

استفاده از غبار سیلیکون خروجی از واحد تولید سیلیکون متالورژیکی برای جداسازی

ترکیبات نیتروژنی از سوخت

امین علمداری^{۱*}، محسن صدرالدینی^۲^{۱*} - استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه ارومیه^۲ - استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه ارومیه

ایمیل نویسنده مسئول: a.alamdari@urmia.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۰۹

چکیده

در تولید سیلیکون متالورژیکی، یکی از محصولات جانبی گرد و غبار سیلیکون است. گزارش شده است که هر یک تن سیلیکون ذوب شده باعث انتشار ۹۰۰ kg گرد و غبار می شود. مقدار قابل توجه گرد و غبار تولید شده تأثیر منفی بر سلامت پرسنل کارخانه تولیدی و محیط زیست می گذارد و منجر به استهلاک تجهیزات کارخانه تولیدی می شود. از طرفی مصرف سوخت های فسیلی به دلیل رشد سریع جمعیت جهان و صنعتی شدن به شدت افزایش یافته است. در هنگام احتراق، ترکیبات نیتروژنی و گوگردی موجود در سوخت، باعث انتشار NO_x و SO_x می شوند و این انتشارات باعث ایجاد باران اسیدی، مه و گرم شدن زمین می شوند. حذف ترکیبات گوگردی و نیتروژنی از سوخت های فسیلی به دلیل آثار مضر آن بر محیط زیست و سلامت انسان، اهمیت دارد. هدف از پژوهش حاضر، استفاده از غبار سیلیکون خروجی از کارخانه تولید سیلیکون متالورژیکی به عنوان جاذب برای حذف جذبی ایندول و کینولین از سوخت مدل نرمال - هپتان است. مدل سازی داده های جذب سطحی تعادلی با کمک مدل های مختلف همدمای لانگمویر و فرندلیچ انجام شد. همچنین، سینتیک فرآیند نیتروژن زدایی جذبی مورد ارزیابی قرار گرفت. از نتایج جذب سطحی دریافت شد که غبار سیلیکون، ۳۵۰ ppm ایندول و کینولین را در مدت زمان ۱۲۰ min، دمای ۲۰ °C، با مقدار جاذب ۰/۱ g بر ۱۰ mL سوخت نرمال - هپتان حاوی کینولین و ایندول، به میزان ۲۲/۶۵ و $۱۷/۲۶ \text{ mg.g}^{-۱}$ جذب می کند. جذب ترکیبات نیتروژنی موجود در سوخت مدل بهترین برازش را با همدمای لانگمویر برای کینولین و ایندول با حداکثر ظرفیت جذب $۲۴/۳۳$ و $۱۸/۲۱ \text{ mg.g}^{-۱}$ نشان داد. براساس داده های تجربی، مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را برای کینولین و ایندول با خطای حداقل مربعات ۰/۹۸۷۶ و ۰/۹۹۹۹ نشان داد. از مطالعات همدمای و سینتیک جذب دریافت شد که غبار خروجی از کارخانجات تولید سیلیکون متالورژیکی پتانسیل زیادی در حذف ترکیبات نیتروژنی نشان می دهد.

کلمات کلیدی

"غبار سیلیکون"، "نیتروژن زدایی جذبی"، "ایندول"، "کینولین"، "سوخت".

۱- مقدمه

میکروسیلیس نیز شناخته می شود، از ذرات SiO_2 آمورف بسیار ریز تشکیل شده است و به عنوان یک محصول جانبی در فرآیندهای تولید فلز سیلیکون و فروسیلیکون تولید می شود. در طی احیای کربوترمی سیلیس به سیلیکون در کوره الکتریکی، گاز مونوکسید سیلیکون نیز در دمای فرآیند معمولاً بیش از $۱۸۰۰^\circ C$ تولید می شود. مونوکسید سیلیکون با گازهای دیگر از کوره خارج می شود و با مخلوط شدن با هوا اکسید می شود و ذرات ریز سیلیس را تشکیل می دهد. سیلیس تغلیظ شده که معمولاً غیر بلوری است، سپس با سایر گرد و غبار و ذرات متراکم در سیستم تمیز کردن گاز جمع آوری می شود. این ماده معمولاً دارای سطح ویژه ۱۵ تا $۳۰ \text{ m}^2.\text{g}^{-۱}$ ، اندازه ذرات کوچکتر از $۱ \mu m$ و محتوای SiO_2 بیشتر از ۸۵ درصد وزنی است. به دلیل چنین ویژگی هایی، دوده سیلیس به عنوان افزودنی مناسب برای بتن های با مقاومت بالا، استفاده می شود (Sikarwar, ۲۰۲۳). گرد و غبار (آئروسول) آلاینده اصلی است و در تمام مناطقی که فرآیند تولید فلز انجام می شود، تشکیل می شود. در تولید سیلیکون، گرد و غبار در هنگام خرد کردن، بارگیری، مرتب سازی، ته نشینی لایه بالایی و حمل و نقل دسته ای تشکیل می شود. همچنین، ذوب کربن گرمایی سیلیکون با انتشار مقدار قابل توجهی گرد و غبار همراه است. گزارش شده است که هر یک تن سیلیکون ذوب شده ممکن است باعث انتشار ۹۰۰ kg گرد و غبار شود (Leonova, ۲۰۱۹; Nemchinova, ۲۰۱۹). مقدار قابل توجه گرد و غبار تولید شده تأثیر منفی بر سلامت و توانایی کار پرسنل

سیلیکون کریستالی و آلیاژهای آن در صنایع مختلفی نظیر آلومینیوم، شیمیایی، هوانوردی و خودروسازی استفاده می شود (Sizyakov, ۲۰۱۶). براساس داده های تولید، حجم تولید یک کارخانه تولید سیلیکون به طور متوسط از ۳۶ تا ۳۸ هزار تن در سال متغیر است (Leonova, ۲۰۱۹). سیلیکون متالورژیکی در مقیاس صنعتی با حرارت دادن سنگ معدن با محتوای بالای دی اکسید سیلیکون SiO_2 (حداقل ۹۸ درصد) تا دمای بالا در کوره، در حضور عوامل کاهنده کربن تولید می شود (Ringdalen, ۲۰۱۲). به طور معمول، عامل کاهنده مخلوطی از مواد کربنی نظیر زغال چوب، کک نفتی و زغال سنگ است که از نظر واکنش پذیری و محتوای خاکستر متفاوت است. در تولید سیلیکون متالورژیکی، محصولات جانبی تشکیل شده شامل غبار و لجن تصفیه گاز است (Nemchinova, ۲۰۱۷). با توسعه متالورژی، تقاضا برای سیلیکون با گریدهای متالورژی مختلف به طور پیوسته در حال رشد است (Andresen, ۲۰۱۰). تولید سیلیکون در کوره ها با تشکیل غبارهای فراوان حاوی نسبت بالایی از سیلیس با ارزش همراه است. جذب گرد و غبار برای استفاده مجدد در این فرآیند بسیار جذاب است. با این حال، استفاده مستقیم از چنین گرد و غباری در تولید سیلیکون غیر عملی است، زیرا توسط شار گازهای موجود از کوره خارج می شود. تجمع گرد و غبار این مشکل را برطرف می کند (Nemchinova, ۲۰۱۷). دوده سیلیس که گاهی اوقات به عنوان

ندارد. بنابراین، در مقایسه با فرآیند HDN مقرون به صرفه تر است. طیف گسترده‌ای از جاذب‌ها برای انجام نیتروژن‌زدایی از سوخت‌های مایع، مانند آلومینای فعال (Kim, ۲۰۰۶)، چارچوب‌های فلزی-آلی (Ahmed, ۲۰۱۳)، رزین‌های تبادل یونی (Xie, ۲۰۱۰)، غربال مولکولی مزوحفره (Zhang, ۲۰۱۰)، کربن فعال (Arcibar-Orozco, ۲۰۱۳) و جاذب‌های ژئولیتی (Liu, ۲۰۰۸) بررسی شده‌اند. هدف از پژوهش حاضر، استفاده از غبار سیلیکون خروجی از کارخانه تولید سیلیکون متالورژیکی به عنوان جاذب برای حذف جذبی ایندول و کینولین از سوخت مدل نرمال - هپتان و تعیین مشخصه جاذب با روش‌های مختلف تعیین مشخصه مانند FTIR, XRF, XRD و BET است. مدل‌سازی داده‌های جذب سطحی تعادلی با کمک مدل‌های مختلف هم‌دما انجام شد. همچنین سینتیک فرآیند نیتروژن‌زدایی جذبی نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

• مواد

نرمال هپتان ($n-C_7H_{16}$)، به عنوان سوخت مدل (خلوص ۹۹٪)، ایندول (خلوص ۹۹ درصد وزنی) و کینولین (خلوص ۹۹ درصد وزنی) از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد. گرد و غبار سیلیکون از کارخانه تولید سیلیکون متالورژیکی شرکت سیلیکون آراز شهر خوی واقع در استان آذربایجان غربی تهیه شد.

• مشخصه‌یابی مواد

کسر جرمی عناصر جاذب با طیف‌سنجی فلورسانس (XRF)، (ARL ۹۹۰۰, Waltham, MA، ایالات متحده آمریکا) آنالیز شد. برای تجزیه و تحلیل فاز غبار سیلیکون از پراش اشعه ایکس (XRD) Shimadzu (XRD-۶۰۰۰، ژاپن) با تابش $Cu-K\alpha$ (طول موج 1.54056 \AA ، ۴۰ میلی آمپر، ۴۰ کیلو ولت و اندازه گام 0.02 درجه) و زاویه پراش متغیر 2θ در محدوده ۵ تا ۸۰ درجه استفاده شد. طیف مادون قرمز FTIR برای نمونه جاذب با استفاده از روش KBr در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با استفاده از (Thermo, Avatar، آمریکا) به منظور تعیین گروه‌های عاملی سطحی استفاده شد. جاذب با نسبت وزنی معینی با استفاده از KBr مخلوط شد و توسط پرس هیدرولیکی به قرص تبدیل شد. جذب فیزیکی نیتروژن در دمای 77 K با آنالیز BET (Sorp, Bel، ژاپن) برای محاسبه ویژگی‌های سطحی از جمله سطح BET، حجم منافذ، اندازه متوسط منافذ و تخلخل انجام شد. قبل از اندازه‌گیری‌های جذب، گاززدایی تمام نمونه‌ها در دمای 473 به مدت 12 h انجام شد.

• ارزیابی عملکرد جاذب

محلول مادر از سوخت مدل با حل کردن ترکیب نیتروژنی ایندول و کینولین در نرمال - هپتان تهیه شد. سوخت مدل با غلظت معینی از ترکیب نیتروژنی ایندول یا کینولین با رقیق‌سازی مرحله به مرحله محلول مادر با نرمال - هپتان انجام شد. برای هر آزمایش، سوخت مدل با غلظت معینی از ایندول یا کینولین به مقدار مورد نیاز از جاذب اضافه شد و مخلوط حاصل در دماها و زمان‌های مختلف هم‌زده شد. سپس، محلول با استفاده از فیلتر سرنگی (PTFE, hydrophobic, $0.5 \mu\text{m}$) از فاز جامد فیلتر شد و با استفاده از تحلیل طیف سنج UV

کارخانه تولیدی دارد و منجر به استهلاک سریع تجهیزات کارخانه تولیدی می‌شود (Leonova, ۲۰۲۰). همچنین صدها تن گرد و غبار منتشر شده در جو به محیط زیست شرکت‌های مجاور آسیب می‌رساند. بنابراین، توسعه اقدامات جامع برای بهبود شرایط کار و به حداقل رساندن آلودگی محیط زیست ضروری است (Leonova, ۲۰۲۰). دفع این گرد و غبار از چند طریق امکان‌پذیر است، نظیر تخریب گرد و غبار با تبدیل آنها به محصولات ایمن، حفاظت از گرد و غبار در شرایط ایمن، استفاده از گرد و غبار در فرآیند تولید و همچنین استفاده از گرد و غبار در سایر صنایع (Nazirov, ۲۰۱۹). مصرف سوخت‌های فسیلی به دلیل رشد سریع جمعیت جهان و همچنین صنعتی شدن به شدت افزایش یافته است. این سوخت‌ها حاوی مضرترین آلاینده‌ها، یعنی ترکیبات گوگردی و نیتروژنی هستند. در هنگام احتراق، ترکیبات نیتروژنی و گوگردی موجود در سوخت، باعث انتشار SO_x و NO_x می‌شوند و این انتشارات باعث ایجاد باران اسیدی، مه و گرم شدن زمین می‌شوند (Yang, ۲۰۰۴; Qu, ۲۰۱۶). حذف ترکیبات گوگردی و نیتروژنی از سوخت‌های فسیلی به دلیل اثرات مضر آن بر محیط زیست و سلامت انسان، توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده است (Bauserman, ۲۰۰۸; Gosu, ۲۰۲۲). نیتروژنی باید حذف شوند، زیرا به عنوان یک تهدید برای کاتالیزورها در فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی عمل می‌کنند. ترکیبات نیتروژنی موجود در سوخت با ترکیبات گوگردی برای جذب در مکان‌های فعال کاتالیزور رقابت می‌کنند و بنابراین مانع از فرآیند گوگردزدایی عمیق می‌شوند (Misra, ۲۰۱۷; Sikarwar, ۲۰۱۸). در مطالعات مختلف نشان داده شده است که وجود ترکیبات نیتروژنی، حتی در مقادیر کم، می‌تواند به شدت از تولید سوخت با گوگرد کم جلوگیری کند (Turaga, ۲۰۰۳; Rabarihoela-Rakotovo, ۲۰۰۹). نیتروژن‌زدایی هیدروژنی (HDN^1) در حال حاضر در پالایشگاه‌ها برای کاهش محتوای نیتروژن سوخت‌های مایع استفاده می‌شود (Sikarwar, ۲۰۱۹). نیتروژن‌زدایی هیدروژنی یک فرآیند پرهزینه و انرژی‌بر است. علاوه بر این، HDN یک فرآیند سینتیکی کند است و انرژی بیشتری نسبت به فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی نیاز دارد (Ahmadi, ۲۰۱۷). بنابراین، باید یک فناوری جایگزین برای کاهش محتوای نیتروژن سوخت‌های مایع بررسی شود. جذب سطحی یکی از روش‌های جایگزین است و نقش مهمی در حذف ترکیبات نامطلوب، از جمله آلاینده‌های سمی مانند فلزات سنگین، رنگ‌ها، حلال‌های آلی، ترکیبات فنلی و نیتروژنی دارد (Jawad, ۲۰۲۲; Reghioua, ۲۰۲۱; Jawad, ۲۰۲۰; Gosu, ۲۰۲۰). علاوه بر این، جذب سطحی توجه قابل توجهی را برای حذف ترکیبات نامطلوب مانند ترکیبات گوگردی و نیتروژنی از سوخت به خود جلب کرده است. فرآیند نیتروژن‌زدایی جذبی (ADN^2) در مطالعات مختلف برای کاهش ترکیبات نیتروژن‌دار از سوخت‌های مایع اتخاذ شده است. علاوه بر این، فرآیند نیتروژن‌زدایی جذبی در مقایسه با فرآیند HDN معمولی نیازی به دمای بالا، فشار بالا، هیدروژن گران قیمت و کاتالیزور

¹ Hydrodenitrogenation

² Adsorptive denitrogenation

رخ می‌دهد و همه مکان‌ها میل ترکیبی یکسانی برای جذب دارند (Misra ۲۰۱۷; Igwegbe, ۲۰۲۳).

• سینتیک فرآیند جذب سطحی

سینتیک جذب سطحی بخش مهمی در طراحی و مدل‌سازی سیستم جذب سطحی است. همچنین، سینتیک به منظور ارزیابی نرخ جذب حل شونده لازم است. سینتیک، جذب ایندول و کینولین را توسط کنترل کردن زمان اقامت ایندول و کینولین در فصل مشترک بین جاذب و سوخت مدل تحت تاثیر قرار می‌دهد (Ho, ۱۹۹۹). پژوهش حاضر داده‌های تجربی را با دو مدل سینتیکی شناخته شده تحلیل می‌کند. مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب براساس روابط (۵) و (۶) بیان می‌شوند:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_L t}) \quad (5)$$

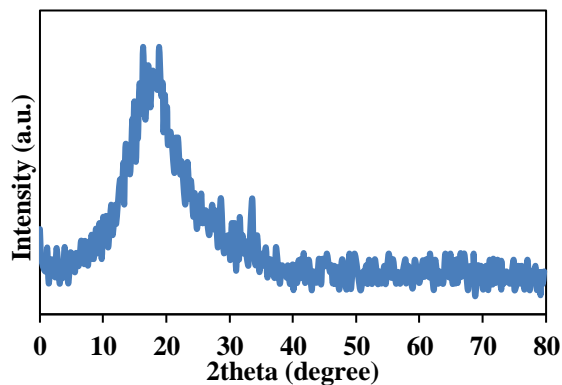
$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (6)$$

ظرفیت جذب سطحی در تعادل با q_e (mg/g) و ظرفیت جذب سطحی در طول فرآیند جذب سطحی q_t (mg/g) بیان می‌شود. ثابت‌های سرعت k_1 (min^{-1}) و k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) به ترتیب برای تشریح ثابت‌های سرعت مدل شبه مرتبه اول و مدل شبه مرتبه دوم استفاده می‌شوند. ثابت‌های مدل شبه مرتبه اول و دوم در معادلات (۵) و (۶) با انجام رگرسیون غیر خطی با داده‌های تجربی محاسبه می‌شوند (Sikarwar, ۲۰۲۳).

۳- نتایج

تعیین مشخصات جاذب

شکل ۱ آنالیز XRD را برای غبار سیلیکون نشان می‌دهد. براساس آنالیز XRD، غبار عمدتاً حاوی سیلیکای آمورف، سیلیکون عنصری و کربوراندام است (Nemchinova, ۲۰۱۷). شکل ۱ طیفی با پیک وسیع در حدود زاویه ۲۰ درجه ارائه می‌کند که ساختار آمورف ماده را تأیید می‌کند (Barati, ۲۰۱۱).



شکل ۱- الگوی XRD برای غبار سیلیکون

سایر ناخالصی‌هایی که با آنالیز XRD به دلیل مقادیر پایین آنها قابل تشخیص نیستند، با آنالیز XRF تعیین شد. با مطالعه ترکیب شیمیایی

(UV-۱۸۰۰, Shimadzu, Japan) غلظت آن تعیین شد. جذب‌های UV در طول موج ۳۱۳ و ۲۸۷ nm برای تعیین غلظت‌های کینولین و ایندول استفاده شد. برای محاسبه ظرفیت جذب سطحی ترکیبات نیتروژن‌دار ایندول و کینولین، از رابطه (۱) استفاده شد:

$$Q_t = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (1)$$

که C_i (mg/L) غلظت اولیه، C_f (mg/L) غلظت نهایی، Q_t (mg/g) مقدار جذب شده در زمان t ، V (mL) حجم محلول و m (g) جرم جاذب است.

• همدمای جذب سطحی

مطالعات مدل‌های جذب سطحی به منظور بررسی خصوصیات جذب سطحی جاذب غبار سیلیکون و تعیین بیشترین ظرفیت جذب سطحی ایندول و کینولین انجام شد. مدل‌های همدمای جذب سطحی نظیر لانگمویر و فرن‌دلیچ به منظور بررسی داده‌های تعادلی جذب سطحی برای حذف ایندول و کینولین پیرامون جاذب غبار سیلیکون استفاده شد. عبارات ریاضی برای مدل‌های لانگمویر و فرن‌دلیچ به ترتیب، براساس روابط (۲) و (۳) بیان می‌شوند:

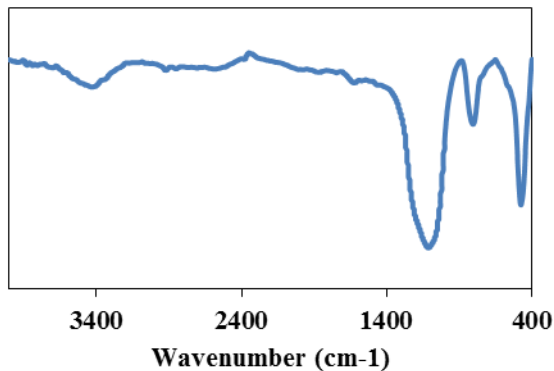
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b} \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^n \quad (3)$$

که C_e (mg/L) و q_e (mg/L) به ترتیب غلظت تعادلی ماده جاذب و مقدار جذب شده در حالت تعادل است. ثابت‌های تعادلی لانگمویر توسط Q_0 (mg/g) و b (L/mg) بیان می‌شوند که به ترتیب بیانگر بیشترین ظرفیت جذب سطحی تئوری ایندول و کینولین و تمایل مولکول‌های جاذب و مواد جذب شونده است. $[K_F \text{ (mg/g)/(mg/L)}^n]$ و n ثابت‌های فرن‌دلیچ هستند که به ترتیب بیانگر ظرفیت جذب سطحی و شدت جذب سطحی هستند. در همدمای لانگمویر فرض می‌شود که تمامی مکان‌های جذب سطحی فعال همگن هستند و هر مکان جذب سطحی به یک مولکول ماده جذب شونده می‌چسبد و منجر به جذب سطحی تک‌لایه می‌شود. با این وجود، همدمای جذب سطحی فرن‌دلیچ جذب سطحی چندلایه را نشان می‌دهد (Sikarwar, ۲۰۲۳). به منظور بررسی مطلوبیت جذب سطحی از فاکتور جداسازی استفاده می‌شود:

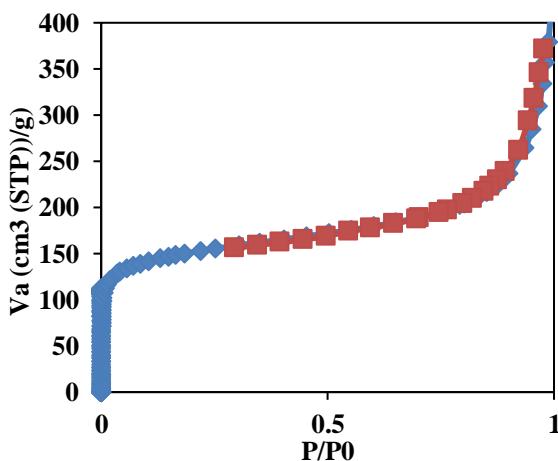
$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

که در آن، R_L ضریب جداسازی، C_0 غلظت اولیه ماده جاذب (mg/L) و b ثابت لانگمویر (L/mg) است. در مدل همدمای لانگمویر، جذب به صورت تک‌لایه‌ای و سطح جاذب از نظر انرژی به صورت همگن در نظر گرفته می‌شود، به طوری که هر مولکول دارای انتالپی ثابت بوده و فرآیند جذب در تعداد ثابتی از مکان‌های یکسان و معادل، بدون برهمکنش جانبی بین مولکول‌های جذب‌شده، حتی در مکان‌های مجاور،



شکل ۲- طیف FT-IR برای غبار سیلیکون.

آنالیز BET برای تعیین سطح منافذ، حجم منافذ و نوع منافذ غبار سیلیکون استفاده شد. نتیجه آزمایش BET در شکل ۳ و جدول ۲ نشان داده شده است. تجزیه و تحلیل نشان داد که برای ذرات سیلیکا سطح ویژه در جذب سطحی بسیار زیاد و در حدود $561/52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ بود. براساس استاندارد IUPAC، الگوی جذب و دفع بیانگر نوع IV است و تخلخل ذرات سیلیس از نوع مزومتخلخل است (Munaser, ۲۰۲۰). حلقه پسماند مطابق با نوع H^۱ است که ساختار متخلخل غالب آن متخلخل استوانه‌ای است. همچنین، ساختار متخلخل دارای گردن باریکی است.



شکل ۳- همدماهای جذب سطحی-دفع سطحی نیتروژن برای غبار سیلیکون

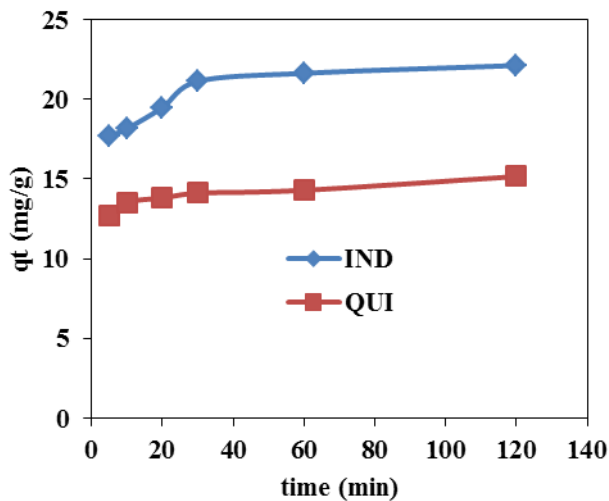
جدول ۲- ترکیب شیمیایی غبار سیلیکون خروجی از کارخانه تولید سیلیکون متالورژیکی

۵۶۱/۵۲	سطح ویژه (متر مربع بر گرم)
--------	----------------------------

غبار سیلیکون دریافت شد که این غبار بیش از ۹۰ درصد حاوی دی اکسید سیلیکون است که منبع خطرناکی برای کارکنان واحد تولیدی سیلیکون متالورژیکی می‌باشد (Barati, ۲۰۱۱). براساس داده‌های حاصل از آنالیز XRF دریافت شد که جاذب تقریباً حاوی ۹۵ درصد وزنی SiO_2 می‌باشد. جدول ۱ درصد جرمی عناصر را در غبار سیلیکون نشان می‌دهد. غبار سیلیکون دارای یک خلوص بالای SiO_2 در حدود ۹۵ درصد همراه با درصد جرمی پایینی برای سایر ناخالصی‌هاست. جدول ۱- ترکیب شیمیایی غبار سیلیکون خروجی از کارخانه تولید سیلیکون متالورژیکی

درصد وزنی ترکیبات		
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
۹۵/۵۵۳	۰/۲۷	۱/۰۴
CaO	MgO	Na ₂ O
۰/۴۵۱	۰/۲	۰/۳۵۴
K_2O	TiO_2	MnO
۰/۳۴۴	۰/۰۲۲	۰/۰۱۶
P_2O_5	LOI	S
۰/۰۶۷	۰/۵۱	۵۱۳ppm
Ni	Sr	V
۱ppm	۴۷ppm	۱۲ppm
Zn	Zr	Ce
۶۲ppm	۲ppm	۱۶ppm

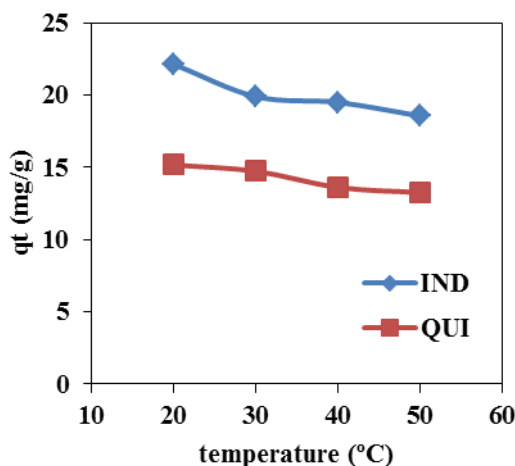
همچنان که در شکل ۲ نشان داده شده است، طیف مادون قرمز FTIR در محدوده ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} حضور ذرات SiO_2 را تایید می‌کند. باند در 3437 cm^{-1} به دلیل ارتعاش کششی مولکول‌های H_2O است. به همین ترتیب، باند در 1632 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی OH^- مولکول‌های H_2O اختصاص داده می‌شود. شانه در 3246 cm^{-1} می‌تواند به ارتعاشات کششی گروه‌های Si-OH در ساختار SiO_2 آمورف اختصاص داده شود (Jal, ۲۰۰۴). حضور گروه Si-OH شواهدی از تشکیل آب پیوندی است. پیک‌های جذب بسیار قوی و غالب در محدوده $1082/8$ تا $1099/1 \text{ cm}^{-1}$ معمولاً به حالت‌های ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si اختصاص داده می‌شود. باند در 956 cm^{-1} را می‌توان به گروه‌های سیلانول اختصاص داد. باند در 800 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si اختصاص داد، در حالی که باند در 474 cm^{-1} به دلیل ارتعاشات خمشی O-Si-O است. مطالعات نشان داده است که گروه Si-O در محدوده اعداد موج 465 تا 475 cm^{-1} ، گروه Si-OH در 800 تا 870 cm^{-1} ، گروه سیلوکسان Si-O-Si در 1115 تا 1050 cm^{-1} ، گروه O-H مولکول آب در 1625 cm^{-1} و گروه O-H در 3000 تا 4000 cm^{-1} قرار دارد (Jal, ۲۰۰۴; Waseem, ۲۰۰۹; Rahman, ۲۰۰۸).



شکل ۴- اثر زمان جذب سطحی بر روی حذف کینولین و ایندول (g/۰۱ جذب، ml ۱۰ محلول با غلظت ۲۵۰ ppm، و دمای ۲۰ °C)

اثر دمای جذب سطحی بر روی فرآیند نیتروژن زدایی

شکل ۵ اثر تغییرات دما را بر روی فرآیند نیتروژن زدایی جذبی ترکیبات ایندول و کینولین از سوخت مدل نرمال - هپتان در محدوده دمای ۲۰ تا ۵۰ °C در مدت زمان ۱۲۰ min و ۰/۱ g جذب غبار سیلیکون ارائه می‌دهد. جذب غبار سیلیکون در دمای ۲۰ °C ایندول و کینولین را به ترتیب به میزان ۲۲/۱۲ و ۱۵/۱۶ mg.g⁻¹ جذب کرد، در حالی که در دمای ۵۰ °C ظرفیت جذب سطحی ایندول و کینولین به ترتیب ۱۸/۵۴ و ۱۳/۲۴ mg.g⁻¹ بود. براساس شکل ۵، با افزایش دمای نیتروژن زدایی جذب سطحی، ظرفیت جذب سطحی برای ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین کاهش می‌یابد، با این وجود نرخ کاهش ظرفیت جذب سطحی شدید نبود، زیرا فرآیند نیتروژن زدایی جذب سطحی کینولین و ایندول گرمازا است. افزایش دما اثر عکس بر ظرفیت جذب سطحی دارد (Wang, ۲۰۲۱). به طور کلی، دمای محیط در مقیاس صنعتی منجر به کاهش هزینه فرآیندی و افزایش ایمنی می‌شود و به عنوان دمای مناسب تلقی خواهد شد.



شکل ۵- اثر دمای جذب سطحی بر روی حذف کینولین و ایندول، (g/۰۱ جذب، ml ۱۰ محلول با غلظت ۲۵۰ ppm، و دمای ۲۰ °C)

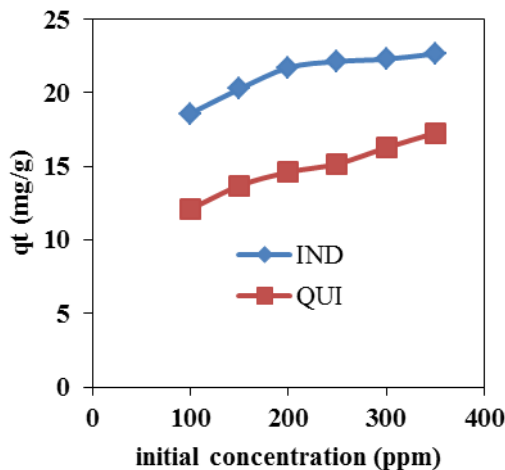
۴/۳۵۷۴	اندازه حفره (نانومتر)
۰/۴۲۶۲	حجم حفره (سانتی متر مربع بر گرم)
۱/۲۶	اندازه ذره (نانومتر)
۰/۶۱۱۷	حجم کلی حفره (سانتی متر مکعب بر گرم)

اثر پارامترهای فرایندی

اثر زمان تماس بر روی فرآیند نیتروژن زدایی

به منظور حصول تعادل در جذب سطحی و بررسی اثر زمان جذب سطحی بر ظرفیت جذب سطحی، آزمایش‌های جذب سطحی در یک دوره زمانی ۱۲۰ min مطالعه شد. زمان فرآیند جذب سطحی برای نیتروژن زدایی جذبی یک عامل مهم در فرآیند است. در دوره‌های زمانی طولانی، انسداد ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین رفع می‌شود. همچنین، در زمان‌های تماس طولانی دانسیته الکترونی افزایش یافته و تعامل $\pi-\pi$ بیشتر می‌شود (Yu, ۲۰۱۶). شکل ۴، اثر زمان نیتروژن زدایی جذبی را در بازه زمانی ۵ تا ۱۲۰ min در دمای ۲۰ °C و ۰/۱ g جذب برای حذف ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین از سوخت مدل نرمال - هپتان بر روی جذب غبار سیلیکون نشان می‌دهد. همچنان که از شکل ۴ دریافت می‌شود، جذب سطحی ایندول و کینولین پیرامون غبار سیلیکون به تدریج با افزایش زمان، افزایش یافته و در دوره زمانی ۳۰ min برای ایندول و کینولین به ترتیب به بیش از ۹۵ و ۹۳ درصد می‌رسد، پس از آن بعد از مدت زمان ۱۲۰ min جذب سطحی تقریباً پایا می‌شود. در ابتدای فرآیند نیتروژن زدایی جذبی وجود تعداد بیشتری از مکان‌های فعال منجر به تسریع در نرخ جذب سطحی می‌شود (Wang, ۲۰۲۱). جذب غبار سیلیکون ظرفیت جذب ۱۵/۱۶ و ۲۲/۱۲ mg.g⁻¹ از کینولین و ایندول را در مدت زمان ۱۲۰ min نشان داد. رفتار جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین مشابه بود، اما ظرفیت جذب سطحی ترکیب نیتروژنی ایندول بیشتر بود.

ترتیب به میزان ۱۶/۲۶ و $22/28 \text{ mg.g}^{-1}$ در غلظت ۳۵۰ ppm حاصل شد. اگر میزان جاذب یکسانی استفاده شود، نرخ جذب سطحی ترکیب نیتروژنی خنثی ایندول خیلی بیشتر از ترکیب نیتروژنی بازی کینولین خواهد بود. از این رو، پیرامون غبار سیلیکون به عنوان جاذب، نیتروژن زدایی جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی بازی مشکل تر از ترکیبات نیتروژنی خنثی است.



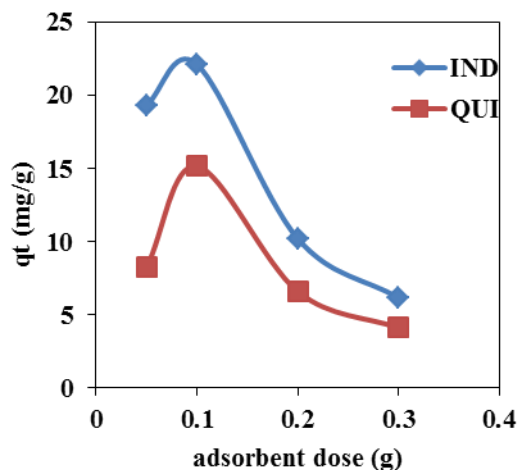
شکل ۷- اثر غلظت اولیه کینولین و ایندول بر ظرفیت جذب سطحی در غلظت‌های مختلف کینولین و ایندول (۰/۱ g جاذب، ۱۰ ml محلول با غلظت ۲۵۰ ppm و دمای ۲۰ °C)

هم‌دمای جذب سطحی

بررسی و مطالعه داده‌های آزمایشگاهی مدل‌های مختلف هم‌دمای جذب سطحی برای حصول مناسب‌ترین مدل هم‌دمای جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی برای جذب سطحی کینولین و ایندول با استفاده از جاذب غبار سیلیکون بسیار مهم است. برای تجزیه و تحلیل تعادل در فصل مشترک ترکیبات نیتروژنی (فاز مایع) و جاذب غبار سیلیکون (فاز جامد)، هم-دماهای لانگمویر و فرن‌دلیچ ارزیابی شد. جدول ۳ ثابت‌های هم‌دمای لانگمویر و فرن‌دلیچ را نشان می‌دهد. شکل ۸ (الف)، غلظت‌های تعادلی را در برابر ظرفیت جذب تعادلی نشان می‌دهد. هم‌چنان‌که مشهود است، با افزایش غلظت تعادلی ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین در محدوده غلظت تعادلی ۱۰ تا ۳۵۰ ppm از ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین، ظرفیت جذب تعادلی ارتقا می‌یابد. شکل ۸ (ب) هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر را برای جاذب غبار سیلیکون برای ایندول و کینولین ارائه می‌دهد. برای محاسبه ثابت‌های q_m و k_L و همچنین مقدار R^T برای هم‌دمای لانگمویر، نمودار C/q_e در برابر q_e ترسیم شد. بیشینه ظرفیت جذب سطحی (q_m) و (k_L ثابت هم‌دمای لانگمویر) با استفاده از رگرسیون خطی هم‌دمای لانگمویر محاسبه شد. بیشینه ظرفیت جذب سطحی برای دو ترکیب نیتروژنی ایندول و کینولین بر روی جاذب غبار سیلیکون به ترتیب ۲۴/۳۳ و $18/21 \text{ mg.g}^{-1}$ حاصل شد. جاذب غبار سیلیکون در مقایسه با ترکیب نیتروژنی کینولین، ایندول بیشتری را جذب کرد. همچنین، هم‌دمای فرن‌دلیچ (شکل ۸ ج)، با ترسیم نموداری از $\log Q_e$ (لگاریتم ظرفیت جذب سطحی تعادلی) در برابر $\log C_e$ (لگاریتم غلظت تعادلی) ترسیم شد. براساس رگرسیون خطی مقادیر n (K_F ثابت هم‌دمای فرن‌دلیچ) و R^T محاسبه شد. ثابت‌های هم‌دمای لانگمویر و فرن‌دلیچ و مقادیر مربع خطاها (R^T) در جدول ۳ ارائه شده

اثر مقدار جاذب بر روی فرآیند نیتروژن زدایی

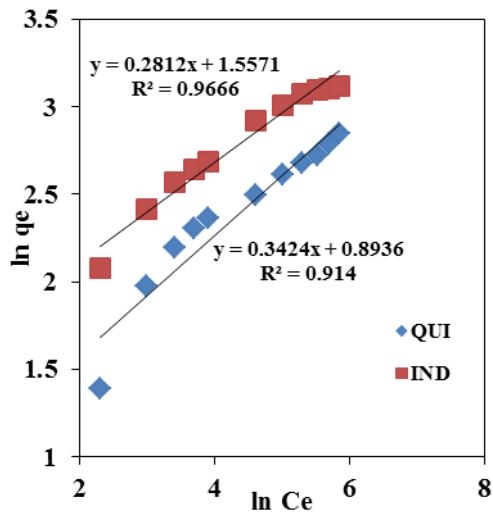
مقدار جاذب یکی از عوامل‌های اساسی در فرآیند نیتروژن زدایی جذب سطحی است و معمولاً در فرآیند نیتروژن زدایی جذب سطحی با افزایش تعداد مکان‌های فعال جاذب غبار سیلیکون، سرعت نیتروژن زدایی جذب سطحی ارتقا می‌یابد (Ahmed, ۲۰۱۷). شکل ۶، اثر مقدار جاذب غبار سیلیکون را در فرآیند نیتروژن زدایی جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین در دمای ۲۰ °C در مدت زمان ۱۲۰ min و مقادیر متفاوت غبار سیلیکون ارائه می‌دهد. با افزایش مقدار جاذب غبار سیلیکون از ۰/۰۵ تا ۰/۱ g نخست ظرفیت جذب سطحی ایندول و کینولین افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ تا ۰/۳ کاهش می‌یابد. علاوه بر این، تعامل بین ترکیب نیتروژنی ایندول و جاذب غبار سیلیکون در مقایسه با کینولین مؤثرتر است و برای حذف ترکیب نیتروژنی ایندول در برابر ترکیب نیتروژنی کینولین به مقدار جاذب غبار سیلیکون پایین‌تری نیاز است. برای هر دو ترکیب نیتروژنی کینولین و ایندول بیشترین ظرفیت جذب سطحی در مقدار کاتالیست ۰/۱ به ترتیب به میزان ۱۵/۱۶ و $22/12 \text{ mg.g}^{-1}$ حاصل شد و کمترین میزان جاذب سطحی در مقدار کاتالیست ۰/۳ به میزان ۴/۱ و $6/16 \text{ mg.g}^{-1}$ مشاهده شد.



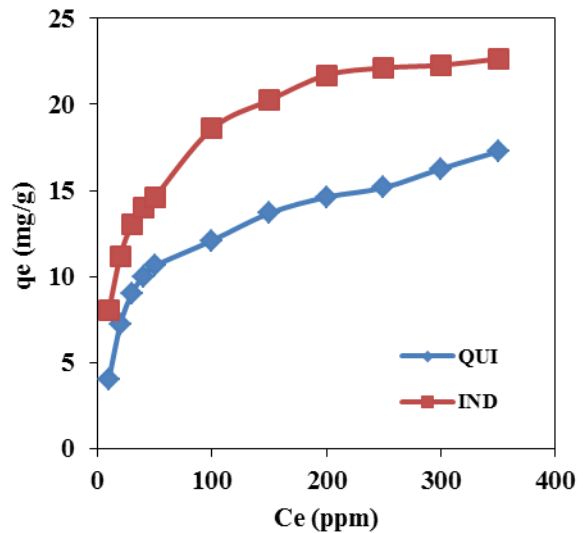
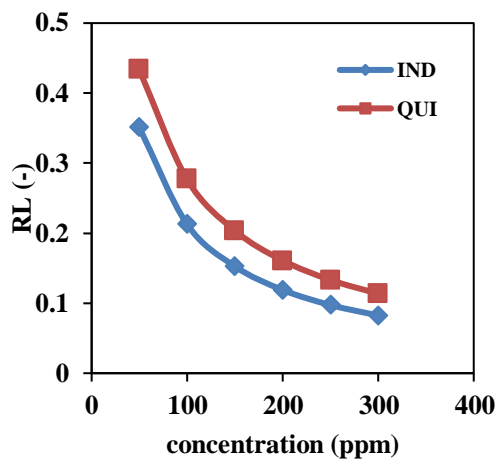
شکل ۶- اثر مقدار جاذب بر روی ظرفیت جذب سطحی کینولین و ایندول، (۱ g جاذب، ۱۰ ml محلول با غلظت ۲۵۰ ppm و دمای ۲۰ °C)

اثر غلظت اولیه کینولین و ایندول بر روی نیتروژن زدایی

شکل ۷ تاثیر غلظت اولیه کینولین و ایندول را در بازه غلظت ۱۰۰ تا ۳۵۰ ppm در فرآیند نیتروژن زدایی جذب سطحی ارائه می‌دهد. برای ترکیب نیتروژنی ایندول در محدوده غلظت‌های کمتر از ۲۰۰ ppm نرخ ظرفیت جذب سطحی نسبت به غلظت‌های بیشتر از ۲۰۰ ppm بیشتر است. دلیل این امر افزایش گرادینان غلظت در ابتدای فرآیند جذب سطحی است (Mirzaie, ۲۰۱۷). همچنین، دلیل آن را می‌توان به علت کاهش موانع فضایی بین ترکیب ایندول و جاذب به دلیل کاهش فضای منافذ دانست (Imteaz, ۲۰۱۶). برای ترکیب نیتروژنی کینولین با افزایش غلظت از ۱۰۰ به ۳۵۰ ppm به طور پیوسته ظرفیت جذب سطحی افزایش می‌یابد. برای ترکیبات نیتروژنی کینولین و ایندول بیشترین ظرفیت جذب سطحی در دمای ۲۰ °C، مقدار جاذب ۰/۱ g به



است. براساس رگرسیون خطی، برای هر دو ترکیب کینولین و ایندول، براساس مقادیر مربع خطاها (R^2) میزان تطابق داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های جذب سطحی لانگمویر و فرن‌دلیچ قابل قبول است. هر چند، برآزش داده‌های تجربی با مدل هم‌دمای لانگمویر بهتر بود. از این رو، می‌توان سطح جذب غبار سیلیکون را یکنواخت (همگن) و فرآیند نیتروژن‌زدایی جذبی را یک لایه در نظر گرفت، به طوری که مولکول‌های جذب شونده هیچ گونه تعاملی با هم نخواهند داشت. مقادیر مربع خطاها براساس هم‌دمای لانگمویر برای ترکیب ایندول و کینولین به ترتیب ۰/۹۹۹ و ۰/۹۹۲۸ بود. با این وجود، مقادیر مربع خطاها براساس هم‌دمای فرن‌دلیچ برای ترکیب ایندول و کینولین به ترتیب ۰/۹۶۶۶ و ۰/۹۱۴ بود. همچنین برای بررسی مناسب بودن مدل هم‌دمای لانگمویر فاکتور جداسازی (R_L) محاسبه شد، از آنجایی که فاکتور جداسازی مقداری بین صفر تا یک دارد (شکل ۸ د) فرآیند جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین پیرامون غبار سیلیکون مطلوب است.

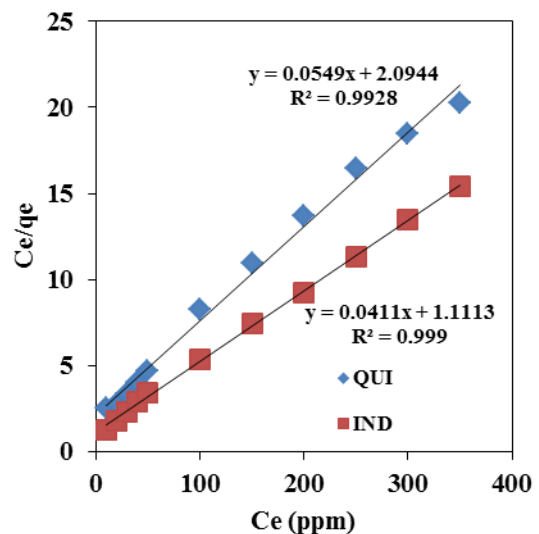


شکل ۸- الف) هم‌دمای جذب سطحی، ب) نمودار لانگمویر، ج) نمودار فرن‌دلیچ، د) فاکتور جداسازی پیرامون غبار سیلیکون

جدول ۳- پارامترهای هم‌دمای جذب لانگمویر و فرن‌دلیچ برای غبار سیلیکون

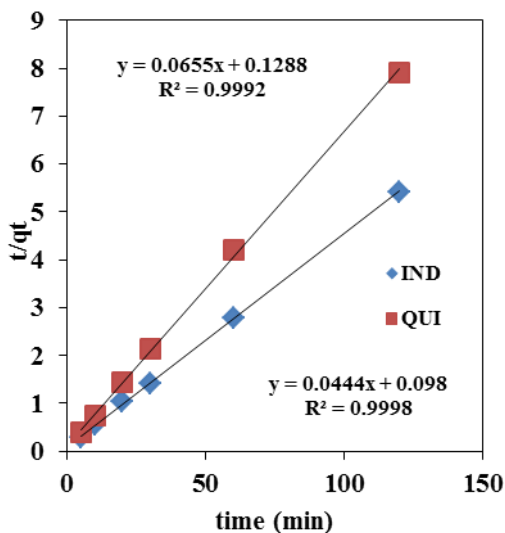
کینولین	ایندول	پارامترهای مدل	مدل
۰/۰۲۶۱	۰/۰۳۹۶	K_L (L/mg)	لانگمویر
۱۸/۲۱	۲۴/۳۳	q_m (mg/g)	
-۰/۴۳۳	-۰/۲۵۱	R_L	
۰/۱۱۳	۰/۰۸۲	R^2	
۰/۹۹۲۸	۰/۹۹۹	R^2	
۴۴۵/۲	۴/۷۵	K_F (mg/g)	فرن‌دلیچ
۲/۹۲	۳/۵۵	N	
۰/۹۱۴	۰/۹۶۶۶	R^2	

ب)



بررسی سینتیک واکنش نیتروژن‌زدایی

ج)



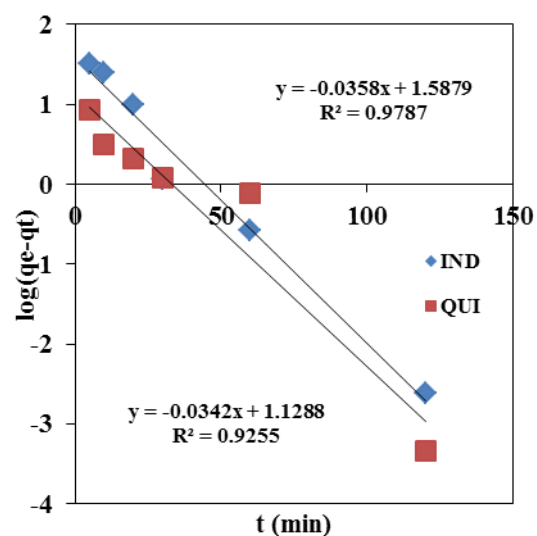
شکل ۱۰- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب سطحی ایندول و کینولین بر روی غبار سیلیکون
جدول ۴- پارامترهای سینتیکی برای فرآیند جذب سطحی پیرامون غبار سیلیکون برای ایندول و کینولین

مدل شبه مرتبه اول			ترکیب نیتروژنی
R ^۲	q _e (cal.) (mg/g)	K _۱ (min ^{-۱})	
۰/۹۷۸۷	۴/۸۹۸	۰/۰۳۵۸	ایندول
۰/۹۲۵۵	۳/۰۹۴	۰/۰۳۴۲	کینولین
مدل شبه مرتبه دوم			ترکیب نیتروژنی
R ^۲	q _e (cal.) (mg/g)	K _۲ (g/mg.min)	
۰/۹۹۹۸	۱۰/۲۰	۰/۲۱۶	ایندول
۰/۹۹۹۲	۷/۷۶	۰/۲۵۳	کینولین

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه غبار سیلیکون خروجی از واحد تولید سیلیکون متالورژیکی به عنوان جاذب در فرآیند نیتروژن زدایی ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین از سوخت مدل نرمال - هپتان استفاده شد. عواملی مانند زمان فرآیند، دمای جذب سطحی، دوز جاذب غبار سیلیکون و غلظت اولیه ترکیبات نیتروژنی در فرآیند جذب سطحی به ترتیب در محدوده ۰ تا ۱۲۰ min، دمای ۲۰ تا ۵۰ °C، دوز جاذب ۰/۰۵ تا ۰/۳ g و غلظت اولیه ۱۰۰ تا ۳۵۰ ppm بررسی شد. از نتایج جذب سطحی دریافت شد که غبار سیلیکون، ۳۵۰ ppm ایندول و کینولین را در مدت زمان ۱۰ سوخت نرمال - هپتان، دمای ۲۰ °C، با مقدار جاذب ۰/۱ g بر ۱۰ mL سوخت نرمال - هپتان حاوی کینولین و ایندول، به میزان ۲۲/۶۵ و ۱۷/۲۶ mg.g^{-۱} جذب می کند. مقادیر مربع خطاها در آزمایشات جذب سطحی برای همدمای لانگمویر و فرنلیچ به ترتیب ۰/۹۹۹ و ۰/۹۶۶۶ برای ایندول و

بررسی سینتیکی نیتروژن زدایی جذب سطحی برای تشریح سرعت جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین استفاده می شود که زمان اقامت جذب سطحی در فصل مشترک دو فاز جاذب و سوخت حاوی آلاینده را کنترل می کند. برای تعیین سرعت جذب سطحی کینولین و ایندول بر روی جاذب غبار سیلیکون، از مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم استفاده شد. در شکل ۴ اثر زمان بر میزان ظرفیت جذب سطحی ایندول و کینولین در یک بازه زمانی ۱۲۰ min ارائه شده است. همچنان که گفته شد با افزایش زمان در فرآیند نیتروژن زدایی جذبی، جذب سطحی افزایش می یابد و تقریباً بعد از مدت زمان ۱۲۰ min پایدار شده و تعادل در فرآیند جذب سطحی پدیدار می شود. در این شرایط منافذ جاذب غبار سیلیکون با مولکول های ایندول یا کینولین اشباع شده و دیگر نمی تواند ترکیبات نیتروژنی را جذب کند. شکل ۹ تغییرات q_t (mg/g) را در برابر t (min) برای مدل سینتیکی شبه مرتبه اول ارائه می دهد. همچنین، در شکل ۱۰ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، تغییرات t/qt را در مقابل t (min) نشان می دهد. با توجه به مقادیر مربع خطاها (R^۲) از هر دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم دریافت می شود که فرآیند نیتروژن زدایی جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین از سوخت مدل نرمال - هپتان از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. مقادیر مربع خطاها (R^۲) براساس مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین به ترتیب ۰/۹۹۹۸ و ۰/۹۹۹۲ بود. با این وجود، مقادیر مربع خطاها (R^۲) براساس مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین به ترتیب ۰/۹۷۸۷ و ۰/۹۲۵۵ بود. از این رو، رفتار جذب سطحی احتمالاً از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می کند. پارامترهای سینتیکی برای مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای فرآیند نیتروژن زدایی جذبی ترکیبات ایندول و کینولین در جدول ۴ ارائه شده است.



شکل ۹- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای جذب سطحی ایندول و کینولین بر روی غبار سیلیکون

پس از آن با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ تا ۰/۳ g کاهش یافت. علاوه بر این، تعامل بین ترکیب نیتروژنی ایندول و جاذب غبار سیلیکون در مقایسه با کینولین مؤثرتر بود و برای حذف ترکیب نیتروژنی ایندول در برابر ترکیب نیتروژنی کینولین به مقدار جاذب غبار سیلیکون پایین‌تری نیاز بود. برای ترکیب نیتروژنی ایندول در محدوده غلظت‌های کمتر از ۲۰۰ ppm نرخ ظرفیت جذب سطحی نسبت به غلظت‌های بیشتر از ۲۰۰ ppm بیشتر بود. دلیل این امر افزایش گرادیان غلظت در ابتدای فرآیند جذب سطحی است. همچنین، دلیل آن را می‌توان به علت کاهش موانع فضایی بین ترکیب ایندول و جاذب به دلیل کاهش فضای منافذ دانست. برای ترکیب نیتروژنی کینولین با افزایش غلظت از ۱۰۰ به ۳۵۰ ppm به طور پیوسته ظرفیت جذب سطحی افزایش یافت. طبق مقادیر مربع خطاها تطابق نتایج آزمایشگاهی با مدل جذب سطحی لانگمویر مناسب‌تر بود. از این‌رو، می‌توان سطح جاذب را یکنواخت فرض کرد به صورتی که ترکیبات نیتروژنی جذب سطحی شده هیچ برهمکنشی با هم نداشته‌اند. علاوه بر این، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم سینتیک فرآیند را بهتر توصیف کرد.

برای کینولین بود. بنابراین، داده‌ها برازش بهتری با هم‌دمای لانگمویر داشته و می‌توان سطح غبار سیلیکون را یکنواخت (همگن) و فرآیند جذب سطحی را یک لایه فرض کرد. همچنین، بیشترین ظرفیت جذب سطحی محاسبه شده براساس مدل هم‌دمای لانگمویر به ترتیب ۲۴/۳۳ و $18/21 \text{ mg.g}^{-1}$ برای ایندول و کینولین محاسبه شد. مقادیر مربع خطاها برای سینتیک فرآیند جذب سطحی براساس مدل شبه مرتبه اول و مدل شبه مرتبه دوم ۰/۹۷۸۷ و ۰/۹۹۹۸ برای ایندول و ۰/۹۲۵۵ و ۰/۹۹۹۲ برای کینولین بود و مدل سینتیک مرتبه دوم برازش بهتری با داده‌های تجربی داشت. جذب سطحی ایندول و کینولین پیرامون غبار سیلیکون به تدریج با افزایش زمان، افزایش یافت و در دوره زمانی ۳۰ min برای ایندول و کینولین به ترتیب به بیش از ۹۵ و ۹۳ درصد رسید و بعد از مدت زمان ۱۲۰ min جذب سطحی تقریباً پایا شد. با افزایش دمای نیتروژن‌زدایی جذب سطحی، ظرفیت جذب سطحی برای ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین کاهش یافت، زیرا فرآیند نیتروژن‌زدایی جذب سطحی کینولین و ایندول گرمازا است. با افزایش مقدار جاذب غبار سیلیکون از ۰/۰۵ تا ۰/۱ g نخست ظرفیت جذب سطحی ایندول و کینولین افزایش یافت و

منابع

- Ahmadi, M., Anvaripour, B., Khosravi-Nikou, M.R., Mohammadian, M. ۲۰۱۷. Selective denitrogenation of model fuel through iron and chromium modified microporous materials (MSU-S), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. ۵, P. ۸۴۹-۸۶۰.
- Andresen, B.I.R.G.E.R. ۲۰۱۰. The metallurgical silicon process revisited. In *Silicon for the Chemical and Solar Industry X: Proceedings of the International Conference*, Vol. ۲۸.
- Arcibar-Orozco, J.A., Rangel-Mendez, J.R. ۲۰۱۳. Model diesel denitrogenation by modified activated carbon with iron nanoparticles: Sulfur compounds effect, *Chemical engineering journal*, Vol. ۲۳۰, P. ۴۳۹-۴۴۶.
- Barati, M., Sarder, S., McLean, A., Roy, R. ۲۰۱۱. Recovery of silicon from silica fume, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. ۳۵۷, P. ۱۸-۲۳.
- Bauserman, J.W., Mushrush, G.W., Hardy, D.R. ۲۰۰۸. Organic nitrogen compounds and fuel instability in middle distillate fuels, *Industrial & engineering chemistry research*, Vol. ۴۷, P. ۲۸۶۷-۲۸۷۵.
- Gosu, V., Arora, S., Subbaramaiah, V. ۲۰۲۰. Simultaneous degradation of nitrogenous heterocyclic compounds by catalytic wet-peroxidation process using box-behnen design, *Environmental Engineering Research*, Vol. ۲۵, P. ۴۸۸-۴۹۷.
- Gosu, V., Kumar, R., Ramalingam, A., Kumar, U.A., Kashyap, A.K., Subbaramaiah, V. ۲۰۲۲. Desulfurization of gasoline using deep eutectic solvents based on tetrabutylammonium bromide, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. ۶۷, P. ۲۴۸۶-۲۴۹۴.
- Ho, Y.S., McKay, G. ۱۹۹۹. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, Vol. ۳۴, P. ۴۵۱-۴۶۵.
- Igwegbe, C.A., Ighalo, J.O., Ghosh, S., Ahmadi, S., Ugonabo, V.I. ۲۰۲۳. Pistachio (*Pistacia vera*) waste as adsorbent for wastewater treatment: A review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, Vol. ۱۳, P. ۸۷۹۳-۸۸۱۱.
- Imteaz, A., Hasan, Z., Khan, N.A., Jhung, S.H. ۲۰۱۳. Adsorptive denitrogenation of model fuels with porous metal-organic frameworks (MOFs): Effect of acidity and basicity of MOFs. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. ۱۲۹, P. ۱۲۳-۱۲۹.
- Imteaz, A., Khan, N.A., Yoon, J.W., Chang, J.S., Jhung, S.H. ۲۰۱۷. Protonated MIL-۱۲۵-NH₂: remarkable adsorbent for the removal of quinoline and indole from liquid fuel, *ACS applied materials & interfaces*, Vol. ۹, P. ۲۰۹۳۸-۲۰۹۴۶.
- Imteaz, A., Tong, M., Jun, J.W., Zhong, C., Jhung, S.H. ۲۰۱۶. Adsorption of nitrogen-containing compounds from model fuel over sulfonated metal-organic framework: contribution of hydrogen-

- bonding and acid–base interactions in adsorption, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. ۱۲۰, P. ۴۰۷-۴۱۵.
- Jal, P.K., Sudarshan, M., Saha, A., Patel, S., Mishra, B.K. ۲۰۰۴. Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. ۲۴۰, P. ۱۷۳-۱۷۸.
 - Jawad, A.H., Mohammed, I.A. and Abdulhameed, A.S. ۲۰۲۰. Tuning of fly ash loading into chitosan-ethylene glycol diglycidyl ether composite for enhanced removal of reactive red ۱۲۰ dye: optimization using the Box–Behnken design, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. ۲۸, P. ۲۷۲۰-۲۷۳۳.
 - Jawad, A.H., Sahu, U.K., Jani, N.A., ALOthman, Z.A., Wilson, L.D. ۲۰۲۲. Magnetic crosslinked chitosan-tripolyphosphate/MgO/Fe³O₄ nanocomposite for reactive blue ۱۹ dye removal: Optimization using desirability function approach, *Surfaces and Interfaces*, Vol. ۲۸, P. ۱۰۱۶۹۸.
 - Kim, J.H., Ma, X., Zhou, A., Song, C. ۲۰۰۶. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism, *Catalysis Today*, Vol. ۱۱۱, P. ۷۴-۸۳.
 - Leonova, M.S., Timofeeva, S.S. ۲۰۲۰. Impact of dust emissions from the silicon production on working conditions, In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Vol. ۴۰۸, P. ۰۱۲۰۲۶).
 - Leonova, M.S., Timofeeva, S.S., Murzin, M.A. ۲۰۱۹. Dust load in silicon production and occupational risks, In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. ۶۸۷, P. ۰۶۶۰۱۲.
 - Liu, D., Gui, J., Sun, Z. ۲۰۰۸. Adsorption structures of heterocyclic nitrogen compounds over Cu (I) Y zeolite: A first principle study on mechanism of the denitrogenation and the effect of nitrogen compounds on adsorptive desulfurization, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. ۲۹۱, P. ۱۷-۲۱.
 - Mirzaie, A., Musabeygi, T., Afzalinia, A., ۲۰۱۷. Sonochemical synthesis of magnetic responsive Fe³O₄@ TMU-۱۷-NH₂ composite as sorbent for highly efficient ultrasonic-assisted denitrogenation of fossil fuel, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. ۳۸, P. ۶۶۴-۶۷۱.
 - Misra, P., Badoga, S., Chenna, A., Dalai, A.K., Adjaye, J. ۲۰۱۷. Denitrogenation and desulfurization of model diesel fuel using functionalized polymer: charge transfer complex formation and adsorption isotherm study, *Chemical Engineering Journal*, Vol. ۳۲۵, P. ۱۷۶-۱۸۷.
 - Munasir, M., Hidayat, N., Kusumawati, D.H., Putri, N.P., Taufiq, A., Sunaryono, S. ۲۰۲۰, August. Amorphous-SiO₂ nanoparticles for water treatment materials, In *AIP Conference Proceedings*, Vol. ۲۲۵۱.
 - Nazirov, R., Inzhutov, I., Zhzhonykh, A., Novikov, N. ۲۰۱۹. Use of waste production of crystalline silicon in the production of vacuum insulation, *E3S Web of Conferences*, Vol. ۱۱۰, P. ۰۱۰۰۶.
 - Nemchinova, N.V., Leonova, M.S., Tyutrin, A.A., Bel'skii, S.S. ۲۰۱۹. Optimizing the charge pelletizing parameters for silicon smelting based on technogenic materials, *Metallurgist*, Vol. ۶۳, P. ۱۱۵-۱۲۲.
 - Nemchinova, N.V., Mineev, G.G., Tyutrin, A.A., Yakovleva, A.A. ۲۰۱۷. Utilization of dust from silicon production, *Steel in Translation*, Vol. ۴۷, P. ۷۶۳-۷۶۷.
 - Qu, D., Feng, X., Li, N., Ma, X., Shang, C., Chen, X.D. ۲۰۱۶. Adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds in liquid hydrocarbons on activated carbons modified by oxidation: capacity, selectivity and mechanism, *RSC advances*, Vol. ۶, P. ۴۱۹۸۲-۴۱۹۹۰.
 - Rabarihoela-Rakotovo, V., Diehl, F., Brunet, S. ۲۰۰۹. Deep HDS of diesel fuel: inhibiting effect of nitrogen compounds on the transformation of the refractory ξ , η -dimethyldibenzothiophene over a NiMoP/Al₂O₃ catalyst, *Catalysis letters*, Vol. ۱۲۹, P. ۵۰-۶۰.
 - Rahman, I.A., Vejayakumaran, P., Sipaut, C.S., Ismail, J., Chee, C.K. ۲۰۰۸. Effect of the drying techniques on the morphology of silica nanoparticles synthesized via sol–gel process, *Ceramics International*, Vol. ۳۴, P. ۲۰۵۹-۲۰۶۶.
 - Reghioua, A., Barkat, D., Jawad, A.H., Abdulhameed, A.S., Al-Kahtani, A.A., ALOthman, Z.A. ۲۰۲۱. Parametric optimization by Box–Behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/ZnO/Fe³O₄ nanocomposite and textile dye removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. ۹, P. ۱۰۵۱۶۶.
 - Ringdalen, E., Tangstad, M. ۲۰۱۲. Reaction mechanisms in carbothermic production of silicon, study of selected reactions, *The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, P. ۱۹۵-۲۰۳.

- Sikarwar, P., Gosu, V., Subbaramaiah, V. ۲۰۱۹. An overview of conventional and alternative technologies for the production of ultra-low-sulfur fuels, *Reviews in Chemical Engineering*, Vol. ۳۵, P. ۶۶۹-۷۰۵.
- Sikarwar, P., Kumar, U.A., Gosu, V., Subbaramaiah, V. ۲۰۱۸. Catalytic oxidative desulfurization of DBT using green catalyst (Mo/MCM-۴۱) derived from coal fly ash, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. ۶, P. ۱۷۳۶-۱۷۴۴.
- Sikarwar, P., Nemiwal, M., Gosu, V., Subbaramaiah, V. ۲۰۲۳. Adsorptive denitrogenation of indole from model fuel oil over Co-MAC: Adsorption mechanisms and competitive adsorption, *Journal of the Indian Chemical Society*, Vol. ۱۰۰, P. ۱۰۰۸۰۱.
- Sizyakov, V.M., Vlasov, A.A. and Bazhin, V.Y. ۲۰۱۶. Strategy tasks of the russian metallurgical complex, *Tsvetnye Metally*, Vol. ۱, P. ۳۲-۳۷.
- Turaga, U.T., Ma, X., Song, C. ۲۰۰۳. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of ۴, ۶-dimethyldibenzothiophene over Al₂O₃-and MCM-۴۱-supported Co-Mo sulfide catalysts, *Catalysis Today*, Vol. ۸۶, P. ۲۶۵-۲۷۵.
- Waseem M, Mustafa S, Naeem A, Shah KH, Irfan S, Ihsan-ul H. ۲۰۰۹. Synthesis and characterization of silica by sol-gel method, *Journal of Pak Mater Society*, Vol. ۳.
- Xiayang, W., Fan, H., Shen, P., Yao, Y., Chen, Y., Lu, S., Teng, B., Liao, X., ۲۰۲۱. Utilizing Ti-MOF crystals' defects to promote their adsorption and the mechanism investigation, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. ۳۲۷, P. ۱۱۱۴۰۲.
- Xie, L.L., Favre-Reguillon, A., Wang, X.X., Fu, X., Lemaire, M. ۲۰۱۰. Selective adsorption of neutral nitrogen compounds from fuel using ion-exchange resins, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. ۵۵, P. ۴۸۴۹-۴۸۵۳.
- Yang, H., Chen, J., Fairbridge, C., Briker, Y., Zhu, Y.J., Ring, Z.. ۲۰۰۴. Inhibition of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil. *Fuel Processing Technology*, ۸۵(۱۲), pp. ۱۴۱۵-۱۴۲۹.
- Yu, L., Zhang, Y., Hudak, B.M., Wallace, D.K., Kim, D.Y., Guiton, B.S. ۲۰۱۶. Simple synthetic route to manganese-containing nanowires with the spinel crystal structure, *J. Solid State Chem*, Vol. ۲۴۰, P. ۲۳-۲۹.
- Zhang, H., Li, G., Jia, Y., Liu, H. ۲۰۱۰. Adsorptive removal of nitrogen-containing compounds from fuel, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. ۵۵, P. ۱۷۳-۱۷۷.

Using the silicon dust coming out of the metallurgical silicon production unit to separate nitrogenous compounds from the fuel

Amin Alamdari^۱; Mohsen Sadroddini^۲

^۱ Assistant Professor, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Urmia University, Urmia, Iran

^۲ Assistant Professor, Faculty of Engineering, Department of Polymer Engineering, Urmia University, Urmia, Iran

In the production of metallurgical silicon, one of the byproducts is silicon dust. It has been reported that each ton of melted silicon causes the emission of ۹۰۰ kg of dust. The significant amount of dust produced has a negative effect on the health of the factory personnel and the environment and leads to the depreciation of the factory equipment. On the other hand, the consumption of fossil fuels has greatly increased due to the rapid growth of the world population and industrialization. During combustion, the nitrogen and sulfur compounds in the fuel cause the emission of NO_x and SO_x, and these emissions cause acid rain, fog and global warming. Removing sulfur and nitrogen compounds from fossil fuels is important because of their harmful effects on the environment and human health. The aim of the present research is to use the silicon dust coming out of the metallurgical silicon production plant as an adsorbent for the adsorptive removal of indole and quinoline from the n-heptane model fuel. Modeling of equilibrium surface adsorption data was done with the help of Langmuir and Freundlich isothermal models. Also, the kinetics of adsorptive denitrogenation process was evaluated. From the results of adsorption, it was found that silicon dust removed ۳۵۰ ppm of indole and quinoline in ۱۲۰ min time, temperature of ۲۰ °C, with ۰.۱ g adsorbent per ۱۰ mL of n-heptane fuel containing quinoline and indole, to the extent of ۲۲.۶۵, and ۱۷.۲۶ mg.g⁻¹, respectively. The adsorption of nitrogen compounds in the fuel model showed the best fit with the Langmuir isotherm for quinoline and indole with the maximum adsorption capacity of ۲۴.۳۳ and ۱۸.۲۱ mg.g⁻¹. Based on the experimental data, the pseudo-second order model showed the best fit for quinoline and indole with minimum square error of ۰.۹۸۷۶ and ۰.۹۹۹۹. From the isothermal and adsorption kinetic studies, it was found that the exhaust dust from metallurgical silicon production factories shows great potential in removing nitrogenous compounds.

Introduction

Crystalline silicon and its alloys are used in various industries such as aluminum, chemical, aviation, and automotive (Sizyakov, ۲۰۱۶). Silica fume is composed of very fine amorphous SiO_۲ particles and is produced as a byproduct in the production processes of silicon metal and ferrosilicon. During the carbothermal reduction of silica to silicon in an electric furnace, silicon monoxide gas is also produced at a temperature usually over ۱۸۰۰°C. Silicon monoxide comes out of the furnace with other gases and mixes with air and oxidizes and forms fine silica particles. Condensed silica, which is usually non-crystalline, is then collected with other dust and dense particles in the gas cleaning system (Sikarwar, ۲۰۲۳). It has been reported that each ton of melted silicon may emit ۹۰۰ kg of dust (Leonova, ۲۰۱۹; Nemchinova, ۲۰۱۹). The significant amount of dust produced has a negative effect on the health and work ability of the factory personnel and leads to rapid depreciation of the factory equipment (Leonova, ۲۰۲۰). The consumption of fossil fuels has greatly increased due to the rapid growth of the world population as well as industrialization. These fuels contain the most harmful pollutants, i.e. sulfur and nitrogen compounds (Yang, ۲۰۰۴; Qu, ۲۰۱۶). Removing sulfur and nitrogen compounds from fossil fuels has attracted considerable attention due to its harmful effects on the environment and human health (Bauserman, ۲۰۰۸; Gosu, ۲۰۲۲). Hydrodenitrogenation (HDN) is currently used in refineries to reduce the nitrogen content of liquid fuels (Sikarwar, ۲۰۱۹). Hydrodenitrogenation is a costly and energy-consuming process. In addition, HDN is a slow kinetic process and requires more energy (Ahmadi, ۲۰۱۷). Therefore, an alternative technology to reduce the nitrogen content of liquid fuels should be explored. Adsorption is one of the alternative methods and plays an important role in removing undesirable compounds (Jawad, ۲۰۲۲; Reghioa, ۲۰۲۱; Jawad, ۲۰۲۰; Gosu, ۲۰۲۰). The purpose of this research is to use the silicon dust from the metallurgical silicon production plant as an adsorbent for the adsorptive removal of indole and quinoline from the n-heptane and to determine the characteristics of the adsorbent with different methods of determining characteristics such as FTIR, XRD, XRF, and BET. Modeling of equilibrium adsorption data was

done with the help of different isothermal models. Also, the kinetics of adsorptive denitrogenation process was also evaluated.

Methodology

The n-heptane ($n-C_7H_{16}$), as model fuel (purity 99%), indole (purity 99% by weight) and quinoline (purity 99% by weight) were purchased from Sigma Aldrich. Silicon dust was obtained from metallurgical silicon production plant of Araz Shahr-Khoi Silicon Company located in West Azarbaijan province. The elements mass fraction of adsorbent was analyzed by Thermo Scientific XRF. For silicon dust phase analysis, X-ray diffraction (XRD) and variable diffraction angle 2θ was used in the range of 0° to 80° degrees. FTIR infrared spectrum was used in order to determine the surface functional groups. Physical adsorption of nitrogen at 77 K temperature was performed by BET analysis (Bel, Sorp, Japan) to calculate surface characteristics including BET surface area, pore volume, average pore size and porosity. The mother solution of the model fuel was prepared by dissolving the nitrogen compound of indole and quinoline in n-heptane. Model fuel with a certain concentration of indole or quinoline nitrogen compound was made by diluting the mother solution step by step with n-heptane. For each experiment, model fuel with a certain concentration of indole or quinoline was added to the required amount of adsorbent and the resulting mixture was stirred at different temperatures and times. Then, the solution was filtered from the solid phase using a syringe filter and its concentration was determined using a UV spectrometer. UV absorption at 313 nm and 287 nm was used to determine quinoline and indole concentrations, respectively. Adsorption isothermal models such as Langmuir and Freundlich were used in order to investigate the equilibrium data for the removal of indole and quinoline around silicon dust. The present research analyzes the experimental data with two well-known kinetic models; pseudo-first-order and pseudo-second-order models. The first and second order pseudo model coefficients are calculated by performing non-linear regression with experimental data (Sikarwar, 2023).

Conclusion

In this study, the silicon dust coming out of the metallurgical silicon production unit was used as an adsorbent in the denitrogenation of indole and quinoline from n-heptane. Factors such as process time, temperature, adsorbent dosage, and initial concentration of nitrogen compounds are respectively in the range of 0 to 120 min; 20 to 50 °C, a 0.05 to 0.3 g and 100 to 300 ppm were investigated. From the results of adsorption, it was found that silicon dust removes 300 ppm of indole and quinoline in 120 min, 20 °C, with 0.1 g per 10 mL of n-heptane fuel containing quinoline and indole, with adsorption capacities of 22.60 and 17.26 $mg.g^{-1}$. The square values of the errors in the adsorption tests for Langmuir and Freundlich isotherms were 0.999 and 0.9666 for indole and 0.9928 and 0.914 for quinoline, respectively. Therefore, the data have a better fit with the Langmuir isotherm, and the silicon dust surface can be assumed to be homogeneous and the adsorption to be one layer. Also, the maximum adsorption capacity based on the Langmuir isotherm was calculated as 33.24 and 21.21 $mg.g^{-1}$ for indole and quinoline, respectively. The squared values of the errors for the kinetics of the adsorption based on the pseudo-first-order and the pseudo-second-order model were 0.9787 and 0.9998 for indole and 0.9200 and 0.9992 for quinoline, and the second-order kinetic model was a better fit. The adsorption of indole and quinoline around the silicon dust gradually increased with the increase of time and reached more than 90% and 93% for indole and quinoline, respectively in 30 min and after 120 min the adsorption was almost stable. With the increase of adsorptive denitrogenation temperature, the adsorption capacity for indole and quinoline decreased, because the adsorption of quinoline and indole is exothermic. By increasing the silicon dust dose from 0.05 to 0.1 g, the adsorption capacity of indole and quinoline increased, and then it decreased by increasing the adsorbent dose from 0.1 to 0.3 g. In addition, the interaction between indole and silicon dust was more effective compared to quinoline, and a lower amount of silicon dust was needed to remove indole compared to quinoline. For the indole in the range of concentrations less than 200 ppm, the rate of adsorption capacity was higher compared to concentrations greater than 200 ppm. Since, the increase in the concentration gradient at the beginning of the adsorption. Also, its reason can be considered due to the reduction of spatial barriers between the indole and the adsorbent due to the decrease of the pore space. For quinoline, the adsorption capacity increased continuously by increasing the concentration from 100 to 300 ppm.

Key Words: Silicon dust; Adsorptive denitrogenation; Indole; Quinoline; Fuel.