

حذف یون سولفید از محلول هیدروکسید سدیم به روش ازن‌زنی - جذب سطحی

جمشید بهین

دانشکده نفت و پتروشیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۷/۴/۲۲

چکیده

باز یافت محلول قلیایی هیدروکسید سدیم مصرفی در جذب سولفید هیدروژن از گاز ارسالی به مشعل از جمله عوامل بازدارنده در استفاده از این جاذب قوی در صنایع نفت و گاز به‌شمار می‌رود، زیرا در فرآیند جذب، سولفید سدیم در یک واکنش بازگشت‌ناپذیر بین سولفید هیدروژن و محلول هیدروکسید سدیم تولید می‌شود. در تحقیق پیش‌رو، از فرآیند ترکیبی دو مرحله‌ای (در pH ثابت) شامل اکسیداسیون با گاز ازن به منظور تبدیل یون گوگرد (سولفید) به یون سولفات و جذب سطحی با ژئولیت طبیعی (کلینوپتیلولیت) برای جداسازی یون سولفات از محلول و بازیابی هیدروکسید سدیم مصرفی استفاده گردید. برای این منظور، محلول قلیایی سولفید سدیم در هیدروکسید سدیم تهیه و تاثیر سه متغیر زمان ازن‌زنی، حجم آب اکسیژنه و غلظت اولیه سولفید سدیم در سه سطح بر بازده تبدیل یون سولفید به سولفات بررسی شد. آزمایش‌های اکسیداسیون مطابق الگوی پیشنهادی در نرم‌افزار Design Expert انجام و شرایط بهینه به‌روش سطح پاسخ تعیین گردید. در شرایط بهینه (حداکثر سطح متغیرها) مقدار بازدهی تبدیل معادل ۷۲/۱۱٪ به‌دست آمد. در مرحله بعدی آزمایش‌ها و برای حذف یون سولفات تولید شده در مرحله اکسیداسیون، از عملیات جذب سطحی بر روی ژئولیت طبیعی و اصلاح شده با کلرید باریم استفاده شد. بالاترین بازده جذب یون سولفات (۹۱٪) بر روی ژئولیت اصلاح شده و در بیشترین سطح مقدار ژئولیت مصرفی حاصل گردید. فرآیند ترکیبی اکسیداسیون- جذب سطحی با بازده حذف یون سولفید به مقدار ۶۵/۷٪ و بدون کاهش قابل توجه قلیایت محلول، می‌تواند به‌عنوان گزینه‌ای قابل بررسی جهت جایگزینی هیدروکسید سدیم به‌جای اتانول آمین‌ها در صنایع نفت و گاز معرفی شود.

کلمات کلیدی: گاز مشعل، سولفید هیدروژن، ازن‌زنی، جذب سطحی، ژئولیت کلینوپتیلولیت

مقدمه

مورد توجه است. به منظور جلوگیری از خطرات احتمالی مانند اشتعال و انفجار، جریان‌ات گازی به مشعل (فلر) هدایت و در آن جا سوزانده می‌شوند. سوزاندن نه تنها منشأ مشکلات زیست‌محیطی و تولید گازهای گلخانه‌ای از جمله دی‌اکسید کربن، اکسیدهای گوگرد و اکسیدهای نیتروژن است، بلکه

تغییرات فشار گازهای همراه نفت خام در جریان استخراج آن در میادین نفتی و نیز پالایش آن در صنایع بالادستی از نقطه نظر فنی و ایمنی بسیار

*مسئول مکاتبات

Behin@razi.ac.ir

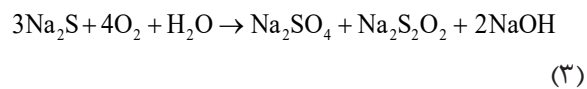
آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (Doi: 10.22078/pr.2018.3292.2520)

زیر امکان پذیر است [۷]:

- روش بیولوژیکی که روشی ایمن و مقرون به صرفه در دما و فشار اتمسفری بوده و در شدت جریان حجمی کم پس ماند مناسب است. در این روش یون سولفید در شرایط هوازی یا بی هوازی، بسته به نوع باکتری، به گوگرد عنصری و یا یون سولفات تبدیل می شود. این روش به تغییرات pH و غلظت نمک های محلول حساس است [۸ و ۹].

- روش غشایی (الکترودیالیز و الکترودیونیز) که در آن یون سولفید موجود در جریان پس ماند ابتدا در یک فرآیند مناسب مانند سراس (Serox) و مطابق واکنش زیر به یون بی ضرری مانند سولفات تبدیل و سپس وارد مدول غشایی خواهد شد. لازم به ذکر است که یون سولفید باعث خوردگی و تجزیه غشاهای تبادل کاتیونی و آنیونی خواهد شد [۱۰-۱۴]:



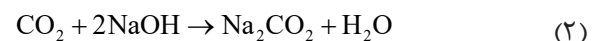
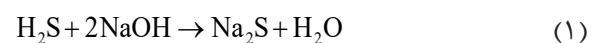
- روش اکسیداسیون با هوا که در آن اکسیژن مولکولی با یون سولفید واکنش و آن را به یون تیوسولفات، سولفیت و یا سولفات تبدیل می کند. این فرآیند در دماهای بالا (۱۲۰ تا ۳۲۰ °C) و فشارهای بالا (۸ تا ۲۱۰ atm) انجام می گیرد [۱۵].

- روش اکسایش شیمیایی که در آن از یک اکسیدکننده مانند هیپوکلریت سدیم، پرمنگنات پتاسیم، کلر و یا یون آهن به منظور اکسایش اجزاء گوگردی موجود در پس ماند استفاده [۱۶] و سپس با روش ترسیب شیمیایی [۱۷]، الکتروکواگولاسیون [۱۸]، کریستالیزاسیون [۱۹] و یا جذب سطحی [۲۰] یون سولفات را از محلول جدا می کنند.

هاریز و همکاران [۲۱] بازده حذف یون سولفید را با روش الکتروکواگولاسیون به بیش از ۸۰٪ رساندند. برای این منظور، کاهش میزان pH محلول هیدروکسید سدیم به حدود ۹ (با استفاده از یک اسید) جهت دستیابی به بازده مربوطه ضروری است. هاواری و همکاران [۷] سه روش خنثی سازی، روش اکسایش کلاسیک با آب اکسیژنه به همراه خنثی سازی و

یکی از منابع اتلاف انرژی در صنایع نفت و گاز به شمار می آید و منجر به تحمیل هزینه های فراوانی به کشورهای تولیدکننده و صادرکننده نفت می شود. درسالیان اخیر، اصلاح و بهینه سازی عملکرد این بخش، با توجه به حجم زیاد گازهای سوزانده شده، از اهمیت بسزایی برخوردار بوده و مورد توجه شایانی قرار گرفته است [۱]. تاکنون روش های گوناگونی جهت کاهش حجم و نیز بازیابی این گاز مورد بررسی قرار گرفته است که می توان به مواردی مانند تزریق دوباره به درون میدان های نفتی و گازی، تبدیل گاز به مایع (LPG و LNG)، تولید مواد پتروشیمی، تصفیه و استفاده به عنوان سوخت در تولید بخار آب اشاره نمود [۲].

سولفید هیدروژن (H_2S) یک گاز اسیدی، خورنده، سمی و یکی از مهم ترین آلاینده های موجود در گاز مشعل به شمار می آید. امکان استفاده مجدد از گاز مشعل هنگامی میسر خواهد بود که این ترکیب به درستی از جریان گاز جدا گردد [۳]. در فرآیندهای شیرین سازی گاز طبیعی (ترش) معمولاً از آمین ها [۴] و حلال های ترکیبی (مانند سولفینول یا فلکسورب) برای این منظور استفاده می شود. هیدروکسید سدیم یکی از ارزان ترین بازهای غیر آلی موجود در صنایع وابسته به نفت است و در مقایسه با دیگر مواد شیمیایی مانند آمین ها ایمنی بیشتر و بازدهی جذب بسیار بالاتری دارد. هیدروکسید سدیم در صورتی که به درستی احیاء و بازیابی شود، هیچ گونه پس ماند مضر و خطرناکی در محیط زیست طبیعی به جای نخواهد گذاشت [۵]. هنگامی که گاز اسیدی شامل سولفید هیدروژن، مرکاپتان ها و سایر ترکیبات گوگردی با هیدروکسید سدیم واکنش می دهد، پس ماندی قلیایی با pH بیش از ۱۲ و با نام "کاستیک مصرفی" مطابق واکنش های زیر تولید می کند [۶ و ۷]:



بازیابی (اصلاح) این پس ماند به روش های مختلف

یون سولفات استفاده شده است [۳۲]. در پژوهش حاضر از روش اکسیداسیون پیشرفته با ازن به منظور تبدیل یون سولفید به سولفات استفاده و سپس جذب سطحی یون سولفات بر روی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت بررسی می‌شود. فرآیند ترکیبی مربوطه در یک pH تقریباً ثابت انجام می‌گیرد. رادیکال بسیار فعال هیدروکسیل تولید شده در روش اکسایش شیمیایی پیشرفته نقش مهمی در تبدیل یون سولفید به سولفات بازی می‌کند.

مواد و روش‌ها

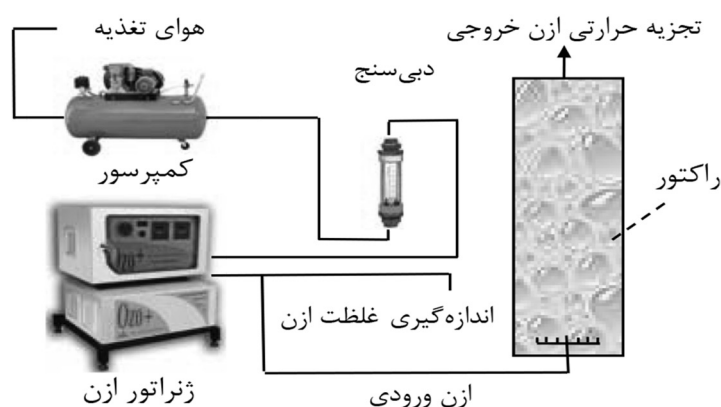
آزمایش‌ها در دو مرحله اکسیداسیون با ازن و جذب سطحی بر روی زئولیت صورت گرفت. آزمایش‌های ازن‌زنی نیز بر روی محلول مدل شامل سولفید سدیم در هیدروکسید سدیم با pH حدود ۱۲ انجام گردید. سولفید سدیم (شرکت آذر شیمی) با خلوص ۶۰٪، هیدروکسید سدیم (شرکت پارس شیمی) به صورت پرک با خلوص ۹۸٪ و آب اکسیژنه ۳۰٪ (شرکت مرک آلمان) تهیه شدند. در آزمایش‌های جذب نیز از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت (نگین پودر سمنان) استفاده شد. از دستگاه گریز از مرکز هیتش مدل Universal 320R ساخت آلمان به منظور صاف نمودن محلول‌های مورد آزمایش و برای اندازه‌گیری غلظت یون سولفات در محلول از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS مدل Hanon i3 ساخت کشور چین استفاده شد.

آزمایش‌های ازن‌زنی

آزمایش‌های ازن‌زنی در فاز مایع و در یک راکتور ستونی حبابی استوانه‌ای شکل به قطر ۵ cm و به حجم ۱/۵ L از جنس شیشه پیرکس انجام شد. گاز ازن از هوای محیط و به وسیله ژنراتور ازن مدل Arda (فرانسه) تولید و پس از اندازه‌گیری شدت جریان حجمی و غلظت ازن از طریق یک توزیع‌کننده گاز به راکتور تزریق گردید. شکل ۱ شمایی از تجهیزات مورد استفاده در آزمایش‌های ازن‌زنی را نشان می‌دهد.

روش اکسایش پیشرفته با واکنشگر فنتون همراه با خنثی‌سازی را با هم مقایسه نمودند. بازده حذف سولفید در روش اول ۹۹٪ در pH معادل ۱/۵ و حذف کامل یون سولفید در pH معادل ۲/۵ در روش دوم و سوم مشاهده شد. در مطالعه ایشان نیز نیاز به کاهش pH با استفاده از یک اسید، مانند اسید سولفوریک ضروری است که نه تنها باعث غیراقتصادی شدن فرآیند می‌شود بلکه باعث سلب قابلیت استفاده مجدد هیدروکسید سدیم (به دلیل افت کلیاتیت) نیز خواهد شد. علاوه بر مشکلات فوق، کاهش pH در حین خنثی‌سازی باعث آزاد شدن گاز سولفید هیدروژن می‌شود [۲۲] که فرآیندی نامطلوب تلقی می‌گردد.

از میان روش‌های متداول حذف یون سولفات، جذب سطحی به دلیل سرعت و گزینش‌پذیری بالا، زمان ماند کوتاه، مخارج بهره‌برداری کم و عدم نیاز به تصفیه نهایی پساب و دفع لجن باقی‌مانده بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است [۱۷]. یون سولفات را با کربن فعال [۲۳]، اکسید فلزی آبی [۲۴]، گاما-آلومینا [۲۵] و کیتین [۲۶] می‌توان جذب نمود. با این حال، توسعه انواع جدیدی از جاذب‌های ارزان قیمت مانند کلینوپتیلولیت ضروری به نظر می‌آید. از میان جاذب‌های موجود، زئولیت طبیعی به دلیل فراوانی و قیمت مناسب می‌تواند جایگزین مناسبی برای جذب یون سولفات باشد [۲۷-۳۰]. زئولیت‌ها مواد معدنی طبیعی و دسته‌ای از آلومینوسیلیکات‌های متخلخل با بار منفی‌اند که ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و مساحت سطح زیاد دارند. وجود بار منفی در ساختار زئولیت باعث کاهش جذب آنیون‌ها و مواد آلی می‌شود، بنابراین بهبود ویژگی‌های سطحی زئولیت امری اجتناب‌ناپذیر است. اخیراً از زئولیت‌های اصلاح شده با فلزات سه ظرفیتی مانند Al^{+3} ، Fe^{+3} ، Le^{+3} یا دو ظرفیتی مانند Ca^{+2} ، Mg^{+2} ، Ba^{+2} برای حذف یون فلوراید [۳۱] و از زئولیت اصلاح شده با یون Ba^{+2} نیز برای حذف



شکل ۱ شمای تجهیزات آزمایش‌های مربوط به ازن‌زنی

حجم آب اکسیژنه و غلظت سولفید سدیم به‌عنوان متغیرهای مستقل (ورودی نرم‌افزار) و بازده تبدیل به‌عنوان متغیر وابسته (خروجی نرم‌افزار) در نظر گرفته شدند. محدوده و سطح متغیرهای مستقل (۳ سطح) در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ محدوده و سطوح متغیرهای مورد آزمایش

متغیر مستقل	واحد	سطح و محدوده		
		-۱	۰	+۱
زمان ازن‌زنی	min	۳۰	۴۵	۶۰
حجم آب اکسیژنه	cc	۰	۲/۵	۵
غلظت سولفید سدیم	M	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳

نرم‌افزار استفاده شده تعداد ۱۷ آزمایش براساس سه متغیر ورودی و هر یک در سه سطح را پیشنهاد داد. آزمایش مربوط به نقطه مرکزی ۳ مرتبه تکرار و به منظور کاهش خطای آزمایشگاهی، هر آزمایش دو بار تکرار و میانگین بازده انتخاب و نتایج آن در جدول ۲ ثبت گردید. مدل درجه دوم نیز برای تحلیل ارتباط بین متغیر خروجی (پاسخ) و متغیرهای ورودی انتخاب گردید. پس از تعیین شرایط بهینه آزمایشگاهی در حداکثر نمودن بازده تبدیل یون سولفید به سولفات، نمونه‌ای با بالاترین میزان تبدیل برای آزمایش‌های جذب سطحی انتخاب شد.

برای هر نمونه آزمایش، ابتدا محلول یک لیتری شامل هیدروکسید سدیم با غلظت 0.003 M تهیه و سپس مقادیر لازم از سولفید سدیم و آب اکسیژنه به آن اضافه شد. مقادیر کم آب اکسیژنه برای افزایش قدرت اکسیدکنندگی ازن و تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل ضروری است. محلول‌های تهیه شده (بسته به مقدار سولفید سدیم و آب اکسیژنه) دارای pH بین $12/1$ تا $12/2$ بودند. گاز ازن با شدت جریان ثابت $10\text{ cm}^3/\text{s}$ و غلظت ثابت 21 mg/L به انتهای زیرین راکتور تزریق و در فواصل زمانی معین از محلول نمونه‌گیری و مقدار یون سولفات اندازه‌گیری شد. بازده (η) تبدیل یا اکسایش یون سولفید به سولفات یا به عبارتی میزان حذف یون سولفید مطابق رابطه زیر محاسبه گردید.

$$\eta(\%) = 1 - C_1/C_0 \quad (4)$$

در این رابطه، C_0 و C_1 به ترتیب غلظت اولیه و نهایی یون سولفید در محلول است که غلظت نهایی از اختلاف غلظت اولیه یون سولفید و یون سولفات تولیدی با فرض اینکه اکسیداسیون سولفید فقط منجر به تولید یون سولفات می‌شود به دست می‌آید. به منظور شناسایی و تحلیل اثرات متغیرهای ورودی بر خروجی با کمترین تعداد آزمایش، از طراحی آزمایش در نرم‌افزار Design Expert (نسخه 7.0.0) استفاده شد. همچنین شرایط بهینه تبدیل از روش سطح پاسخ (RSM) بر پایه طراحی مرکب مرکزی (CCD) به دست آمد. در هر آزمایش زمان ازن‌زنی،

جدول ۲ طراحی مرکب مرکزی برای سه متغیر مورد آزمایش بر حسب واحدهای کد نشده

شماره آزمایش	زمان ازن زنی (min)		حجم آب اکسیژنه (cc)	غلظت سولفید سدیم (M)	بازده تبدیل یون سولفید به سولفات (%)	
	A-t	B-V _{H₂O₂}	C-[Na ₂ S]	اندازه گیری شده	محاسبه شده	
۱	۶۰	۰	۰/۰۳	۵۵/۱	۵۵/۳۹	
۲	۴۵	۵	۰/۰۲	۴۷/۱	۴۸/۲۳	
۳	۳۰	۵	۰/۰۱	۲۵/۷	۲۶/۳۵	
۴	۴۵	۲/۵	۰/۰۲	۳۹/۲	۴۱/۱۹	
۵	۳۰	۰	۰/۰۱	۱۴	۱۲/۲۷	
۶	۴۵	۲/۵	۰/۰۳	۴۲/۵	۴۳/۴۰	
۷	۶۰	۰	۰/۰۱	۵۰/۳	۵۱/۶۱	
۸	۶۰	۲/۵	۰/۰۲	۶۱/۹	۶۰/۸۶	
۹	۳۰	۰	۰/۰۳	۱۸/۵	۱۶/۶۹	
۱۰	۴۵	۲/۵	۰/۰۱	۳۷/۶	۳۸/۹۸	
۱۱	۳۰	۲/۵	۰/۰۲	۲۳/۲	۲۱/۵۲	
۱۲	۴۵	۲/۵	۰/۰۲	۳۸/۳	۴۱/۱۹	
۱۳	۳۰	۵	۰/۰۳	۳۰/۱	۳۰/۷۷	
۱۴	۴۵	۰	۰/۰۲	۳۵/۵	۳۴/۱۵	
۱۵	۶۰	۵	۰/۰۳	۷۲/۲	۷۲/۱۱	
۱۶	۶۰	۵	۰/۰۱	۶۸/۷	۶۵/۶۹	
۱۷	۴۵	۲/۵	۰/۰۲	۴۰/۴	۴۱/۱۹	

آزمایش‌های جذب سطحی

آزمایش‌های جذب بر روی نمونه بهینه در آزمایش‌های ازن زنی و با دو ژئولیت طبیعی و ژئولیت اصلاح شده صورت گرفت. جهت اصلاح ژئولیت طبیعی و تعویض کاتیون‌های آن با سدیم، ابتدا مقدار ۱۰ g کلینوپتیلولیت را به ۱۰۰ ml محلول ۱ M NaCl افزوده و به مدت ۲۴ h با به کارگیری یک همزن مغناطیسی (سرعت ۵۰ rpm) همزده شد. سوسپانسیون حاصل صاف و جامد دو بار با آب مقطر شسته و در دمای ۱۰۰°C به مدت ۲۴ h خشک گردید. شستشوی جامد به منظور حذف کامل آنیون‌های کلر باقی مانده ضروری است. سپس ۵ g از ژئولیت مربوطه به ۵۰ mL محلول ۰/۵ M BaCl₂ افزوده و به مدت ۲۴ h همزده شد. مخلوط حاصل صاف و جامد مربوطه پس از شستشو با مقدار کافی

آب مقطر، در ۱۰۰°C و به مدت ۲۴ h خشک گردید. در نتیجه، کاتیون Na⁺ با Ba²⁺ جایگزین و ژئولیت اصلاح شده دو ظرفیتی شکل گرفت.

در هر آزمایش جذب، مقدار لازم از ژئولیت (بین ۱ الی ۸ گرم) به ۱۰۰ mL محلول بهینه به دست آمده از آزمایش مرحله قبل (ازن زنی) افزوده شد. مخلوط به مدت ۲ h به کمک یک همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰ rpm همزده و سپس به مدت ۲۴ h برای رسیدن به تعادل کامل در ظرف دربسته نگهداری شد. در انتها، نمونه با دستگاه گریز از مرکز صاف و غلظت یون سولفات در آن اندازه گیری شد [۳۰]. بازده حذف (جذب) و ظرفیت جذب به ترتیب از روابط ۴ و ۵ محاسبه شد.

$$q = (C_0 - C_t)(V/W) \quad (5)$$

(بیش تر از ۵) نشانه تأثیرگذاری بیشتر آن متغیر است. با توجه به نتایج جدول ۳ و مقادیر F و p ، متغیرهای زمان ازن زنی (A)، حجم آب اکسیژنه (B)، غلظت سولفید سدیم (C)، اثر تداخلی زمان ازن زنی و حجم آب اکسیژنه (AB) و توان دوم زمان ازن زنی (A^2) به ترتیب موثرترین عوامل هستند. همچنین مقدار بزرگ p در گزینه فقدان برازش و مقدار ضریب رگرسیون (R^2) معادل ۰/۹۸۷ نشانگر برازش خوب مدل بر داده‌های آزمایشگاهی است. مقدار R^2_{adj} معادل ۰/۹۸۵ نشانگر همبستگی بالای بین مقادیر پاسخ واقعی و پیش‌بینی شده است. مدل ارائه شده دقیق، معنی‌دار و متغیرهای مستقل انتخابی مناسب در نظر گرفته شده‌اند.

رابطه پیشنهادی (مدل درجه دوم) برای تعیین بازده تبدیل و پس از حذف متغیرهای بی‌اثر به صورت واقعی عبارت است از:

$$\eta(\%) = -8.851 + 0.456V_{H_2O_2} + 221[Na_2S] + 0.041t V_{H_2O_2} + 0.008t^2 \quad (۶)$$

در این رابطه q ظرفیت جذب برحسب mg/g جاذب، V حجم محلول برحسب L ، W وزن خشک جاذب برحسب g ، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی یون سولفات برحسب mg/L است.

ارائه نتایج و تحلیل یافته‌ها

تحلیل نتایج با نرم‌افزار

مقادیر اندازه‌گیری شده بازده تبدیل در آزمایش‌های ازن زنی مطابق رابطه ۴ تعیین و به‌عنوان خروجی مدل برای هر آزمایش لحاظ گردید (جدول ۲). به منظور توصیف اثرات متغیرهای مورد بررسی در آزمایش ازن زنی، تحلیل واریانس انجام و نتایج در جدول ۳ ارائه گردید. در این تحلیل از آزمون‌های آماری و مقادیر F و p جهت تشخیص متغیرهای مؤثر و غیرمؤثر در فرآیند ازن زنی استفاده شده است. مقدار p نشانگر اثر متغیر مورد بررسی و کمتر بودن آن ($p \leq 0.05$) به معنی تأثیرگذاری بیشتر آن متغیر است. در صورتی که متغیر با مقدار F نزدیک به ۱، بی‌اثر و هر چه این مقدار بزرگ‌تر باشد

جدول ۳ تحلیل واریانس (ANOVA) در آزمایش‌های ازن زنی

مقدار p	مقدار F	متوسط مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	متغیر
<0/0001	۳۲۲/۵۹	۴۹۴/۲۹	۹	۴۴۴۸/۶۲	مدل
<0/0001	۲۵۲۵/۰۷	۳۸۶۹/۰۹	۱	۳۸۶۹/۰۹	زمان ازن زنی (A)
<0/0001	۳۲۳/۴۵	۴۹۵/۶۲	۱	۴۹۵/۶۲	حجم آب اکسیژنه (B)
0/0008	۳۱/۸۷	۴۸/۸۴	۱	۴۸/۸۴	غلظت سولفید سدیم (C)
0/0102	۱۲/۱۴	۱۸/۶۰	۱	۱۸/۶۰	A.B
0/۱۶۸۸	0/۰۲۹	0/۰۴۵	۱	0/۰۴۵	A.C
0/۷۰۱۲	0/۱۶	0/۲۴	۱	0/۲۴	B.C
0/0419	۶/۱۸	۹/۴۷	۱	۹/۴۷	A^2
0/۴۳۲۶	0/۶۹	۱/۰۶	۱	۱/۰۶	B^2
0/۴۳۹۰	0/۶۷	۱/۰۳	۱	۱/۰۳	C^2
-	-	۱/۵۳	۷	۱۰/۷۳	باقی‌مانده
0/۴۴	۱/۵۳	۱/۷۰	۵	۸/۵۱	فقدان برازش
-	-	۱/۱۱	۲	۲/۲۲	خطای خالص
-	-	-	۱۶	۴۴۵۹/۳۵	همبستگی کل

و به صورت کد شده:

$$\eta(\%) = 40.09 + 19.67A + 7.04B + 2.21C + 1.52A \cdot B + 1.88A^2 \quad (7)$$

با توجه به نتایج حاصل از تحلیل واریانس و روابط به دست آمده، تأثیر متغیرهای ورودی به ترتیب اهمیت عبارت‌اند:

غلظت سولفید سدیم > حجم آب اکسیژنه > زمان ازن‌زنی

تحلیل نمودارها

صحت مدل

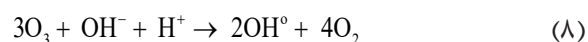
هرچه اختلاف مقادیر پیش‌بینی شده مدل با داده‌های آزمایشگاهی کمتر باشد، مدل ارائه شده دقیق‌تر است. نمودار احتمال پراکندگی نرمال داده‌ها در فضای مدل و برای متغیر پاسخ در شکل ۲- الف نشان داده شده است. در این نمودار، پراکندگی خطی خطای مدل‌سازی را به خوبی می‌توان مشاهده نمود. در این نمودار هر نقطه نشانگر یک آزمایش و خط راست معیاری برای بررسی مدل مناسب و میزان تصادفی بودن داده‌های آزمایشگاهی است. کمتر بودن فاصله نقاط با خط، نمایانگر این حقیقت است که مقادیر باقی‌مانده از یک تابع نرمال تبعیت می‌کنند. این امر تصادفی بودن مقادیر باقی‌مانده را به اثبات می‌رساند و نشان از دقت مدل پیشنهادی است. پراکندگی خطی به معنی توزیع نرمال خطاها در فضای ماتریس طراحی آزمایش‌ها است، لذا احتمال وجود خطای تصادفی و خطای ترتیب انجام آزمایش‌ها در مدل‌سازی رفتار متغیرها به حداقل ممکن رسیده است. مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده با مدل در شکل ۲- ب مقایسه شده‌اند. فاصله هر چه بیشتر نقاط از خط نیمساز نشانگر پیش‌بینی ضعیف‌تر مدل نسبت به داده‌های حاصل از آزمایش است. پیروی نقاط از یک الگوی نامنظم نشانگر تصادفی بودن مقادیر باقی‌مانده است. همین‌طور که در

شکل مشخص است، نقاط فاصله خیلی کمی با خط دارند که این خود نشان از کفایت مدل دارد.

اثر متغیرها بر پاسخ

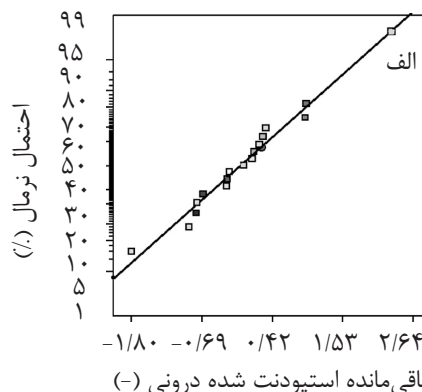
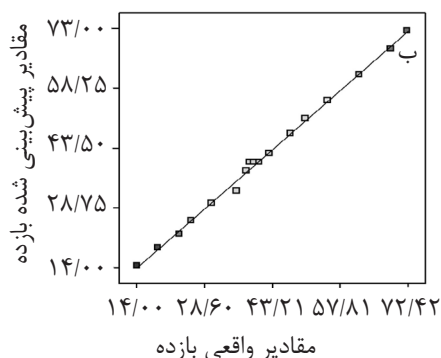
شکل ۳ اثر تغییر در هر متغیر را بر بازده تبدیل هنگامی که دو متغیر دیگر ثابت و در مقادیر میانی خود قرار دارند نشان می‌دهد. مقادیر میانی متغیرها عبارتند از: زمان ازن‌زنی (۴۵ min)، آب‌اکسیژنه (۲/۵ mL) و غلظت سولفید سدیم (۰/۰۲ M). با افزایش زمان ازن‌زنی بازده تبدیل افزایش می‌یابد (شکل ۳- الف).

ازن یک اکسیدکننده قوی است و می‌تواند هم به صورت مولکولی در واکنش اکسیداسیون شرکت کرده و هم به صورت غیرمستقیم و با تولید رادیکال بسیار فعال هیدروکسیل (مکانیسم غالب در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته در pH بالا) شرکت کند [۳۳]:

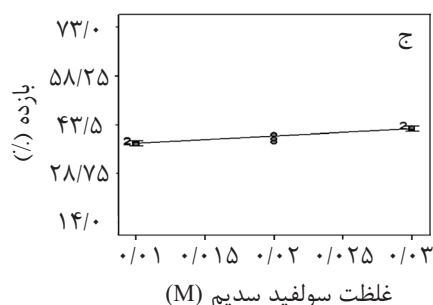
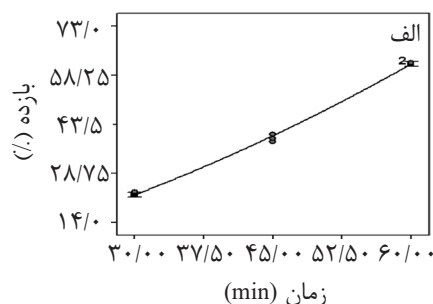
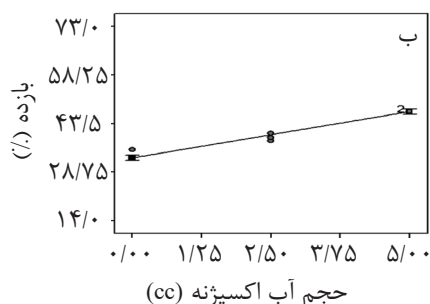


از طرفی سرعت واکنش اکسیداسیون در حضور رادیکال هیدروکسیل 10^6 تا 10^9 مرتبه بیش از سرعت واکنش با مولکول ازن است [۳۴]. با افزایش زمان ازن‌زنی مقدار بیشتری ازن به محلول منتقل شده و به دنبال آن تولید رادیکال‌های هیدروکسیل نیز افزایش می‌یابد. این امر موجب افزایش سرعت واکنش اکسیداسیون و در نتیجه تبدیل بیشتر یون‌های سولفید به سولفات (افزایش بازده) می‌شود. شکل ۳- ب تأثیر افزایش مقدار آب‌اکسیژنه بر بازده تبدیل را هنگامی که دو متغیر دیگر ثابت و در مقدار میانی خود قرار دارند نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش حجم آب‌اکسیژنه میزان تبدیل افزایش می‌یابد. واکنش ازن در حضور آب‌اکسیژنه یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته است که به فرآیند پروکسون مشهور است. ازن در حضور آب‌اکسیژنه توانایی تولید رادیکال هیدروکسیل بسیار فعال را دارد که این ماده به نوبه خود عامل اکسیدکننده قوی‌تری نسبت به ازن است:





شکل ۲ بررسی صحت مدل درجه دوم. الف) منحنی توزیع نرمال باقی مانده ها، ب) مقایسه مقادیر واقعی و پیش بینی شده بازده



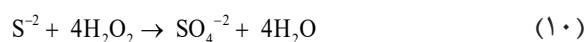
شکل ۳ اثر انفرادی متغیرها بر بازده تبدیل (زمان ازن زنی: ۴۵ min، حجم آب اکسیژنه: ۲/۵ mL و غلظت سولفید سدیم: ۰/۰۲ M). الف) اثر زمان ازن زنی بر بازده تبدیل، ب) اثر حجم آب اکسیژنه بر بازده تبدیل، ج) اثر غلظت سولفید سدیم بر بازده تبدیل

شایانی می کند. بهین و همکاران نیز در حذف رنگ از پساب کارخانه رنگ سازی به روش اکسیداسیون پیشرفته با H_2O_2/O_3 به نتیجه مشابهی دست یافتند [۳۵].

اثر برهم کنش ها

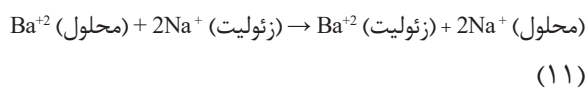
برهم کنش دو متغیر، تعیین کننده اثر هم زمان آن دو متغیر در مقایسه با یک متغیر مستقل به تنهایی است. از نتایج مربوط به تحلیل واریانس مشخص شد که زمان ازن زنی و حجم آب اکسیژنه بیشترین تأثیر هم زمان را در بازده تبدیل داشتند. شکل ۴ کانتورهای مربوط به برهم کنش زمان ازن زنی و حجم آب اکسیژنه (AB) را در حالت دو بعدی (شکل

آب اکسیژنه ماهیت اسیدی داشته و در محیط اسیدی نیز پایدار می باشد، بنابراین در pH پایین، به کندی با ازن واکنش می دهد، اما در محیط قلیایی و حتی در غلظت های کم، به یون های HO_2^- تفکیک شده که موجب تجزیه موثرتر ازن به رادیکال های هیدروکسیل می شود [۳۴]. آب اکسیژنه در محیط قلیایی طبق واکنش زیر یون های سولفید را به سولفات تبدیل کرده که خود موجب افزایش میزان تبدیل می شود:

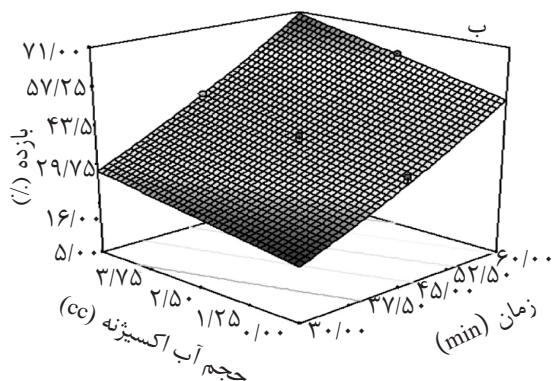


بنابراین محیط قلیایی آزمایش به تأثیر هر چه بیشتر آب اکسیژنه در افزایش بازده تبدیل کمک

کامل اندازه‌گیری و بازده جذب مطابق رابطه ۴ محاسبه گردید. با افزایش مقدار جاذب، راندمان حذف یون‌های سولفات در هر دو نوع ژئولیت افزایش می‌یابد. افزایش مقدار جاذب، افزایش سطح قابل دسترس (سایت‌های تبادل) و افزایش جذب یون‌های سولفات بر روی ژئولیت را به دنبال دارد [۳۶]. همچنین میزان جذب یون سولفات در ژئولیت اصلاح شده در مقایسه با ژئولیت طبیعی بیشتر است. با توجه به بار منفی روی سطح ژئولیت طبیعی، میزان جذب مواد آنیونی مانند یون سولفات با بار منفی به کندی صورت می‌گیرد. با اصلاح سطح ژئولیت طبیعی و ایجاد بار مثبت بر روی آن، تمایل ژئولیت برای جذب یون‌های سولفات با بار منفی (آنیون سولفات) به مراتب افزایش می‌یابد. واکنش جایگزینی یون دو ظرفیتی باریم با یون تک ظرفیتی سدیم را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:



با داشتن غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون سولفات می‌توان بازده جذب را محاسبه نمود. بیشترین میزان جذب یون سولفات (۹۱٪) مربوط به ژئولیت اصلاح شده و در سطح مصرفی بیشینه (۸ g در ۱۰۰ cc محلول) به دست آمد. با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت‌های تبدالی در ژئولیت طبیعی و نیز اصلاح شده (تعداد یون‌های باریم با بار مثبت) بیشتر می‌شود.



شکل ۴ برهم‌کنش زمان ازن‌زنی و حجم آب اکسیژنه بر میزان تبدیل. الف) حالت دو بعدی، ب) حالت ۳ بعدی

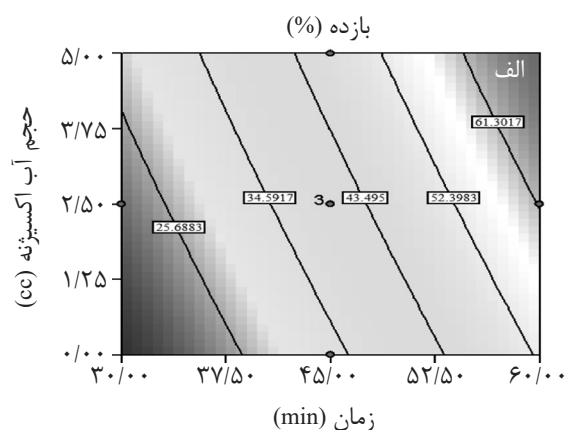
۴- الف) و سه بعدی (شکل ۴- ب) نشان می‌دهد. برای رسیدن به بازده تبدیل بیشتر، بایستی A و B در مقدار بیشینه خود قرار گیرند. با افزایش هم‌زمان هر دو متغیر در شرایط آزمایشگاهی میزان رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده بیشتر شده که موجب افزایش بازده تبدیل می‌شود.

بهینه‌سازی آزمایش ازن‌زنی

با در نظر گرفتن محدوده متغیرها و پاسخ، بهینه‌سازی اجرا و مقادیر بهینه هر یک از متغیرهای عملیاتی در مقدار بیشینه خود به دست آمد. مقادیر بهینه عبارتند از: زمان ازن‌زنی ۶۰ min، حجم آب اکسیژنه ۵ ml و غلظت سولفید سدیم ۰/۰۳ M. نرم‌افزار استفاده شده در این تحقیق در حالت بهینه، عددی برابر ۷۲/۱۱٪ را به عنوان بیشترین بازده تبدیل پیش‌بینی می‌کند. آزمایش‌های تکمیلی در تأیید درستی پیش‌بینی، در شرایط بهینه انجام و بازده‌های برابر ۷۲/۲٪ به دست آمد. نتیجه مشاهدات تجربی با مقدار پیش‌بینی شده مطابقت خوبی داشت.

جذب سطحی

به دنبال آزمایش‌های ازن‌زنی، آزمایش‌های جذب سطحی یون سولفات با استفاده از ژئولیت طبیعی و اصلاح شده انجام و نتایج به صورت بازده حذف (جذب) در جدول ۴ ارائه شد. غلظت اولیه یون سولفات ۰/۰۲۲ M (غلظت بهینه خروجی از مرحله ازن‌زنی) و غلظت نهایی آن پس از رسیدن به تعادل



بسیار کم (محلول رقیق) از دلایل چنین رفتاری هستند. در تجزیه و تحلیل فرآیند جذب سطحی، معادله‌ای ریاضی برای بیان رابطه تعادل بین مقادیر جذب شده و غلظت در فاز سیال مورد نیاز است که هم‌دما (ایزوترم) جذب نامیده می‌شود. هم‌دماهای جذب به صورت مدل‌های ریاضی مختلف و شناخته شده‌ای نمایش داده می‌شوند.

هم‌دمای جذب

مدل ریاضی جذب به منظور توصیف و تحلیل رفتار تعادلی بین جاذب و جذب‌شونده و نیز طراحی و بهینه‌سازی سیستم جذب در مقیاس صنعتی کمک شایانی می‌کند. در بررسی مدل‌های مناسب موجود در مراجع با داده‌های تجربی مربوط به غلظت یون سولفات، دو مدل هم‌دمای جذب به داده‌های تجربی با دقت بهتری برازش شدند که به ترتیب عبارتند از [۳۷]:

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot K_1 \cdot C_e}{1 + K_1 \cdot C_e} \quad (12)$$

در این رابطه q_e ظرفیت تعادلی جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم جاذب، Q_0 و K_1 به ترتیب ثابت‌های مدل برحسب میلی‌گرم بر گرم جاذب و معکوس است. فرم غیرخطی مدل فروندلیچ به صورت زیر است.

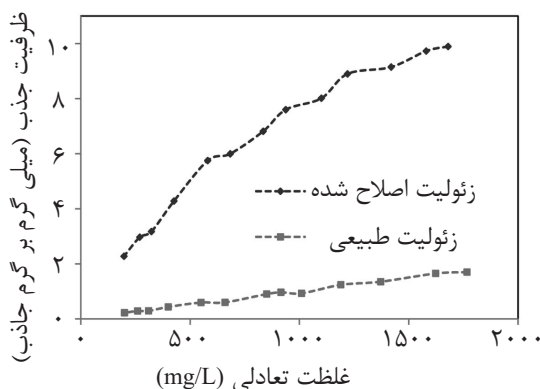
$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (13)$$

در این رابطه K_f و n_f ضرایب تجربی مدل فروندلیچ هستند که به ترتیب نشانگر ظرفیت و توان جذب هستند.

جدول ۴ بازده جذب یون سولفات بر روی زئولیت طبیعی و اصلاح شده (غلظت اولیه یون سولفات ۰/۰۲۲ M)

مقدار جاذب گرم	بازده جذب (%)	
	زئولیت طبیعی	زئولیت اصلاح شده
۱	۱۵/۰۳	۵۴/۹۲
۲	۱۸/۹۷	۵۹/۸۹
۳	۲۱/۹۳	۶۷/۱۳
۴	۲۷/۱۱	۷۲/۰۸
۵	۳۴/۰۱	۷۹/۵۲
۶	۳۵/۹۵	۸۴/۴۹
۷	۳۷/۰۰	۸۷/۰۵
۸	۳۸/۱۴	۹۰/۹۱

شکل ۵ ظرفیت تعادلی جذب برای هر دو نوع زئولیت استفاده شده در آزمایش برحسب غلظت تعادلی یون سولفات در محلول و برای مقادیر غلظت اولیه ۰/۰۲۲ M (معادل ۲۰۸۰ mg/L) و کمتر را نشان می‌دهد. داده‌ها پس از رسیدن به تعادل (مدت زمان ۲۴ h) و در دمای محیط ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) ترسیم شده‌اند. ظرفیت جذب با کاهش غلظت تعادلی (افزایش میزان مصرف جاذب) کاهش پیدا می‌کند، زیرا با کاهش نسبی غلظت یون سولفات در محلول (به دلیل جذب بر روی جاذب)، یون‌های سولفات کمتری در اختیار جاذب قرار گرفته و این موجب کاهش ظرفیت جذب می‌شود. نتایج جذب یون سولفات بر روی زئولیت طبیعی روندی تقریباً خطی را نشان می‌دهد. جذب کم یون سولفات بر روی زئولیت طبیعی و نیز غلظت تعادلی



شکل ۵ ظرفیت جذب یون سولفات بر روی زئولیت طبیعی و اصلاح شده در غلظت‌های اولیه یون سولفات ۰/۰۲۲ M و کمتر

یون سولفات بر روی زئولیت اصلاح شده است. در مرحله نهایی آزمایش‌ها، نمونه مایع به‌دست آمده از مرحله ازن‌زنی (در شرایط بهینه) تحت آزمایش سینتیکی جذب با مقدار ۸ g زئولیت اصلاح شده قرار گرفت. ثابت سرعت مدل شبهه درجه اول $1/245 \text{ h}^{-1}$ با ضریب رگرسیون (R^2) معادل ۰/۹۹۴ و ثابت سرعت مدل شبهه درجه دوم 0.046 g/mg.h با ضریب رگرسیون معادل ۰/۹۹۳ به‌دست آمد.

نتایج به‌دست آمده از جذب سطحی در این پژوهش قابل مقایسه با نتایج تجربی حاصل شده از جذب بر روی زئولیت پیش‌تصفیه شده اسیدی و اصلاح شده با مواد آلی (ارگانو- زئولیت) است. در پیش‌تصفیه اسیدی، از اسید کلریدریک با غلظت ۲ M استفاده می‌شود [۳۹].

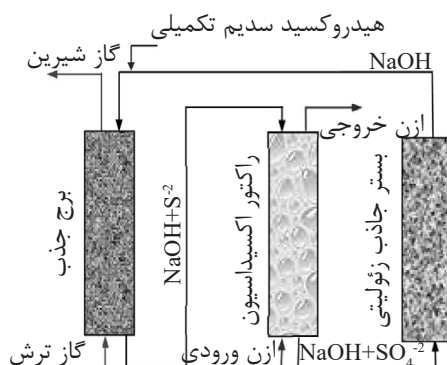
میزان تبدیل یون سولفید به یون سولفات در شرایط بهینه آزمایش ازن‌زنی معادل ۷۲/۲٪ و میزان جذب یون سولفات بر روی زئولیت اصلاح شده در شرایط بهینه آزمایش جذب معادل ۹۱٪ به‌دست آمد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند ترکیبی اکسیداسیون- جذب سطحی قادر به حذف ۶۵/۷٪ از یون‌های سولفید از محلول هیدروکسید سدیم اولیه است. البته نتایج حاصل شده در محدوده متغیرهای مورد آزمایش است و با افزایش زمان ازن‌زنی و میزان زئولیت مصرفی می‌توان به بازده بالاتر نیز دست یافت. حذف گوگرد در قلیائیت تقریباً ثابت و معادل محلول قلیایی اولیه ($\text{pH} \sim 12$)، از مزایای فرآیند اکسیداسیون- جذب سطحی پیشنهادی در تحقیق پیش‌رو است که نیاز به اسید اضافی جهت کاهش قلیائیت را بر طرف می‌سازد. شکل ۶ فرآیند پیشنهادی براساس یافته‌های تحقیق را نشان می‌دهد که در آن تمام محلول هیدروکسید سدیم قابل برگشت به چرخه جذب است. همچنین به‌دلیل pH قلیایی امکان آزاد شدن گاز سولفید هیدروژن نیز وجود نخواهد داشت.

جدول ۵ نتایج حاصل از برآزش مدل‌ها را با داده‌های تجربی جذب یون سولفات بر روی زئولیت (شکل ۵) در دمای محیط ($25 \pm 2^\circ \text{C}$) نشان می‌دهد. جهت تعیین پارامترهای مدل از رگرسیون غیرخطی استفاده شده است.

جدول ۵ پارامترهای هم‌دمای جذب یون سولفات بر روی زئولیت طبیعی و اصلاح شده

مدل جذب	ثابت	زئولیت طبیعی	زئولیت اصلاح شده
لانگمویر	Q_0	۱۸۸/۶۸	۱۷۸/۵۷
	K_1	$5/9 \times 10^{-5}$	$7/4 \times 10^{-4}$
	R^2	۰/۹۸۲	۰/۹۴۷
فروندلیچ	K_f	۰/۰۲۰	۰/۲۰۵
	n_f	۱/۱۰۰	۱/۱۳۲
	R^2	۰/۹۸۱	۰/۹۱۸

ضرایب همبستگی (R^2) برای مدل غیرخطی هم‌دمای لانگمویر بیشتر از فروندلیچ است، به‌عبارتی جذب یون سولفات بر روی زئولیت طبیعی و اصلاح شده تطابق بهتری با هم‌دمای لانگمویر دارد. نتایج به‌دست آمده از مدل‌های به‌کار رفته در این تحقیق با مدل هم‌دمای حاصل شده از جذب یون سولفات بر روی هیدروکسی مضاعف منیزیم- آلومینوم نیز همخوانی خوبی دارد [۳۸]. این بدان معنی است که جذب فقط به لایه سطح محدود بوده و به‌صورت یکنواخت انجام می‌گیرد (جذب تک لایه‌ای) و نیز سایت‌های جذب تمایل یکسان برای جذب یون سولفات دارند. همچنین به محض ورود یک یون دیگر در سایت، هیچ‌گونه تغییری در جذب (در همان سایت) رخ نمی‌دهد. وجود نیروی الکترواستاتیکی بین آنیون سولفات و کاتیون باریم عامل افزایش میزان جذب در حالت زئولیت اصلاح شده است. مقادیر ضریب جداسازی (R_L) نیز برای زئولیت طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۵/۳۶ و ۰/۲۹ محاسبه شد. مقدار به‌دست آمده برای زئولیت اصلاح شده (بین صفر و یک) نشانگر جذب مطلوب



شکل ۶ فرآیند پیشنهادی اکسیداسیون - جذب سطحی به منظور حذف گوگرد از گاز مشعل

شده به دست آمد. در عملیات ترکیبی اکسیداسیون - جذب سطحی و در شرایط بهینه آزمایشگاهی، ۶۵/۷٪ یون‌های سولفید حذف شد. اگرچه بازده حذف در این روش در مقایسه با الکتروکوگوالاسیون و خنثی‌سازی همراه با اکسیداسیون فنتون کمتر است، اما گاز سولفید هیدروژن تولید نشده و نیاز به استفاده از اسید برای کاهش pH نیز وجود ندارد. حذف گوگرد در یک قلیائیت تقریباً ثابت از دیگر مزایای این روش است. ضمناً با توجه به قیمت ارزان و سهولت دسترسی زئولیت طبیعی در ایران، فرآیند پیشنهادی مقرون به صرفه بوده و در نتیجه امکان استفاده مجدد محلول قلیایی در چرخه جذب برای حذف سولفید هیدروژن موجود در گاز مشعل وجود خواهد داشت. لازم به ذکر است که در گاز ارسالی به مشعل علاوه بر H_2S ترکیبات گوگردی دیگری نیز وجود دارند که می‌تواند نتایج حاصل شده از این تحقیق را تحت تاثیر قرار دهد. از این رو مطالعات تکمیلی در استفاده از ترکیب حقیقی گاز مشعل ضروری به نظر می‌رسد.

نتیجه‌گیری

در صورتی که ترکیب اسیدی و خورنده سولفید هیدروژن به درستی از گاز مشعل (فلر) جدا نگردد، امکان بازیابی گاز و استفاده مجدد از آن به عنوان منبع انرژی غیرممکن خواهد بود. مشکل استفاده از محلول هیدروکسید سدیم با قابلیت جذب بالا، واکنش یک‌طرفه آن با سولفید هیدروژن است. بازیابی مقادیر زیادی از پس‌ماند محلول قلیایی هیدروکسید سدیم که به دلایل زیست محیطی و اقتصادی نیز امکان تخلیه آن وجود ندارد، از دیگر مشکلات اساسی استفاده از آن است. در این پژوهش از روش اکسیداسیون با گاز ازن برای تبدیل یون سولفید به یون سولفات استفاده و بیشترین میزان تبدیل معادل ۷۲/۲٪ به دست آمد. تحلیل نتایج واریانس نشان از دقت خوب نرم‌افزار Design Expert در بهینه‌سازی بازده تبدیل در آزمایش‌های ازن‌زنی داشت. عملیات جذب یون سولفات با زئولیت طبیعی و اصلاح شده نیز انجام و بیشترین راندمان جذب سولفات (۹۱٪) با استفاده از ۸ g زئولیت اصلاح

مراجع

- [۱]. فریدزاد ع.، قاضی‌زاده م. ص. و حیدری ک.، "بررسی اقتصادی تخصیص بهینه گازهای سوزانده شده همراه در میادین نفتی کشور"، فصلنامه پژوهش‌های اقتصادی ایران، سال بیستم، شماره ۶۵، صفحات ۹۲-۶۳، ۱۳۹۴.
- [2]. Emam E. A., "Gas flaring in industry: an overview," *Petroleum & Coal*, Vol. 57, pp. 532-555, 2015.
- [3]. Abdulrahman A. O., Huisingsh D. and Hafkamp W., "Sustainability improvements in Egypt's oil & gas industry by implementation of flare gas recovery," *Journal of Cleaner Production*, Vol. 98, pp.116-122, 2015.

- [4]. Yu C. H., Huang C. H. and Tan C. S., "A Review of CO₂ capture by absorption and adsorption," *Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 12, pp. 745-769, 2012.
- [5]. Suarez F. J., "Pluses and minuses of caustic treating," *Hydrocarbon Processing*, Vol. 75, pp. 117-123, 2006.
- [6]. Connock L., "Sulphur recovery in the LNG industry (Hydrocarbome mercaptan treating)," *Sulphur*, Vol. 42, pp. 42-47, 2006.
- [7]. Hawari A., Ramadan H., Abu-Reesh I. and Ouederni M., "A comparative study of the treatment of ethylene plant spent caustic by neutralization and classical and advanced oxidation," *Journal of Environmental Management*, Vol. 151, pp. 105-112, 2015.
- [8]. Graaff M. D., Bijmans M., Abbas B., Euverink G., Muyzer G. and Janssen A., "Biological treatment of refinery spent caustics under halo-alkaline conditions," *Bioresource Technology*, Vol. 102, pp. 7257-7264, 2011.
- [9]. Marre J. P., Greben H. A. and Beer M., "Treatment of acid and sulphate-rich effluents in an integrated biological/chemical process," *Water Research*, Vol. 30, pp. 183-189, 2004.
- [10]. Keramati N., Moheb A. and Ehsani M. R., "Effect of operating parameters on NaOH recovery from waste stream of Merox tower using membrane systems: Electrodialysis and electrodeionization processes," *Desalination*, Vol. 259, pp. 97-102, 2010.
- [11]. Basha C. A., Selvi S. J., Ramasamy E. and Chellammal S., "Removal of arsenic and sulphate from the copper smelting industrial effluent," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 141, pp. 89-98, 2008.
- [12]. Bodalo A., Gomez J. L., Gomez E., Leon G. and Tejera M., "Reduction of sulphate content in aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes," *Desalination*, Vol. 162, pp. 55-60, 2004.
- [13]. Galiana-Aleixandre M. V., Iborra-Clar A., Bes-Pia I. A., Mendoza-Roca J. A., Cuartas-Urbe B. and Iborra-Clar M.I., "Nanofiltration for sulfate removal and water reuse of the pickling and tanning processes in a tannery," *Desalination*, Vol. 179, pp. 307-313, 2005.
- [14]. Lee H. L., Oh S. J. and Moon S. H., "Recovery of ammonium sulfate from waste by electrodialysis," *Water Research*, Vol. 37, pp. 1091-1099, 2003.
- [15]. Alnaizy R., "Economic analysis for wet oxidation processes for the treatment of mixed refinery spent caustic," *Environmental Progress*, Vol. 27, pp. 295-301, 2008.
- [16]. Upadhye V. B. and Joshi S. S., "Advances in wastewater treatment- a review," *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, Vol. 3, pp. 264-268, 2012.
- [17]. Benatti C., "Sulfate removal from waste chemicals by precipitation," *Journal of Environmental Management*, Vol. 90, pp. 504-511, 2009.
- [18]. Yousuf M., "Electrocoagulation (EC)-science and applications," *Journal of Hazardous Materials B*, Vol. 84, pp. 29-41, 2001.
- [19]. Tait S., "Removal of sulfate from high-strength wastewater by crystallization," *Water Research*, Vol. 43, pp. 762-772, 2009.
- [20]. Namasivayam C. and Sangeetha D., "Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water," *Desalination*, Vol. 219, pp. 1-13, 2008.

- [21]. Hariz I. B., Halleb A., Adhoum N. and Monser L., "Treatment of petroleum refinery sulfidic spent caustic wastes by electrocoagulation," Separation and Purification Technology, Vol. 107, pp. 150-157, 2013.
- [22]. Henshaw P. F. and Zhu W., "Biological conversion of hydrogen sulphide to elemental Sulphur in a fixed-film continuous flow photo-reactor," Water Research, Vol. 35, pp. 3605-3610, 2001.
- [23]. Zhao F., Rahunen N., Varcoe J. R., Chandera A., Rossa C. A., Thumser A. E. and Slader C. T., "Activated carbon cloth as anode for sulfate removal in a microbial fuel cell," Environmental Science and Technology, Vol. 42, pp. 4971-4976, 2008.
- [24]. Boukhalfa C., "Sulfate removal from aqueous solutions by hydrous iron oxide in the presence heavy metals and competitive anions: Macroscopic and spectroscopic analyses," Desalination, Vol. 250, pp. 428-432, 2010.
- [25]. Sokolova T. A. and Alekseeva S. A., "Adsorption of sulfate ions by soils (A Review)," Eurasian Soil Science, Vol. 41, pp. 140-148, 2008.
- [26]. Sag Y. and Aktay Y., "Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin," Process Biochemistry, Vol. 36, pp. 157-173, 2000.
- [27]. Oliveira C. R. and Rubio J., "Adsorption of ions onto treated natural zeolite," Materials Research, Vol. 10, pp. 407-412, 2007.
- [28]. Faghihian H. and Kazemian H., "Zeolite-P synthesized from clinoptilolite rich-tuffs as a potential material for removal of Cs⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ and Ca²⁺ from liquid radioactive waste," Nuclear Science Journal, Vol. 37, pp. 180-187, 2000.
- [29]. Faghihian H. and Kazemian H., "Ion exchange of Pb²⁺, Ag⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ in natural clinoptilolite, study of some parameters," Iranian Journal of Science and Technology, Vol. 26, pp. 357-361, 2002.
- [30]. Menhaje Bena R., Kazemian H., Ghazi-Khonsari M., Hosseini M. and Shahtaheri S. J., "Evaluation of some Iranian natural zeolites and their relevant synthetic zeolites as sorbents for removal of arsenate from drinking water," Iranian Journal of Public Health, Vol. 33, pp. 36-44, 2004.
- [31]. Onyango M. S., Leswif T. Y., Ochieng A., Kuchar D., Otieno F. O. and Matsuda H., "Breakthrough analysis for water defluoridation using surface-tailored zeolite in a fixed bed column," Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 48, pp. 931-937, 2009.
- [32]. Rosa Oliveira C. and Rubio J., "Adsorption of ions onto treated natural zeolite," Materials Research, Vol. 10, pp. 407-412, 2007.
- [33]. Laurence Franken M. S., "The application of ozone technology for public health and industry," Food Safety & Security, Vol. 6, pp. 1-16, 2005.
- [34]. Behin J. and Farhadian N., "Response surface methodology for ozonation of trifluralin using advanced oxidation processes in an airlift photoreactor," Applied Water Science, Vol. 7, pp. 3103-3111, 2017.
- [35]. Behin J., Farhadian N., Ahmadi M. and Parvizi M., "Ozone assisted electrocoagulation in a rectangular internal-loop airlift reactor: application to decolorization of acid dye," Journal of Water Process Engineering, Vol. 8, pp. 171-178, 2015.

- [36]. Popov N., Popova T., Rubio J. and Taffarel S. R., "Use of natural and modified zeolites from Bulgarian and Chilian deposits to improve adsorption of heavy metals from aqueous solutions," *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, Vol. 49, pp. 83-93, 2012.
- [37]. Foo K. Y. and Hameed B. H., "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156, pp. 2-10, 2010.
- [38]. Halajnia A., Oustan S., Najafi N., Khataee A. R. and Lakzia A., "Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Allayered double hydroxide," *Applied Clay Science*, Vol. 80, pp. 305-312, 2013.
- [39]. Vujakovic A., Dakovic A., Lemic J., Radosavljevic-Mihajlovic A. and Tomasevic-Canovic M., "Adsorption of inorganic anionic contaminants on surfactant modified minerals," *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 68 (11), pp. 833-841, 2003.



Petroleum Research

Petroleum Research 2018 (December-January), Vol. 28, No. 102. 29-32

DOI: 10.22078/pr.2018.3292.2520

Sulfide ion removal from sodium hydroxide solution by ozonation/adsorption method

Jamshid Behin

Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

Behin@razi.ac.ir

Doi: 10.22078/pr.2018.3292.2520

Received: May/18/2018

Accepted: August/26/2018

INTRODUCTION

Nowadays, reutilization of flare gas is receiving much more consideration due to high energy content. Hydrogen sulfide (H_2S), as a corrosive-acidic gas, is one of the main pollutants in the flare gas in oil refineries and petrochemical companies. The reutilization will be a feasible route if this constituent separated perfectly from the main gas stream. Although amines are the conventional solvents; however they aren't an economical solvent for this purpose. In comparison to different chemicals, sodium hydroxide (NaOH) is an efficient cost effective solvent and there is no hazardous residual for environment if it is regenerated properly [1]. While NaOH brings in contact with an acidic gas such as flare gas containing H_2S , mercaptanes and other sulfur compounds, an alkaline wastewater called caustic ($pH \geq 12$) is generated. Biological, oxidation and membrane technologies are the different methods for the caustic regeneration, among them air-oxidation is more popular [2,3].

In this method, sulfur compounds were oxidized to thiosulfate, sulfite and sulfate ions; then they were removed from solution with precipitation [4], electro-coagulation [5], crystallization [6] and adsorption [7]. In the present work and for the first time, advanced oxidation with ozone followed by adsorption on natural zeolite (clinoptilolite) was applied to oxidized sulfide to sulfate ions and to remove them from caustic solution (at constant pH) for the regeneration purpose.

MATERIALS AND METHODS

The ozonation experiments were conducted in Pyrex bubble column reactor of 1.5 L in volume. A synthetic alkaline solution containing NaOH (0.003 M) was prepared. In each experimental run, desired amount of Na_2S and H_2O_2 were added. The H_2O_2 improves the oxidation reaction and generates high reactive OH^\bullet radicals. Ozone was generated from air in an ozone generator (Arda/France). The set-up scheme is illustrated in Figure 1.

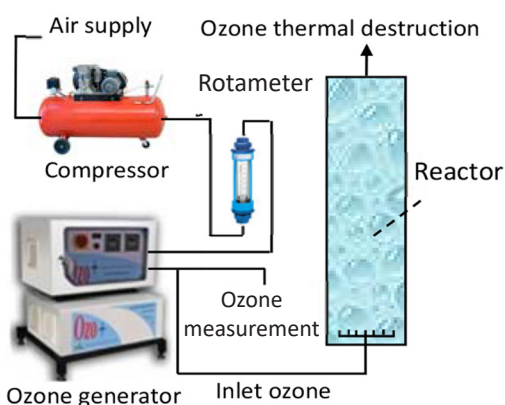


Figure 1: Experimental ozonation set-up

The samples were taken for further analysis after desired time intervals. The UV-VIS spectrophotometer (Hanon/China) was used to measure the concentration of sulfide ions. The removal efficiency was determined from initial (C_o) and final (C_t) sulfide concentration using following relation:

$$\eta(\%) = 1 - C_t / C_o \quad (1)$$

Design of experiment was executed using Design Expert software (7.0.0). Response surface method (RSM) based on central composite design (CCD) was applied to analysis the influence of operating variables, i.e., ozonation time, Na_2S concentration and volume of H_2O_2 as well as to find the optimal response factor. The software suggested 17 experiments based on independent variables at three levels. The optimum ozonation condition, considering the highest conversion of sulfide ions to sulfate, was selected for further adsorption experiments.

The adsorption experiments were conducted on natural and modified zeolite.

The natural clinoptilolite (Semnan/Iran) was added to NaCl solution to remove its impurities and to exchange Na^+ cation. After washing and overnight drying, the solid was suspended to BaCl_2 solution to exchange Ba^{2+} with Na^+ . The modified clinoptilolite was washed and dried

for adsorption experiments. The adsorption experiments were conducted using single variable at the time with various dose of zeolite (W/V). The adsorption capacity was calculated using the following relation [8,9]:

$$q = (C_o - C_t)(V / W) \quad (2)$$

RESULTS AND DISCUSSION

The model was applied to obtained experimental data. The ANOVA results showed that the model was significant. The quadratic relation based on significant un-coded variables was suggested as:

$$\eta(\%) = -8.851 + 0.456 V_{\text{H}_2\text{O}_2} + 221 [\text{Na}_2\text{S}] + 0.041 t V_{\text{H}_2\text{O}_2} + 0.008 t^2 \quad (3)$$

The effect of influent variables was in the following order:

$$\text{Ozonation time} > V_{\text{H}_2\text{O}_2} > [\text{Na}_2\text{S}]$$

The actual and predicted values were closed indicating the model is suitable. The interaction of variables is shown in Figure 2. The ozonation time and volume of H_2O_2 have more simultaneous effect on removal efficiency.

The optimum experimental condition for ozonation reaction was obtained as: Na_2S concentration: 0.03 M, H_2O_2 volume: 5 mL and ozonation time: 60 min. under this condition, the conversion efficiency was obtained 72.11%.

The results of adsorption experiments are shown in Table 1. The highest adsorption efficiency 91% was obtained with modified clinoptilolite at the highest dosing level 8 g/100 mL solution.

An increase in the adsorbent dosage resulted in an increase the surface area as well as available active sites. The results of adsorption experiments are shown in Table 1. The highest adsorption efficiency 91% was obtained with modified clinoptilolite at the highest dosing level 8 g/100 mL solution.

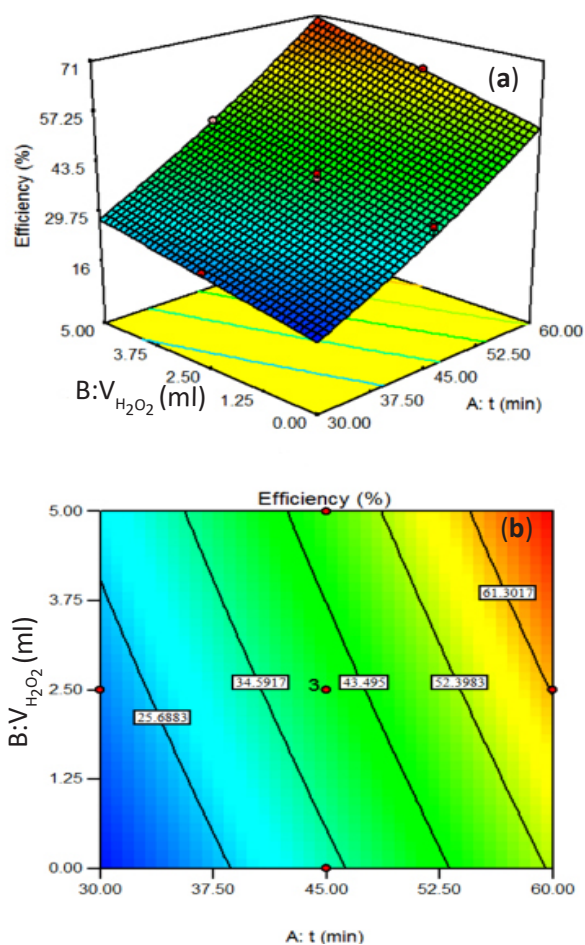


Figure 2: Ozonation time and volume of H_2O_2 a) three-dimension b) two-dimension.

Table 1. Adsorption efficiency of sulfate ions on natural and modified clinoptilolite.

Adsorbent dose g	Adsorption efficiency (%)	
	Natural clino	Modified clino
1	15.03	54.92
2	18.97	59.89
3	21.93	67.13
4	27.11	72.08
5	34.01	79.52
6	35.95	84.49
7	37.00	87.05
8	34.18	90.91

An increase in the adsorbent dosage resulted in an increase the surface area as well as available active sites. Non-linear form of Langmuir and Ferundlich adsorption isotherms were fitted to experimental data at ambient temperature (25 °C) and isotherm parameters were determined using nonlinear regression. High correlation

coefficient indicated that Langmuir isotherm was well fit to the experimental data that is in an agreement with literature. Kinetic study was also performed and pseudo first and second order constants were obtained. The following process flow diagram was suggested for sulfur removal from flare gas (Figure 3).

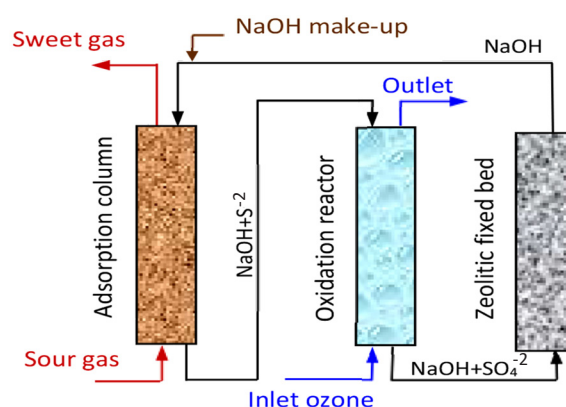


Figure 3: Suggested process flow diagram for sulfur removal from flare gas.

CONCLUSIONS

The regeneration of spent caustic with ozone was investigated for conversion of sulfide to sulfate ions in a bubble column reactor followed by adsorption on zeolitic surface. The conversion efficiency 72.2% was obtained under the optimum condition of oxidation experiment. The adsorption with modified Ba-clinoptilolite resulted in 91% removal of sulfate ions from solution. Therefore, the total removal efficiency 65.7% was achieved for ozonation-adsorption combination process. Although, the obtained removal efficiency was comparable with other methods such as electro-cogulation; however no H_2S gas was released in the suggested method.

REFERENCES

- [1]. Suarez F. J., "Pluses and minuses of caustic treating," Hydrocarbon Processing, Vol. 75, pp. 117-123, 2006.

- [2]. Keramati N., Moheb A. and Ehsani M. R., "Effect of operating parameters on NaOH recovery from waste stream of Merox tower using membrane systems: Electrodialysis and electro-deionization processes," *Desalination*, Vol. 259, pp. 97-102, 2010.
- [3] Ellis C.E., "Wet air oxidation of refinery spent caustic", *Environmental Progress*, Vol. 17, pp. 28-30., 1988.
- [4]. Benatti C., "Sulfate removal from waste chemicals by precipitation," *Journal of Environmental Management*, Vol. 90, pp. 504-511, 2009.
- [5]. Yousuf M., "Electrocoagulation (EC)-science and applications," *Journal of Hazardous Materials B*, Vol. 84, pp. 29-41, 2001.
- [6]. Tait S., "Removal of sulfate from high-strength wastewater by crystallization," *Water Research*, Vol. 43, pp. 762-772, 2009.
- [7]. Namasivayam C. and Sangeetha D., "Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water," *Desalination*, Vol. 219, pp. 1-13, 2008.
- [8]. Faghihian H. and Kazemian H., "Ion exchange of Pb^{+2} , Ag^+ , Ni^{+2} and Zn^{+2} in natural clinoptilolite, study of some parameters," *Iranian Journal of Science and Technology*, Vol. 26, pp. 357-361, 2002.
- [9]. Menhaje Bena R., Kazemian H., Ghazi-Khonsari M., Hosseini M. and Shahtaheri S. J., "Evaluation of some Iranian natural zeolites and their relevant synthetic zeolites as sorbents for removal of arsenate from drinking water," *Iranian Journal of Public Health*, Vol. 33, pp. 36-44, 2004.