهای سنگین می‌باشد که به روش ICP-OES طبق استاندارد ASTM D4698-92 در مورد دو نوع پسماند انجام شده است.

آنالیز ترکیب‌های آلی

بمنظور شناسایی ترکیب‌های آلی موجود در پسماند مولکولارسیو و کاتالیست، آنالیز کیفی GC-Mass براساس استاندارد ASTM D4128-06 انجام شده است (ASTM, 2012).

بعد از شناسایی دو نوع پسماند به منظور امکان‌سنجی استفاده از آن‌ها بعنوان جایگزینی با سیمان در ساخت بتن و بررسی گیرش اولیه هرکدام از آن‌ها، لازم است طرح اختلاطی برای ساخت آن تعریف کرده که قبل از بیان این موضوع، مختصری در مورد مصالح اصلی استفاده شده در ساخت بتن مورد نظر این پژوهش شرح داده می‌شود.

ویژگی‌های مصالح

سیمان مورد استفاده در این پژوهش، سیمان پرتلند نوع ۲ نائین متعلق به استان اصفهان بوده که ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن در جدول شماره ۱ و در مقایسه با دو استاندارد معتبر ASTM C150 و استاندارد EN 197-1 نمایش داده شده است (ASTM, 2017; BS EN 197-1, 2011). همچنین شن و ماسه استفاده شده متعلق به معدن شهریار (۴۰ کیلومتری تهران) می‌باشد.

جدول ۱- ترکیب‌های شیمیایی و ویژگی‌های فیزیکی سیمان پرتلند نوع ۲ نائین اصفهان

Table 1. Chemical composition and physical properties of Naeen cement

مشخصه مورد آزمون Test item		سیمان نائین Naeen cement	استاندارد ASTM C150	استاندارد EN 197-1
SiO_2 (%)		20.5-21.40	-	-
Al_2O_3 (%)		4.70-5.10	-	-
Fe_2O_3 (%)		3.50-3.90	-	-
CaO (%)		63.00-64.50	-	-
MgO (%)		2.20-2.80	≤6.0	-
SO_3 (%)		1.50-1.80	≤3.5	≤3.5
Total alkali (%)		0.8-1.1	-	-
LOI (%)		1.50-1.80	≤3.0	≤5.0
Cl (%)		0.005-0.020	-	≤0.1
Blain (cm^2/gr)		3250-3450	≥2800	-
Setting time initial (min)		90-110	≥45	≥60
Setting time final (min)		160-190	≤375	-
Soundness (exp) (min)		0.50-1.40	-	≤10.0
Autoclave expansion (%)		0.10-0.25	≤0.8	-
Compressive strength (kg/cm^2)	2days	180-200	-	≥100
	3days		≥100	-
	7days		≥160	-
	28days	450-490	-	≥ 425, ≤ 625

طرح اختلاط بتن

در این پژوهش، بتن در قالب‌های مکعب استاندارد به سایز ۱۵×۱۵×۱۵ سانتیمتر مکعب ساخته شده است. نسبت آب به سیمان ۰/۵۰ و عیار سیمان ۳۵۰ در نظر گرفته شد. بنابراین در ساخت یک نمونه استاندارد آزمایشگاهی که وزن کلی آن ۸۷۶۷ گرم است، ۱۳۱۰ گرم سیمان (معادل ۱۵ درصد)، ۳۷۵۰ گرم شن(معادل ۴۲/۷ درصد)، ۳۰۵۲ گرم ماسه (معادل ۳۴/۸ درصد) و باقیمانده نیز آب می‌باشد. در هر بار طرح اختلاط مولکولارسیو با میزان ۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪، ۲۰٪ و ۲۵٪ وزنی با سیمان جایگزین شده و کاتالیست اکسید نیکل نیز با مقدار ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪ وزنی جایگزین سیمان می‌شود. نسبت‌های مصالح مختلف در جدول شماره ۲ برای یک نمونه مکعب بتنی نشان داده شده است.

مصالح سنگی (شن و ماسه) در میکسر به خوبی بهم خورده و سیمان و پسماند را بطور کامل مخلوط کرده و در یک زمان به آن اضافه می‌شوند. مصالح داخل قالب مکعبی بتن در سه لایه کوبیده شده و بعد از حدود ۲۴ ساعت از قالب

درآمده و در داخل حوضچه آب قرارداده می‌شود و سپس برای انجام تست مقاومت فشاری ۷ روزه بیرون آورده می‌شوند.

جدول ۲- طرح اختلاط نمونه‌های بتنی

Table 2. Mixture proportioning of concrete samples

درصد جایگزینی Substitution	ماده (گرم) Material (g)			
	سیمان Cement	شن Gravel	ماسه Sand	پسماند Waste
0%	1310	3750	3052	0
5%	1245	3750	3052	65
10%	1179	3750	3052	130
15%	1114	3750	3052	196
20%	1048	3750	3052	262
25%	983	3750	3052	328

آنالیز مقاومت فشاری

بمنظور امکان‌سنجی فنی استفاده از پسماندهای مولکولارسیو و کاتالیست در ساخت بتن، آنالیز مقاومت فشاری بعنوان مهمترین شاخص عملکرد بتن مدنظر قرار گرفته است. بر این اساس تست مقاومت فشاری با استفاده از دستگاه تمام اتوماتیک (SERVOTRONIC CO 162) ساخت شرکت آزمون ساز مبنا و براساس استاندارد ASTM C39 انجام شده است (ASTM, 2017). ظرفیت دستگاه KN2000 و دقت آن KN1 می‌باشد. همچنین نرخ سرعت بارگذاری Kgf/Sec 240 تنظیم شده است.

آنالیز TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure)

بمنظور شناسایی اثرهای امکان پذیر محیطزیستی استفاده از پسماند در ساخت بتن و امکان‌سنجی این فرآیند از دیدگاه محیطزیستی، انجام آنالیز TCLP برای فلزهای سنگین بر روی نمونه‌های بتن ساخته شده مدنظر قرار گرفته است. آنالیز TCLP میزان نشت آلاینده‌های مختلف از پسماند را در شرایط بارندگی شبیه‌سازی کرده و بعنوان شاخص اصلی برای طبقه‌بندی پسماندهای خطرناک بکار می‌رود. بر این اساس انجام این آزمایش پس از تعیین درصد بهینه پسماند افزودنی به بتن و تنها روی نمونه¬های بتن با درصد بهینه مولکولارسیو و کاتالیست به روش EPA Method 1311 انجام شده است (EPA, 1992). در ادامه و به منظور به‌دست آوردن غلظت فلزهای سنگین در این نمونه‌ها از روش ICP-MASS و طبق استاندارد ASTM D5673-16عمل شده است (ASTM, 2016).

نتایج و بحث

آنالیز عنصری

نتایج آنالیز X-ray انجام شده بر روی دو پسماند در جدول شماره ۳ آمده است. همانطور که در جدول قابل مشاهده است ترکیب اصلی تشکیل‌دهنده هر دو پسماند SiO2 و Al2O3 می‌باشد. ازآنجاکه عامل اصلی در میزان فعالیت پوزولانی هر ماده بستگی به میزان سه اکسید SiO2، Al2O3 و Fe2O3 دارد، میزان قابل توجه این سه اکسید در ساختار این دو نوع پسماند (مولکولارسیو ۶۰٪ و کاتالیست اکسید نیکل ۲۷٪) گویای آن است که این دو پسماند پتانسیل استفاده در ساخت بتن را دارا می‌باشند. اگرچه با توجه به ترکیب‌های موجود در پسماند مولکولارسیو به نظر می‌رسد، این پسماند در مقایسه با پسماند کاتالیست جایگزین بهتری برای سیمان باشد، ولی درصد LOI[1] که به نوعی بیانگر میزان ترکیب‌های آلی در ماده می‌باشد، در مولکولارسیو (۱۸٪) کمابیش دو برابر کاتالیست (۹/۷۲٪) بوده که این موضوع می‌تواند سبب ایجاد مشکل در هیدراسیون سیمان، تأثیر روی مقاومت و استحکام بتن شود. وجود مقادیر بالای اکسید نیکل در

ضایعات کاتالیست (۵۷/۹٪) موید آن است که این پسماند از ابتدا بر پایه اکسید نیکل بوده است.

جدول ۳- ترکیب‌های شیمیایی تشکیل‌دهنده پسماند مولکولارسیو و پسماند کاتالیست

Table 3. Chemical composition of the spent molecular sieve and spent catalyst

نام ترکیب Composition	پسماند مولکولارسیو(درصد) Spent molecular sieve (percent)	ضایعات کاتالیست(درصد) Spent catalyst (percent)
SiO_2	38.556	24.877
Al_2O_3	19.956	0.516
Fe_2O_3	1.463	1.833
CaO	2.596	0.507
Na_2O	6.372	0.143
MgO	3.009	0.098
K_2O	9.698	0.149
TiO_2	0.122	0.08
MnO	0.018	0.025
P_2O_5	0.089	0.04
LOI	18	9.72
SO_3	-	2.78
CuO	-	0.58
NiO	-	57.9

جدول ۴- غلظت فلزهای سنگین پسماند مولکولارسیو و پسماند کاتالیست(ppm)

Table 4. Element analysis of the spent molecular sieve and spent catalyst

فلزات سنگین Heavy metal	پسماند مولکولارسیو Molecular sieve	ضایعات کاتالیست Spent catalyst
As	<1	<1
Ba	5	5
Cd	<0.1	<0.1
Co	<1	61
Cr	11	4
Cu	3	132
Hg	<0.1	<0.1
Mn	14	4
Pb	<1	<1
Zn	12	245

آنالیز فلزهای سنگین

نتایج آنالیز فلزهای سنگین که به روش ICP-OES برای پسماند مولکولارسیو و پسماند کاتالیست انجام شده در جدول شماره ۴ آمده است.

اگرچه در زمان انجام این آزمایش به دلیل دسترسی نداشتن به دستگاه TCLP، غلظت فلزهای سنگین بصورت کل اندازه‌گیری شده است، اما مقایسه این نتایج با مقادیر سمیت مجاز نشان می‌دهد که میزان کرم (ppm11) در مقایسه با مقدار استاندارد TCLP آن که ppm5 می‌باشد، می¬تواند در شرایطی خاص این پسماند را در گروه پسماندهای خطرناک طبقه‌بندی نماید.

آنالیز ترکیب‌های آلی

باتوجه به نتایجی که در قسمت آنالیز عنصری به‌دست آمد و بمنظور شناسایی ترکیب‌های آلی موجود در هر دو نمونه پسماند، آنالیز کیفی GC-Mass انجام شده است. (جدول شماره ۵)

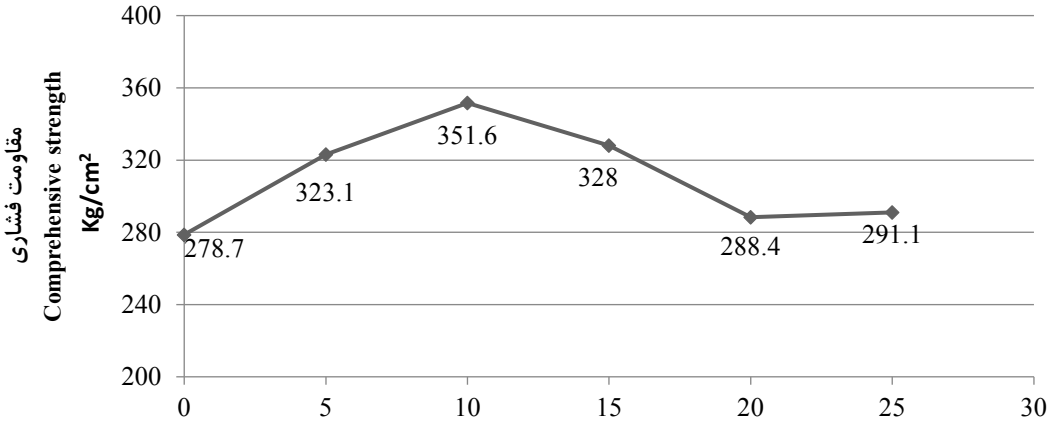
همان‌گونه که در جدول شماره ۵ دیده می‌شود ترکیب‌های آلی که بطور عمده از دیدگاه محیط‌زیستی، آلاینده بشمار می‌روند در مولکولارسیو نسبت به کاتالیست بیشتر بوده که این مساله بطور عمده به کارکرد این دو ماده و نوع فرآیند مرتبط می‌شود. بمنظور بررسی ملاحظات محیط‌زیستی بکارگیری این مواد در بتن، در مرحله دوم آنالیز کمّی GC-MASS برای مولکولارسیو انجام شد که نتایج آن نشان می‌دهد از میان آلاینده‌های مهم naphthalene و acenaphthylene به ترتیب با غلظت‌های ۱/۱ و ۰/۹ میکروگرم بر گرم مهمترین آلاینده‌های آلی موجود در این پسماند

می‌باشند. دیگر ترکیب‌های آلی موجود کمتر از حد تشخیص دستگاه (۰/۱ میکروگرم بر گرم) بوده است.

جدول ۵- ترکیب‌های آلی پسماند مولکولارسیو و پسماند کاتالیست

Table 5. Organic composition of the spent molecular sieve and spent catalyst

ترکیب‌ها Composition	پسماند مولکولارسیو Spent molecular sieve	کاتالیست Spent catalyst
BENZENE, 1-METHYL-4-(PHENYLMETHYL)	N.D	N.D[2]
BENZENE, 1-METHYL-2-[(3-METHYLPHENYL)METHYL]	N.D	N.D
BENZENE, 1,1'-METHYLENEBIS[4-METHYL]	N.D	N.D
NAPHTHALENE, 1,2,3-TRIMETHYLl-4-PROPENYL	N.D	N.D
METHANONE, BIS-(3-METHYLPHENYL)	N.D	N.D
ETHANOL, 2,2'-BIS-(METHYLIMINO)	N.D	N.D
CHLOROIODOMETHANE	شناسایی شد	شناسایی شد
N-FORMYLMORPHONLINE	N.D	N.D
METHANE, DIIODO	شناسایی شد	شناسایی شد
STYRENE	N.D	N.D
ETHYL BENZENE	N.D	N.D
BENZENE	N.D	N.D
NAPHTALENE	شناسایی شد	N.D
ACENAPHTYLENE	N.D	N.D
ACENAPHTHENE	شناسایی شد	N.D
FLURANTHENE	شناسایی شد	N.D
PYRENE	شناسایی شد	N.D
TOLUENE	N.D	N.D
BENZENE, 1,1'-ETHYLIDENEBIE	N.D	N.D
PHENANTHRAN	N.D	N.D
TRIMETHYL BENZENE	N.D	N.D
2-PHENYLNAPHTHALENE	N.D	N.D
DECANE	شناسایی شد	N.D
TETRADECANE	شناسایی شد	N.D
HEXZADECAN	شناسایی شد	N.D
BENZENE, 1-METHYL-3-(2-PHENYLETHENYL)	شناسایی شد	N.D



شکل ۱- تأثیر استفاده از پسماند مولکولارسیو برروی مقاومت فشاری ۷ روزه بتن

Fig. 1- Effect of using the spent molecular sieve on 7 days compressive strength of concrete

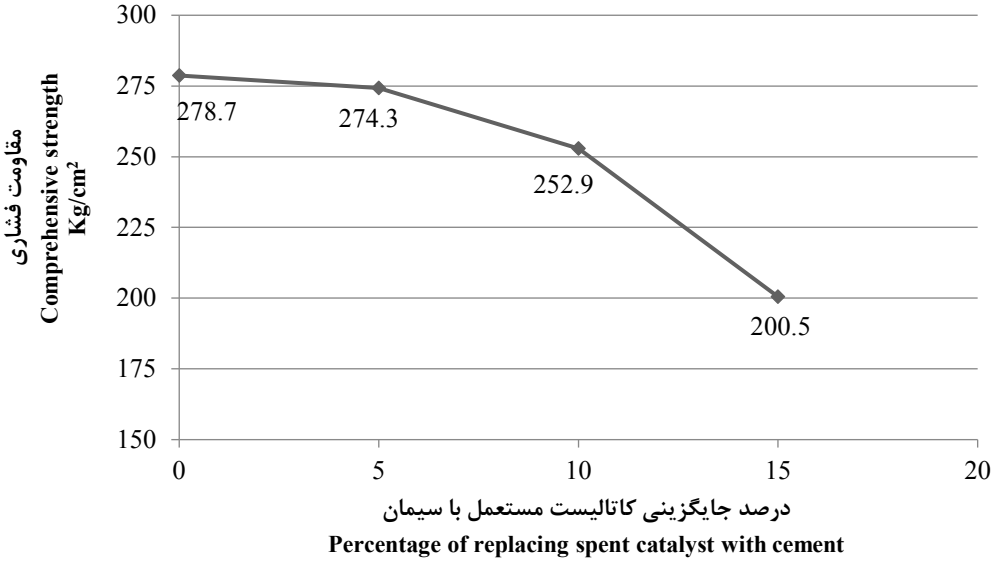
مقاومت فشاری ۷ روزه بتن پسماند مولکولارسیو

شکل ۱ تغییرات مقاومت فشاری ۷ روزه نمونه‌های ساخته شده بتن با درصدهای مختلف پسماند مولکولارسیو را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل مشخص است مقاومت فشاری ۷ روزه بتن ابتدا روند افزایشی و سپس روند کاهشی داشته است. در نمونه‌های با جایگزینی ۵٪ و ۱۰٪ پسماند با سیمان، مقاومت ۷ روزه افزایش داشته ولی در ادامه با اضافه شدن پسماند، این میزان با کاهش مواجه شده است. همچنین مقاومت فشاری ۷ روزه نمونه شاهد (بدون جایگزینی پسماند) کمتر از دیگر نمونه‌ها بوده که این مساله نشان می‌دهد اضافه کردن پسماند مولکولارسیو سبب افزایش گیرش در روزهای اول می‌شود. اگرچه وجود مقادیر قابل توجه ترکیب‌های آلی در پسماند مولکولارسیو (که در حدود ۱۸٪ درصد کل ترکیب‌ها را تشکیل می‌دهد) می‌تواند گیرش را با مشکل مواجه کند، ولی دلیل عملکرد بهتر این ماده در گیرش روزهای اولیه وجود میزان زیاد ترکیب Al_2O_3 به اندازه (۱۹/۹۵۶٪) می‌باشد و در پی آن افزایش ترکیب تری‌کلسیم-آلومینات C_3A ($3CaO, Al_2O_3$) که تأثیر مستقیم در افزایش گرمای واکنش در روزهای اول داشته، منجر به گیرش سریعتر می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که این پسماند افزون بر ویژگی‌های جایگزینی سیمان، قابلیت استفاده بعنوان ماده افزودنی برای گیرش سریعتر بتن در کاربردهایی مانند بتن‌ریزی در هوای سرد، بتن‌های پاششی (شاتکریت‌ها) و در مواردی که به دلیل کمبود قالب نیاز است قالب‌ها سریع‌تر باز شوند، استفاده می‌شود. باتوجه به تمام موارد گفته شده و باتوجه به شکل ۱ بهترین درصد جایگزینی این نوع پسماند با سیمان در ساخت بتن، استفاده از ۱۰٪ از این نوع پسماند می‌باشد، باید توجه داشت که به لحاظ محیط زیستی استفاده بیشتر از این نوع پسماند به معنای دفع بیشتر آن می‌باشد و همانطور که از شکل ۱ مشخص است با جایگزینی ۲۵٪ از این پسماند ، مقاومت فشاری ۷روزه مقدار بالاتری در مقایسه با نمونه شاهد (بدون جایگزینی با پسماند) را داراست، از این رو استفاده از ۲۵٪ از این نوع پسماند نیز ممکن می‌باشد.

پسماند کاتالیست

شکل ۲ تغییرات مقاومت فشاری ۷ روزه نمونه‌های ساخته شده بتن با درصدهای مختلف پسماند کاتالیست را نشان می‌دهد.



شکل ۲- تأثیر استفاده از پسماند کاتالیست برروی مقاومت فشاری ۷ روزه بتن

Fig. 2- Effect of using the spent catalyst on the 7 days compressive strength of concrete

شکل ۲، تغییرات مقاومت ۷ روزه بتن ساخته شده با پسماند کاتالیست را نشان می‌دهد که دارای یک روند کاهش بوده که این موضوع هم می‌تواند بدلیل کمبود ترکیب-های Al_2O_3 و CaO که سبب کاهش ترکیب C_3A شده،باشد و در نتیجه مقاومت روزهای اولیه کاهش پیدا می‌کند و همچنین وجود مقادیر بالای اکسید نیکل[3] در پسماند کاتالیست افزایش مقاومت نمونه بتن را از همان روزهای اول ساخت دچار اختلال می‌کند. در واقع این موضوع نشان‌دهنده این می‌باشد که کاتالیست اکسید نیکل، تأثیر مثبتی برروی گیرش سریعتر بتن نداشته و نمونه شاهد مقاومت ۷ روزه بالاتری را نسبت به تمام نمونه‌های ساخته شده با ضایعات کاتالیست، دارا می‌باشد. البته باید توجه داشت که در ۱۵٪ جایگزینی این نوع پسماند با سیمان، مقاومت ۷روزه از مقدار مقاومت استاندارد (با توجه به عیار سیمان انتخابی) ، کمتر می باشد

جدول ۶- آنالیز TCLP مربوطه به بتن های ساخته شده با پسماند مولکولارسیو و پسماند کاتالیست
Table 6. TCLP analysis of the spent molecular sieve and spent catalyst

فلزات سنگین Heavy metal	مولکولارسیو Molecular sieve	کاتالیست Catalyst		مولکولارسیو Molecular sieve	کاتالیست Catalyst
	25%	10%		25%	10%
Cr (ppm)	49.7	75.1	Nb (ppb)	<20	<20
Cd (ppb)	<20	<20	Mo (ppb)	56.5	148.2
Ba (ppb)	722.2	412.1	Sn (ppb)	<20	<20
As (ppb)	<20	<20	Sb (ppb)	<20	<20
Pb (ppb)	36.1	85.2	Te (ppb)	<20	<20
Hg (ppb)	<20	<20	Cs (ppb)	<20	<20
Ag (ppb)	<20	<20	La (ppb)	<20	<20
Li (ppb)	<20	<20	Ce (ppb)	<20	<20
Be (ppb)	<20	<20	Pr (ppb)	<20	<20
Na (ppm)	96.5	33.5	Nd (ppb)	<20	<20
Mg (ppm)	43.6	8	Sm (ppb)	<20	<20
Al (ppb)	978.4	1339.3	Eu (ppb)	<20	<20
Si (ppm)	25.4	19	Gd (ppb)	<20	<20
P (ppb)	98.7	261.7	Tb (ppb)	<20	<20
K (ppm)	83.3	13.3	Yb (ppb)	<20	<20
Ca (ppm)	1797.9	1908.4	Hf (ppb)	<20	<20
Sc (ppb)	<20	<20	Ta (ppb)	<20	<20
Ti (ppb)	<50	<50	W (ppb)	<20	<20
V (ppb)	36.4	48.1	Tl (ppb)	<20	<20
Mn (ppb)	606	26.4	Bi (ppb)	<20	<20
Fe (ppb)	544.4	1217.2	Th (ppb)	<20	<20
Co (ppb)	<20	<20	U (ppb)	<20	<20
Ni (ppb)	32.9	29.4	Tm (ppb)	<20	<20
Cu (ppb)	<20	38.3	Dy (ppb)	<20	<20
Zn (ppb)	104.6	99.9	Ga (ppb)	<20	<20
Rb (ppb)	21.4	8.3	Ho (ppb)	<20	<20
Sr (ppb)	3172	3586.9	Er (ppb)	<20	<20
Y (ppb)	<20	<20	In (ppb)	<20	<20
Zr (ppb)	<20	<20	Lu (ppb)	<20	<20

ملاحظات محیط زیستی

باتوجه به مطالب گفته شده در قسمت تحلیل نتایج مقاومت فشاری ۷ روزه بتن‌های ساخته شده با این دو نوع پسماند، جایگزینی ۲۵٪ از سیمان با پسماند مولکولارسیو و جایگزینی ۱۰٪ از سیمان با پسماند کاتالیست بعنوان یک حد محافظه کارانه برای بررسی ملاحظه‌های محیط-زیستی مدنظر قرار گرفته و آزمایش TCLP نیز روی نمونه بتن های ساخته شده با مقادیر جایگزینی ذکر شده از

پسماندهای مولکولارسیو و کاتالیست انجام شد و نتایج آنالیز فلزهای سنگین آن به شرح زیر می‌باشد(جدول شماره ۶).

نتایج به‌دست آمده با دستورالعمل EPA در مورد تعیین میزان سمیت پسماندها و درجه خطر مقایسه شده است. بر این اساس غلظت Cd، As، Hg و Ag در بتن ساخته شده با هر دو پسماند مولکولارسیو و کاتالیست کوچکتر از ppb20 بوده که کمتر از حد آستانه سمیت است. . همچنین غلظت عنصرهای Cr، Ba و Pb که به ترتیب برای مولکولارسیو ppb (۴۹/۷، ۷۲۲/۲ و ۳۶/۱) و برای کاتالیست ppb (۷۵/۱، ۴۱۲/۱ و ۸۵/۲) می‌باشد از میزان استاندارد حد سمیت که به ترتیب ppm (۵، ۱۰۰و ۵) می‌باشد پایینتر بوده و بنابراین هر دو نمونه بتن‌های ساخته شده با این پسماندها در دسته مواد غیرخطرناک دسته‌بندی شده و مشکلی را به لحاظ محیط زیستی ایجاد نمی‌کند. همچنین همانطور که مشخص است غلظت فلزهای دیگری همچون Cu، Zn، Ni و Mn که در جدول ۳ مقادیر آن‌ها برای هردو پسماند اندازه‌گیری شده دچار کاهش غلظت شده‌اند و دلیل این کاهش، استفاده آن‌ها در ساخت بتن می‌باشد.

نتیجه‌گیری

امروزه یکی از مهمترین مسئله‌های محیط‌زیستی در صنایع مختلف، پسماندهای تولیدی و نحوه مدیریت آن‌ها می‌باشد. صنایع پتروشیمی نیز از این قاعده مستثنی نبوده و سالانه حجم قابل توجهی از انواع پسماندهای صنعتی و ویژه در این مراکز تولید می‌شود. هدف از انجام تحقیق حاضر بررسی روش‌های مدیریت دو نوع از مهمترین پسماندهای تولیدی در صنعت پتروشیمی شامل پسماند مولکولارسیو و پسماند کاتالیست بوده است.

نتایج به‌دست آمده در این پژوهش را می‌توان بیان یک روش برای بازیافت پسماندهای مولکولارسیو و کاتالیست تولیدی منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس دانست. دو هدف اصلی این پژوهش شامل شناسایی این دو پسماند عمده تولیدی در واحدهای پتروشیمی و همچنین امکان‌سنجی استفاده از این دو نوع پسماند بعنوان جایگزینی برای سیمان در ساخت بتن بود که مهمترین نتایج حاصل از این تحقیق عبارتند از:

۱- هر دو مورد پسماند مولکولارسیو و کاتالیست دارای دو ترکیب اصلی SiO_2 و Al_2O_3 بوده و قابلیت کاربرد برای جایگزینی با سیمان در ساخت بتن را دارند، در عین حال شباهت بیشتر پسماند مولکولارسیو به سیمان سبب شده است که این پسماند کارایی بهتری در ساخت بتن داشته باشد.

۲- آزمایش TCLP و آنالیز فلزهای سنگین و مقایسه آن با استاندارد EPA نشان می‌دهد که بتن‌های ساخته شده با بیشترین درصد جایگزینی پسماندها (۲۵٪ مولکولارسیو و ۱۰٪ کاتالیست)، در دسته پسماندهای غیرخطرناک صنعتی طبقه‌بندی شده و خطری را به لحاظ محیط زیستی ایجاد نمی‌کنند.

۳- وجود میزان بالای اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) و در نتیجه بالارفتن ترکیب C_3A در پسماند مولکولارسیو عاملی می‌باشد که استفاده از آن در ساخت بتن با گیرش سریعتر بتن در روزهای اولیه همراه شود. نتایج گویای آن است که مقاومت ۷ روزه تمامی نمونه‌های ساخته شده با پسماند مولکولارسیو بالاتر از مقاومت ۷روزه نمونه شاهد (بدون جایگزینی پسماند) می‌باشد. این مساله نشان‌دهنده این موضوع کلیدی می‌باشد که از این ماده می‌توان بعنوان ماده افزودنی برای گیرش سریعتر بتن در کاربردهای خاص استفاده شود. هم‌چنین عملکرد ضعیفتر پسماند کاتالیست در گیرش روزهای اولیه نسبت به پسماند مولکولارسیو نیز می‌تواند دلیل‌های مختلفی داشته باشد که بعنوان یکی از اصلی-ترین این عامل‌ها می‌توان به مقادیر ناچیز اکسید آلومینیوم اشاره کرد که سهم آن در

پسماند کاتالیست ۰/۵۱۶٪ و در پسماند مولکولارسیو ۱۹٪/۹۵۶ می‌باشد.

۴- کاهش غلظت فلزهای سنگین در بتن‌های ساخته شده با این نوع پسماندها نسبت به غلظت اولیه فلزهای سنگین در خود این پسماندها نشان می‌دهد که این روش نه تنها یک روش بازیافتی برای استفاده از این نوع پسماندها در صنایع دیگر می‌باشد بلکه در واقع یک نوع روش تثبیت برای کاهش خطرهای این نوع پسماندها نیز تلقی می‌شود.

بدیهی است بمنظور شناسایی درصد بهینه استفاده از پسماندهای مولکولارسیو و پسماند کاتالیست در ساخت بتن لازم است مقاومت فشاری نمونه‌های ۲۸ روزه بتن اندازه¬گیری شده و ضمن مقایسه مقادیر آن با استاندارد، روند تغییرات مقاومت فشاری بتن در نمونه‌های مختلف تجزیه و تحلیل شود.

پی‌نوشت‌ها

[1] Loss on Ignition
[2] Not Detected
[3] NiO

منابع

American Society for Testing and Material (ASTM), 2011. 'Annual book of ASTM standard', Standard practice for collection and preparation of coke samples for laboratory analysis, ASTM International, West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Material (ASTM), 2012. 'Annual book of ASTM standard', Standard guide for identification and quantitation of organic compounds in water by combined gas chromatography and electron impact mass spectrometry, West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Material (ASTM), 2013. 'Annual book of ASTM standard', Standard guide for elemental analysis by wavelength dispersive X-Ray fluorescence spectrometry, Analytical Chemistry for Metals, Ores, and Related Materials, West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Material (ASTM), 2013. 'Annual book of ASTM standard', UOP389-15, Trace Metals in Organics by ICP-OES, ASTM International, West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Material (ASTM), 2016. 'Annual book of ASTM standard', Standard test method for elements in water by inductively coupled plasma mass spectrometry, Water (II), West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Material (ASTM), 2017. 'Annual book of ASTM standard', Standard specification for Portland cement, Cement; Lime; Gypsum, West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Material (ASTM), 2017. 'Annual book of ASTM standard', Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens, Concrete and Aggregates, West Conshohocken, PA.

Antonovič, V., Baltrėnas, P., Aleknevičius, M., Pundienė, I. and Stonys, R., 2010. Modification of petrochemical fluid catalytic cracking catalyst waste properties by treatment in high temperature. The 10th International Conference, 19th-21th May, Vilnius, Lithuania.

British Standards Institution (BSI), 2011. Cement. Composition, specifications and conformity criteria for common cements.

Dweck, J., Pinto, C. and Buchler, P., 2008. Study of A Brazilian spent catalyst as cement aggregate by thermal and mechanical analysis. Journal of

Thermal Analysis and Calorimetry. 92 (1), 121–127.

Jafarzadeh, M. and Abbasi, M., 2007. Planning a waste management system in the special economic zone of petrochemicals, In Proceedings 1st Iranian Petrochemical Conference, Tehran, Iran.

Marafi, M. and Stanislaus, A., 2008. Spent Catalyst Waste Management: A Review Part I—Developments In Hydroprocessing Catalyst Waste Reduction and Use Resources, Conservation and Recycling .Volume 52, Issue 6, April 2008, Pages 859-873.

Nejad bahadori, F., Abbasi, M. and Aleahmad, M., 2010. Recycling of special waste from petrochemical industries in cement industry, In Proceedings 4th Professional Conference on Environmental Engineering, Tehran, University of Tehran, Iran.

Rudžionis, Ž., Grigaliūnas P. and Vaičiukynienė, D., 2014. The influence of zeolitic spent refinery admixture on the rheological and technological properties of steel fiber reinforced self-compacting concrete. International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering. 8(1).

Sabzalipoor, S., Jafarzadeh, N. and Monavari, M., 2006 Feasibility of minimize industrial waste at Bandar Imam petrochemical complex, Environmental Science and Technology.

Sade, M., Mahmoudi Manesh, M. and Asadi, S., 2013. Management of industrial waste in petrochemical complexes through recycling and reuse, In Proceedings 16th National Conference on Environmental Health, Tabriz, Iran.

Sadeghi Rad, M., Nikzat, H., Bahmanzangi, B. and Babayi, S., 2016. The future of the petrochemical industry in Iran and the world, In Proceedings 3rd International Oil, Gas and Petrochemical Conference, Tehran, Iran.

Sherman, J.D., 1999. Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves, National Academy of Sciences colloquium Geology, Mineralogy, and Human Welfare, Vol. 96, pp. 3471–3478.

Su, N., Chen, Z. and Fang, H., 2000. Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar. Cement and Concrete Composites. 23, 111-118.

Su, N., Chen, Z. and Fang, H., 2000. Reuse of waste catalyst from petrochemical industries for cement substitution. Cement and Concrete Research. 30, 1173-1183.

U.S Environmental Protection Agency (U.S. EPA), 1992. 'Toxicity Characteristics Leachate Procedure (TCLP)', Report No. SW-846.

Universal oil products (UOP), 2000. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, www.uop.com

Yilmaz, B. and Muller, U., 2009. Catalytic applications of zeolites in chemical industry. Top Catal. 52, 888–895

Environmental Sciences Vol.17 / No.1 / Spring 2019

25-40

Identification and classification of spent molecular sieve and spent catalyst generated in petrochemical complexes and assessing their recycling feasibility

Ahmadreza Farzaneh[1], Maryam Mirabi, [1] Mahdi Jalili Ghazizade [2] and Maryam Abbasi1 *[2]

[1] Department of Water and Environmental Engineering, Abbaspour School of Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

[2] Department of Environmental Technologies, Environmental Sciences Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Received: 2017.09.03 Accepted: 2018.12.05

Farzaneh, A., Mirabi, M., Jalili Ghazizadeh, M. and Abbasi, M., 2019. Identification and classification of spent molecular sieve and spent catalyst generated in petrochemical complexes and assessing their recycling feasibility. Environmental Sciences. 17 (1): 25-40.

Introduction: Pars Special Economic Energy Zone in Asaluyeh has several petrochemical units. These units produce a significant amount of different types of wastes) hazardous and non-hazardous (annually. Spent molecular sieve and catalyst wastes are the most important waste produced in petrochemical complexes. Based on available statistics, in the next 25 years, annually an average of 3000 tons of spent molecular sieve and 2000 tons of catalyst waste will be produced in these areas. Because of the necessity of optimal management of industrial wastes, the primary objective of this study was to identify and classify these two types of waste products and then, to investigate the ability to recover these wastes and in particular the feasibility of using them in the manufacture of concrete.

Material and methods: First, identification and classification of these two wastes was done using elemental analysis experiments, measurements of heavy metals and determination of organic compounds and compare them with the EPA toxicity standard. In order to assess the feasibility of using these two types of waste in the manufacture of concrete, concrete samples were made based on concrete mixing plan, which includes ways of replacing these two wastes with cement. The 7-day compressive strength measurement of the concrete and leakage toxicity analysis (TCLP) were also done in order to assess the feasibility of recycling these wastes from a technical and environmental point of view.

Results and discussion: Both residues had two major combinations of Silicon dioxide (SiO_2) and Aluminium oxide (Al_2O_3)), which makes it possible to replace them with the cement in concrete. Based on the analysis of

* Corresponding Author. *E-mail Address*: ma_jalili@sbu.ac.ir

heavy metals, due to the significant amounts of Chromium (Cr) element in the spent molecular sieve (about 11ppm), this waste can be classified into industrial hazardous waste categories. Also, the analysis of organic compounds showed that the amounts of all organic compounds in these two types of waste are less than the standard amounts for hazardous waste. The results of the 7-day compressive strength measurement of the spent molecular sieve showed that using this waste in the manufacture of concrete improves the initial bonding of concrete, and this is due to the significant amounts of Al_2O_3 in this waste. So, replacing 10% of this waste can be considered as an optimal amount to increase the initial bonding of the concrete. However, the catalyst waste did not have a positive effect on the primary fix of the concrete. Finally, the TCLP analysis showed that the concretes made with these two wastes are classified as non-hazardous materials, which is due to the stabilizing properties of concrete.

Conclusion: The preliminary study of spent molecular sieve and catalyst waste characteristics indicates that using these two types of waste in concrete production is feasible from a technical and environmental point of view. Therefore, we suggest that further tests need to be done.

Keywords: Spent molecular sieve, Catalyst waste, Petrochemical, Recycle.