

# بررسی آزمایشگاهی عملکرد فرآیند الکتروفتون در کاهش بار آلودگی فاضلاب کاستیک مستعمل پالایشگاه اصفهان

کوروش نصر اصفهانی<sup>۱\*</sup>، مهرداد فرهادیان<sup>۲\*</sup>، علیرضا سلیمانی نظر<sup>۱</sup> و قاسم غفاری<sup>۳</sup>

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، ایران

۲- گروه پژوهشی تصفیه آب و بازیافت پساب، پژوهشکده محیط‌زیست، دانشگاه اصفهان، ایران

۳- واحد آب برق بخار، پالایشگاه نفت اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۵/۲/۲۵

## چکیده

فاضلاب کاستیک مستعمل به دلیل قلیائیت بالا، حضور ترکیبات گوگردی، بار آلودگی بالا و زیست تخریب ناپذیری از مهم‌ترین چالش‌های زیست‌محیطی پالایشگاه‌ها به‌شمار می‌رود. در همین راستا، در این پژوهش مهم‌ترین عوامل فرآیندی تأثیرگذار بر بازده فرآیند اکسیداسیون پیشرفته الکتروفتون شامل: پی‌اچ (در گستره ۵-۲)، نسبت هیدروژن پراکسید به میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی ( $H_2O_2/COD = 0/2 - 0/75$ )، دما ( $20-60^\circ C$ )، زمان واکنش (۴۵-۱۳۵ min) و دانسیته جریان ( $5-20 \text{ mA/cm}^2$ )، به‌صورت هم‌زمان در کاهش بار آلودگی کاستیک مستعمل پالایشگاه نفت اصفهان به کمک طراحی آزمایش‌ها با روش سطح پاسخ (RSM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجربی نشان داد عوامل  $H_2O_2/COD$ ، دما، پی‌اچ، دانسیته جریان و زمان واکنش به‌ترتیب بیشترین اثر را بر بازدهی واکنش داشتند. زمان ماند ۶۰ min، pH برابر ۴/۵، نسبت  $H_2O_2/COD$  برابر ۰/۶، دانسیته جریان  $15 \text{ mA/cm}^2$  و دمای  $60^\circ C$  به‌عنوان شرایط بهینه فرآیندی ارزیابی شد که بازدهی نهایی ۹۶٪ را برای فرآیند الکتروفتون برحسب شاخص COD در پی داشت. همچنین داده‌های تجربی نشان داد که با تغییر COD اولیه فاضلاب در محدوده (۶۰۰۰۰ - ۱۲۵۰۰ mg/L) در شرایط بهینه، بازدهی کاهش بار آلودگی کاستیک مستعمل در گستره ۹۴٪ تا ۹۷٪ برحسب شاخص COD قرار داشت.

**کلمات کلیدی:** کاستیک مستعمل، الکتروفتون، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه فاضلاب، محیط‌زیست

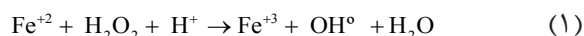
## مقدمه

محلول‌ها، محلول کاستیک یا همان سود سوزآور رقیق‌شده می‌باشد. امروزه حجم بسیار زیادی از سود سوزآور در واحدهای پالایشگاهی در فرآیند حذف ناخالصی‌هایی چون گاز هیدروژن سولفید، گاز کربن دی‌اکسید، اسیدهای کربوکسیلی و نفتنی و مرکاپتان‌های موجود در ترکیبات هیدروکربنی به‌کار می‌رود [۲].

همواره یکی از چالش‌های اصلی در واحدهای صنعتی که از مواد شیمیایی محلول جهت جذب ترکیبات مضر استفاده می‌کنند، تصفیه محلول حاصل و باقی‌نماندن آلودگی ثانویه بوده است [۱]. یکی از این

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی: m.farhadian@eng.ui.ac.ir

آلودگی‌ها با غلظت‌های متفاوت موجب گسترش کاربرد این فرآیند شده است. روش اکسیداسیون پیشرفته ابتدا بر اساس تولید گونه‌های اکسیدکننده قوی مثل رادیکال هیدروکسیل که از فتولیز مستقیم هیدروژن پراکسید یا از طریق فرآیند فتوفنتون یا فتوکاتالیست به دست می‌آید، پایه‌گذاری شده است. فرآیند فنتون می‌تواند آلودگی‌های سخت اکسید شونده را در فشار و دمای پایین اکسید کند [۱۶]. در این روش طبق واکنش ۱، به ازای هر مول هیدروژن پروکسید در حضور کاتالیست آهن، یک مول رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود. این رادیکال‌ها در واکنش با مولکول‌های آلی موجب تخریب آن‌ها می‌شوند [۱۷]. با در نظر گرفتن نقش کاتالیستی آهن، به‌تازگی به‌منظور ارتقا یافتن فرآیند فنتون طبق واکنش‌های ۲ و ۳، تولید کاتیون آهن (II) به‌صورت الکتروشیمیایی (فرآیند الکتروفنتون) مورد توجه قرار گرفته است [۱۸].



برای جلوگیری از ترسیب نمک‌های آهن و نیز ناپایداری هیدروژن پراکسید در محیط بازی، فرآیند در محیط اسیدی بارگذاری می‌شود که طبق واکنش ۴، خروج گاز  $\text{H}_2\text{S}$  را در مرحله اسیدزنی موجب می‌شود [۱۹]. البته پژوهشگران توصیه می‌نمایند که با توجه به انتشار گاز با محتوای گوگردی در طی فرآیند اسید زنی، می‌توان این گازهای آلوده را در مسیری جداگانه جمع‌آوری و پالایش کرد [۲۰].



ازاین‌رو مشکل این روش، لزوم فراهم آوردن محیط اسیدی برای انجام واکنش و تولید لجن شیمیایی می‌باشد.

ازاین‌رو کاستیک مصرف‌شده حاوی مقدار زیادی ترکیبات مرکاپتان<sup>۱</sup>، سدیم سولفید<sup>۲</sup> و دی سولفیدها<sup>۳</sup> می‌باشد [۳]. لذا لزوم تصفیه این فاضلاب قلیایی با pH بالای ۱۲، درصد وزنی NaOH در محدوده ۱ تا ۱۰٪ و درصد وزنی گوگرد در گستره ۰/۵ تا ۴٪ ضروری به نظر می‌رسد [۴]. نمک‌های تولیدی از ترکیب سدیم موجود در کاستیک و هیدروکربن‌های نفتی، عمده ترکیباتی هستند که باعث افزایش میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی<sup>۴</sup> (COD) در فاضلاب کاستیک مستعمل می‌شود [۵]. نوع نفت خام ورودی به پالایشگاه، نوع فرآیند پالایش و استانداردهای کیفی محصولات نفتی می‌تواند بر مقدار کمی و کیفی کاستیک مستعمل تأثیر بگذارد [۶]. بر این اساس انواع فاضلاب کاستیک مستعمل را به سه دسته کلی: کاستیک سولفیدی<sup>۵</sup> (که در فرآیند تصفیه گازهای سوختی گاز مایع، سوخت گاز و اتیلن تشکیل می‌شود)، کاستیک کریسیلی<sup>۶</sup> (که از تصفیه کراکینگ بنزین و محصولات برج تقطیر تشکیل می‌شود) و کاستیک نفتنی (از تصفیه کروسین و برش‌های دیزل با سود سوزآور تشکیل می‌شود) می‌توان طبقه‌بندی کرد [۷]. نوع کاستیک مستعمل در انتخاب روش تصفیه و شرایط عملیاتی می‌تواند مؤثر باشد. تاکنون روش‌های متفاوتی برای تصفیه کاستیک مستعمل پیشنهاد شده است که از آن جمله می‌توان به دفع در چاه عمیق و استخرهای تبخیری [۸]، سوزاندن در کوره‌های زباله‌سوزی [۷]، تزریق در حد غلظت کم به تصفیه‌خانه‌های بیولوژیکی [۹]، تصفیه شیمیایی [۱۰]، روش الکترودیالیز و رزین‌های تبادل یونی [۱۱]، افزودن حلال و دمولسیفایر [۱۲]، روش اکسیداسیون هوای مرطوب [۱۳] و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته [۱۴] اشاره کرد. نتایج پژوهش‌های انجام گرفته روی تصفیه فاضلاب کاستیک مستعمل در پالایشگاه‌ها نشان می‌دهد که فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته از بازدهی بالاتری نسبت به سایر روش‌ها برخوردار می‌باشند [۱۵]. پتانسیل فرآیند اکسیداسیون پیشرفته در رفع انواع

1. RSNa

2.  $\text{Na}_2\text{S}$ 

3. DSO

4. Chemical Oxygen Demand

5. Sulfidic Caustic

6. Cresylic Caustic

راندمان کلی حذف آلودگی پس از زمان واکنش برابر یک ساعت، برای نمونه سنتز شده به ۹۵٪ و برای نمونه واقعی به ۹۳٪ رسید [۱۹]. باتوجه به مشخصات کیفی و کمی فاضلاب کاستیک مستعمل هر پالایشگاه و تمرکز بیشتر مقالات بر فاضلاب سنتتیک، در این مطالعه، بررسی آزمایشگاهی کارکرد فرآیند الکتروفنتون در کاهش بار آلودگی فاضلاب واقعی کاستیک مستعمل پالایشگاه اصفهان انجام شد. همچنین به منظور ارزیابی اثر تداخلی عوامل در فرآیند الکتروفنتون و عدم توجه کافی پژوهش‌های قبلی به این موضوع، باعث شد تا عوامل تأثیرگذار به صورت هم‌زمان در این پژوهش مورد بررسی قرار گیرند.

## مواد و روش کار

### مواد شیمیایی

مواد شیمیایی اصلی مورد استفاده برای مرحله خنثی‌سازی و واکنش فنتون به ترتیب اسیدسولفوریک ۹۸٪ (Cas# 7664-9) سدیم هیدروکسید ۲۴٪ برای تنظیم pH و هیدروژن پراکسید ۳۰٪ (Cas# 43771097) بود که از شرکت Merck تهیه شد. نمونه‌های کاستیک مستعمل مورد آزمایش از پالایشگاه اصفهان تهیه شد. ویژگی‌های نمونه واقعی کاستیک مستعمل پالایشگاه اصفهان در جدول ۱ ارائه شده است. همچنین به منظور اندازه‌گیری COD نمونه‌ها از محلول‌های تهیه شده از شرکت HACH، استفاده شد.

جدول ۱ مشخصات نمونه کاستیک مستعمل پالایشگاه اصفهان.

شخصی اندازه‌گیری	گستره تغییرات مشاهده شده	نمونه مورد آزمایش
COD (ppm)	۷۰۰۰-۳۰۰۰۰	$12500 \pm 50$
pH	۱۲-۱۴	$12 \pm 0.1$
گوگرد کل (ppm)	۵۰۰۰-۲۰۰۰۰	$1600 \pm 50$
هیدروژن سولفید (ppm)	۵۰۰۰-۱۰۰۰۰	$6800 \pm 50$
فنول (ppb)	۰-۵	$2 \pm 0.1$
کل جامدات محلول (g/L)	۴۰-۵۰	$46 \pm 0.1$

از جمله مزایای استفاده از فرآیند الکتروفنتون می‌توان به عدم تولید محصولات جانبی، کنترل مناسب میزان یون آهن با کنترل شدت جریان و هزینه عملیاتی پایین اشاره کرد [۱۶]. در راستای امکان‌سنجی و یافتن شرایط بهینه با به‌کارگیری فرآیند الکتروفنتون در تصفیه کاستیک مستعمل، تاکنون پژوهش‌هایی انجام شده است. در پژوهش‌های انجام شده به بررسی فرآیند فنتون و الکتروفنتون در تصفیه کاستیک مستعمل [۲۲-۱۹] و دیگر آلاینده‌های موجود در فاضلاب‌های صنعتی نظیر فنول [۲۳] و [۱۸]، پروفام [۲۴]، نیترات [۱۷] و انواع رنگ‌ها [۲۵-۲۷] پرداخته شده است. در این مطالعات اثر عوامل مختلفی همچون pH، غلظت هیدروژن پراکسید، دما، غلظت یون آهن یا شدت جریان، زمان واکنش، نوع و جنس الکترودها به صورت جداگانه بررسی شده است. جمیل و همکاران در سال ۲۰۱۵، در شرایط بهینه با بررسی عوامل دانسیته جریان، غلظت  $H_2O_2$  و pH به عنوان یک متغیر در واحد زمان به بازدهی ۸۳/۴٪ با اضافه کردن  $H_2O_2$  به صورت ناپیوسته و با تغییر روش تزریق  $H_2O_2$  به صورت پیوسته به بازدهی ۹۰٪ دست یافتند [۱۴]. هواری و همکاران در سال ۲۰۱۵، بازدهی ۹۶/۵٪ را با به‌کارگیری فرآیند فنتون در تصفیه کاستیک مستعمل در شرایط بهینه pH برابر ۲/۵ و غلظت هیدروژن پراکسید  $650 \text{ mg/L}$  به دست آوردند [۲۲]. در پژوهشی توسط نونز و همکاران در سال ۲۰۰۹ روی تصفیه کاستیک مستعمل، دمای راکتور در یک حمام  $70^\circ\text{C}$  ثابت نگه داشته شد.

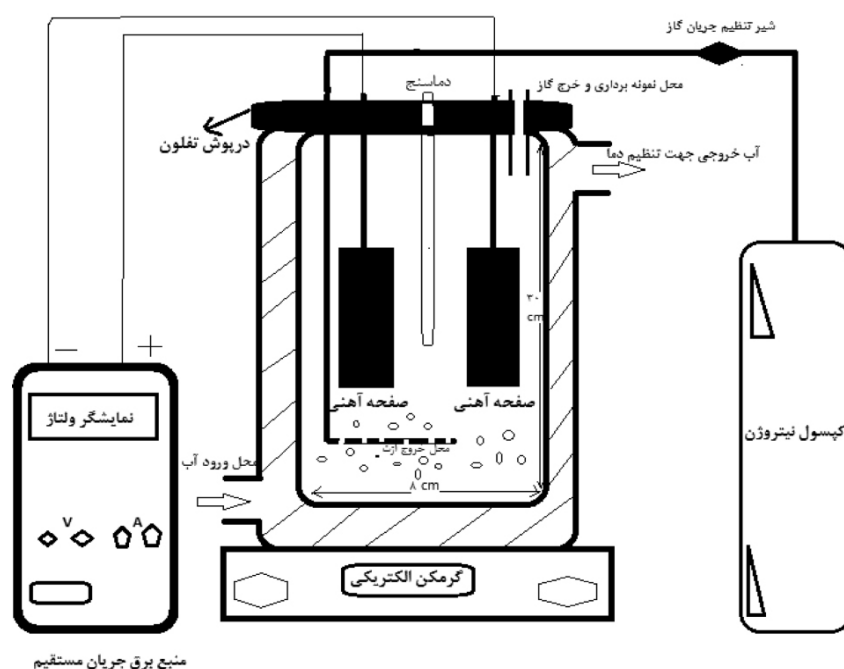
## روش‌های اندازه‌گیری

از گاز نیتروژن به منظور اختلاط در محیط واکنش به‌جای هوا استفاده شد. از دو صفحه آهنی با درصد خلوص آهن ۹۹٪ به ابعاد  $5 \times 10$  cm و به ضخامت ۵ mm تهیه‌شده از شرکت فولاد مبارکه اصفهان به‌عنوان الکترودهای کاتد و آنود استفاده شد. با توجه به نقش مؤثر فاصله الکترودها بر بازدهی فرآیندی الکتروفنتون و نیز تغییر مقدار بهینه دانسیته جریان با تغییر فاصله الکترودها، فاصله بهینه دو الکترود با انجام آزمایش‌های اولیه و مرور مقالات ۳ cm تعیین گردید و در تمامی آزمایش‌ها ثابت بود [۱۸]. همچنین از منبع تغذیه ولتاژ متغیر ۴-۰ آمپر و ۳۰-۰ ولت مدل PS-305D ساخت شرکت LONG WEI برای تولید جریان مستقیم استفاده شد. طرح‌واره سامانه آزمایشگاهی در شکل ۱ نشان داده شده است. برای هر آزمایش، ۸۰۰ cc نمونه کاستیک مستعمل پالایشگاه اصفهان، پس از تنظیم مقدار اسیدیته آن، همراه با مقدار موردنیاز از هیدروژن پراکسید (با توجه به جدول طراحی آزمایش‌ها) به محفظه راکتور منتقل شد.

اندازه‌گیری COD طبق استاندارد ASTM D1252-00، اندازه‌گیری میزان  $H_2S$  به روش یدومتری طبق استاندارد Standard Methods 427 D، اندازه‌گیری میزان فنول طبق استاندارد USEPA method 420.1 و آزمایش اندازه‌گیری گوگرد به روش اشعه ایکس (ASTM D4294) انجام شد.

## سامانه آزمایشگاهی و روند انجام آزمایش‌ها

از یک استوانه دوجداره از جنس شیشه نسوز (پیرکس) با حجم ۱۲۵۰ cc به‌عنوان راکتور استفاده شد. جهت تنظیم دمای راکتور از یک گرم‌کن الکتریکی مجهز به سامانه تنظیم دما استفاده گردید. همچنین در جداره خارجی این راکتور آب با دمای محیط وارد شده و دمای راکتور با دماسنج کنترل شد تا دمای سیال در حین انجام واکنش‌های تخریبی در تمام حجم راکتور ثابت باقی بماند. به دلیل اثر اکسیدکنندگی هوا و برای جلوگیری از اختلال احتمالی در نتایج آزمایش،



شکل ۱ طرح‌واره سامانه آزمایشگاهی

تکرار) به‌عنوان پاسخ گزارش وارد نرم‌افزار شد. نتایج آزمایش نشان داد که بار آلودگی فاضلاب کاستیک مستعمل در بیشترین مقدار حدود ۹۶٪ در فرآیند الکتروفنتون کاهش یافت. این در حالی است که داده‌های تجربی نشان می‌دهد در مرحله اسیدزنی با خروج گاز  $H_2S$  در فاز گازی (طبق واکنش مربوط در رابطه شماره ۴) حدود ۴۵٪ از COD کاهش یافت. در پژوهش‌های گذشته با توجه به میزان ترکیبات گوگردی، مقدار کاهش COD در مرحله اسیدزنی تا حدود ۹۰٪ نیز گزارش شده است [۱۹].

تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از روش آنالیز واریانس صورت گرفت. داده‌های تجربی به‌دست آمده نشان می‌دهد که عوامل نسبت  $H_2O_2/COD$ ، دما، pH، دانسیته جریان و زمان واکنش به‌ترتیب بیشترین اثر را بر بازدهی واکنش‌ها داشته‌اند. همچنین نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که اثر تداخلی عوامل pH × دما، دما × زمان واکنش و دانسیته جریان × زمان واکنش به‌ترتیب بیشترین اثر را بر بازدهی واکنش‌ها داشته‌اند. در این فرآیند مدل آماری مرتبه دومی که نرم‌افزار براساس داده‌های آزمایشگاهی ارائه داده است، مطابق رابطه ۶ می‌باشد:

بازدهی حذف COD =

$$0.74 - (0.05 \times \text{pH}) + \left(0.42 \times \frac{H_2O_2}{COD}\right) + (0.005 \times \text{Current density}) + (0.002 \times \text{Temperature}) + (0.001 \times \text{Time}) + (0.0004 \times \text{Temperature} \times \text{pH}) - (0.00001 \times \text{Time} \times \text{Temperature}) - \left(0.35 \times \left(\frac{H_2O_2}{COD}\right)^2\right) \quad (6)$$

پس از اتمام زمان واکنش، برای توقف فعالیت هیدروژن پراکسید باقی‌مانده در محیط واکنش، با توجه به غیرفعال شدن هیدروژن پراکسید در محدوده پی‌اچ قلیایی، سدیم هیدروکسید تا رسیدن pH برابر ۸/۵ (محدوده قلیایی) به نمونه تصفیه‌شده مورد آزمایش اضافه شد. پس از مشخص شدن شرایط بهینه فرآیندی در پایان آزمایش‌ها، تغییر مشخصات نمونه مورد آزمایش به‌ویژه اختلاف از نظر COD با نمونه‌گیری‌های چندباره در روزهای مختلف، ارزیابی شد. بازده آزمایش برحسب % طبق رابطه ۵ محاسبه شد.

$$X\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

در این رابطه  $C_0$  مقدار COD اولیه و  $C_e$  مقدار COD فاضلاب تصفیه‌شده برحسب mg/L می‌باشد.

#### طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ

در این پژوهش با توجه به محدودیت‌های عملیاتی، طراحی آزمایش‌ها با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7.0 به روش طراحی مرکب مرکزی با مقدار آلفا برابر صفر انجام شد. با انجام آزمایش‌های غربالی و مرور مقالات برای هر عامل سطوح ارائه‌شده در جدول ۲ برای انجام آزمایش‌ها در نظر گرفته شد.

#### نتایج و بحث

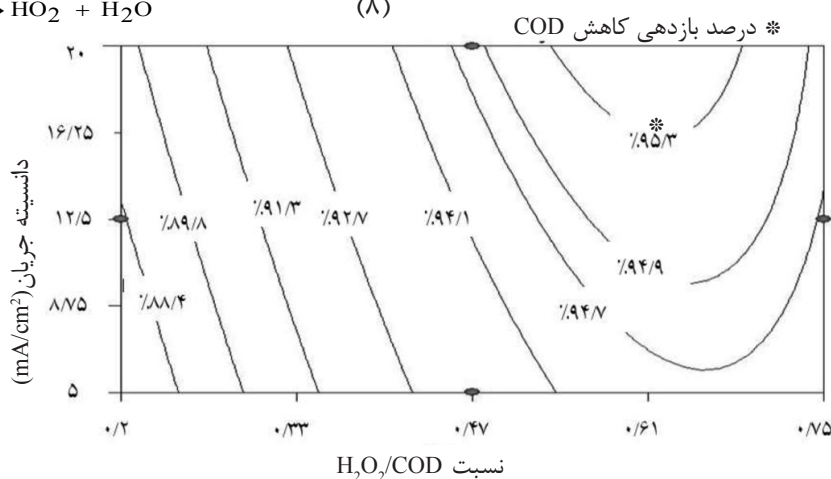
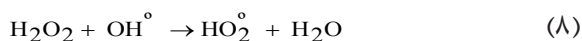
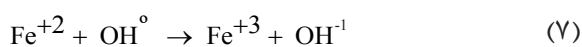
کارایی فرآیند الکتروفنتون در تصفیه نمونه فاضلاب واقعی کاستیک مستعمل با اندازه‌گیری شاخص آلودگی COD به‌عنوان پاسخ بررسی شد. بازده هر یک از ۳۲ عدد آزمایش طراحی‌شده (میانگین دو

جدول ۲ عوامل و سطوح انتخاب‌شده آزمایش‌ها.

نام عامل	سطح پایین	سطح میانی	سطح بالا
pH	۲	۳/۵	۵
$H_2O_2 / COD$	۰/۲	۰/۴۵	۰/۷۵
دانسیته جریان الکتریکی ( $mA/cm^2$ )	۵	۱۲/۵	۲۰
دما ( $^{\circ}C$ )	۲۰	۴۰	۶۰
زمان واکنش (min)	۴۵	۹۰	۱۳۵

کاهش COD با افزایش نسبت  $H_2O_2 / COD$  از مقدار ۰/۲ تا مقدار بهینه ۰/۶۳، روندی افزایشی از ۸۸٪ تا ۹۶٪ بازده داشت و پس از آن بازدهی کاهش یافت. همچنین مطابق داده‌های تجربی نشان داده شده در شکل ۲، اثر افزایش دانسیته جریان بر بازدهی فرآیند در نسبت  $H_2O_2 / COD$  بالاتر از مقدار بهینه آن برابر ۰/۶، به دلیل حضور بیشتر گروه‌های هیدروکسیل و یون آهن دو ظرفیتی، کمتر تاثیرگذار می‌باشد. نتایج بررسی‌های سایر پژوهشگران نیز نشان می‌دهد که این مقدار بهینه وابسته به مشخصات کیفی فاضلاب متفاوت است [۲۸ و ۲۳].

همچنین نتایج مطالعات تجربی در شکل ۲ نشان می‌دهد که همواره با افزایش نسبت  $H_2O_2 / COD$  و دانسیته جریان، به‌طور قطعی بازدهی حذف از فاضلاب کاستیک مستعمل افزایش نمی‌یابد. به‌طور کلی بازدهی فرآیند الکتروفتون وابسته به میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، با مقادیر اضافی دانسیته جریان کاهش می‌یابد. همچنین مقادیر اضافی هیدروژن پراکساید در محلول به دلیل انجام واکنش‌های فرعی نامطلوب، سبب کاهش غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. واکنش‌های ۷ تا ۹، مهم‌ترین واکنش‌های جانبی ناخواسته که باعث کاهش بازدهی می‌شود را نشان می‌دهد [۲۹].



شکل ۲ نمودار خطوط هم‌تراز اثر عوامل دانسیته جریان و  $H_2O_2 / COD$  (دما = ۴۰ °C، زمان واکنش = ۹۰ min).

این مدل نشان‌دهنده معادله سطح پاسخ داده‌های تجربی به‌دست‌آمده از فرآیند الکتروفتون است. جمله‌های دارای دو عامل نشان‌دهنده اثر تداخلی عوامل در این فرآیند می‌باشد. همچنین نتایج نشان‌دهنده رفتار غیر خطی مدل ارائه شده نسبت به عامل  $H_2O_2 / COD$  می‌باشد. مقدار  $R^2$  برای داده‌های حذف COD در فرآیند الکتروفتون برابر ۰/۹۸ به‌دست آمد که نشان‌دهنده تطابق مناسب بین داده‌های تجربی و داده‌های پیش‌بینی شده حاصل از طراحی آزمایش‌ها است. در پژوهش‌های قبلی اثر تداخلی عوامل بررسی نشده بود که در این پژوهش، تحلیل نتایج با تمرکز بر این موضوع ساماندهی شد.

#### بررسی تغییرات بازدهی حذف COD بر حسب تغییرات

#### دانسیته جریان و $H_2O_2 / COD$

شکل ۲ اثر تغییرات دانسیته جریان و  $H_2O_2 / COD$  بر بازدهی حذف COD از فاضلاب کاستیک مستعمل پالایشگاه اصفهان را نشان می‌دهد. همچنین مطابق پیش‌فرض نرم‌افزار مورد استفاده، عامل pH، دما و مدت‌زمان در سطوح میانی خود، برابر ۳/۵، ۴۰ °C و ۹۰ min به ترتیب ثابت در نظر گرفته شده است. همان‌طور که در شکل ۲ و همچنین جدول تحلیل واریانس مشخص است، اثر تغییر غلظت آب‌اکسیژنه بر بازدهی فرآیند الکتروفتون در کاهش COD چشم‌گیر بود. نتایج نشان داد که بازدهی

بازدهی حذف نسبت به تغییر pH از مقدار ۲ تا ۵، بین ۰.۸۸٪ تا حدود ۰.۹۶٪ تغییر می‌کند. همان‌طور که اشاره شد به دلیل اثر تداخلی pH با دما، نمی‌توان به‌صورت مستقل در مورد هریک از آن‌ها نظر داد؛ اما به‌صورت کلی می‌توان مشاهده کرد که در دمای بالای ۵۰°C در pH بالاتر از ۳/۵، بازدهی مطلوب به‌دست می‌آید. در مطالعات دیگر نیز محیط اسیدی برای فرآیندی الکتروفنتون پیشنهاد شده است که با نتایج این پژوهش هماهنگی دارد [۲۲ و ۲۱].

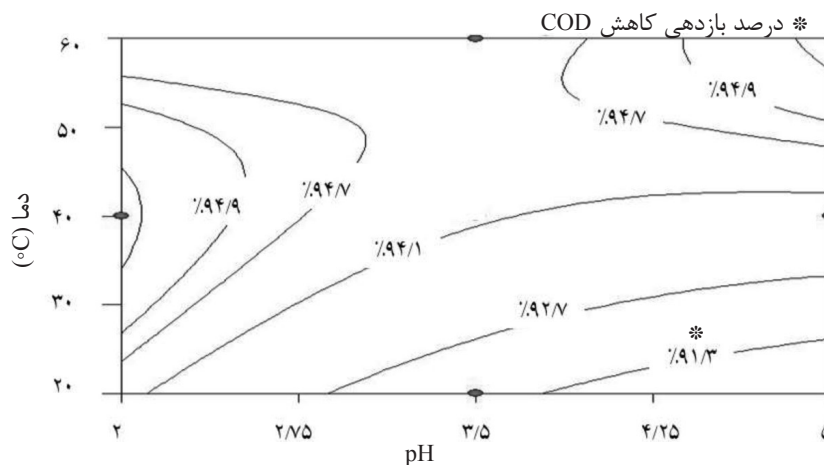
### بررسی تغییرات بازدهی حذف COD با تغییر زمان واکنش و دما

نمودار خطوط هم‌تراز هم‌تراز بازدهی فرآیند برحسب تغییرات دما و مدت‌زمان واکنش در شکل ۴ نشان داده شده است. طبق شکل ۴ در دمای کمتر از ۴۰°C، بیشترین بازدهی به‌دست آمده ۰.۹۳٪ بود ولی در دمای نزدیک به ۶۰°C، با زمان واکنش حدود ۵۰ min هم بازده به ۰.۹۵٪ رسید. با توجه به اثر تداخلی مدت‌زمان واکنش و دما، می‌توان گفت در دماهای بالاتر، در نیمه دوم بازه مدت زمان واکنش کاهش COD یا همان افزایش بازدهی، با شدت کمتری اتفاق می‌افتد. بنابراین، رادیکال‌های هیدروکسیل در ابتدای واکنش قادرند با شدت و سرعت بیشتری به ساختار ترکیبات آلوده حمله کرده و آن را تخریب نمایند.

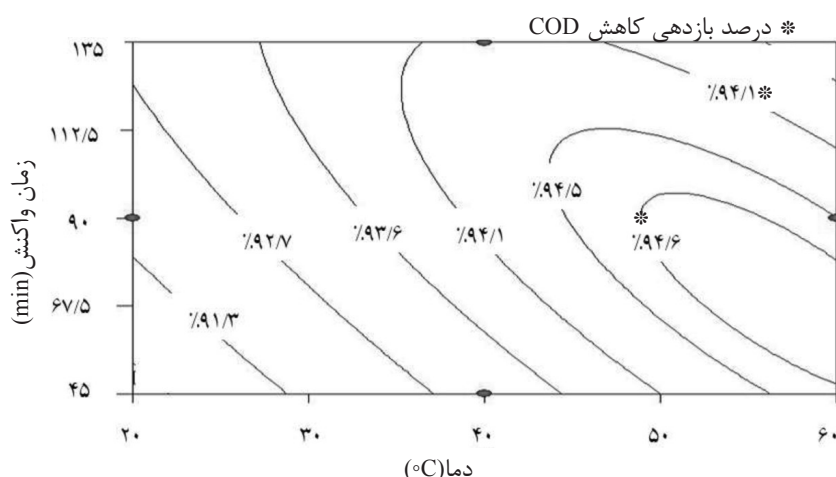
(۹)  $2OH^{\circ} \rightarrow H_2O_2$   
همان‌طور که در واکنش‌های ۷ تا ۹ مشاهده می‌شود مقادیر اضافی آهن و آب‌اکسیژنه باعث از بین رفتن رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. بنابراین یافتن مقادیر بهینه دانسیته جریان و نسبت آب‌اکسیژنه به شاخص COD تأثیر زیادی بر بازدهی فرآیندی خواهد داشت.

### بررسی تغییرات بازدهی حذف COD برحسب تغییرات دما و pH

طبق نتایج به‌دست آمده، عامل دما  $\times$  pH دارای اثر تداخلی چشم‌گیری بود. اگر اثر یک عامل روی پاسخ در یک سطح خاص در سطوح مختلف عامل دیگر یکسان نباشد، آن دو عامل بر یکدیگر دارای برهم‌کنش می‌باشند. به همین خاطر اثر این دو عامل در این بخش به‌صورت هم‌زمان بررسی شد. دما و pH، به ترتیب دومین و سومین عامل مؤثر بر بازدهی می‌باشند. با توجه به شکل ۳ که نشان‌دهنده خطوط هم‌تراز اثر عوامل دما و pH است، در pH کمتر از ۳/۵، با افزایش دما از ۲۰ تا ۴۵°C بازدهی فرآیندی از حدود ۰.۹۰٪ به ۰.۹۵٪ افزایش یافت و پس از آن با افزایش دما تا ۶۰°C، بازدهی مقدار ناچیزی حدود ۰.۱٪ کاهش یافت. این در حالی است که در pH‌های از ۳/۵ تا ۵، افزایش دما به‌طور مطلق باعث افزایش بازدهی شد. این امر نشان‌گر اثر تداخلی این دو عامل می‌باشد.



شکل ۳ نمودار خطوط هم‌تراز اثر عوامل دما و pH و  $H_2O_2 / COD = 0.46$  دانسیته، جریان =  $12/5 \text{ mA/cm}^2$  و زمان واکنش = ۹۰ min.



شکل ۴ نمودار خطوط هم‌تراز اثر عوامل دما و زمان واکنش ( $\text{pH}=3/5$ ، دانسیته جریان =  $12/5 \text{ mA/cm}^2$  و  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{COD} = 0/46$ )

باعث کاهش بازدهی حذف آلاینده شده است.

#### بررسی شرایط بهینه فرآیند

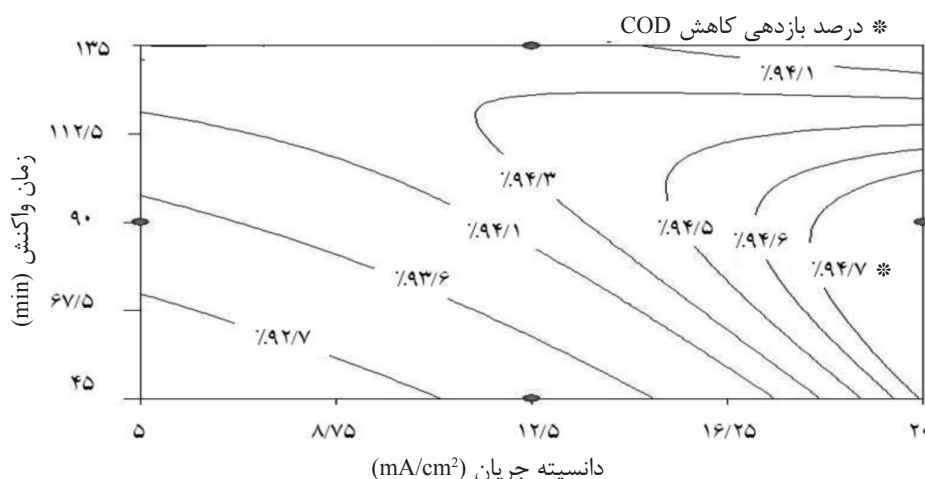
یکی از اهداف روش طراحی آزمایش پاسخ سطح، تعیین شرایط بهینه عملیاتی برای انجام فرآیند است. در این مطالعه، هدف بهینه کردن بازدهی حذف COD کاستیک مستعمل فرآیند الکتروفنتون در محدوده متغیرهای ورودی به فرآیند دنبال شد. جدول ۳ شرایط بهینه به دست آمده از نرم‌افزار را نشان می‌دهد. تطابق پاسخ‌های حالت شرایط بهینه و پاسخ‌های به دست آمده براساس نتایج تجربی، تایید نمود که مدل ارائه شده توسط نرم‌افزار، پیش‌بینی خوبی از نتایج داشته است. همچنین اثر تغییر COD اولیه کاستیک مستعمل پالایشگاه اصفهان در شرایط بهینه بررسی شد. با افزایش COD اولیه تا  $60000 \text{ ppm}$ ، COD خروجی نیز مقداری افزایش یافت اما به هر حال بازدهی فرآیند در حد مطلوبی قرار گرفت. شکل ۶ مقدار COD خروجی و بازدهی فرآیند الکتروفنتون در شرایط بهینه برای نمونه‌های کاستیک مستعمل با COD اولیه متغیر نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۶ نشان داده شده است با افزایش COD نمونه‌های فاضلاب کاستیک مستعمل در گستره  $(60000-12500 \text{ mg/L})$  در شرایط بهینه، مقدار آلودگی پساب خروجی نیز برحسب شاخص COD به دلیل افزایش وجود ترکیبات سخت تجزیه‌شونده در فاضلاب، افزایش یافته است.

حال آنکه در نیمه دوم از مدت زمان واکنش، ترکیبات سخت تجزیه‌شونده باقی می‌مانند و در نتیجه شدت حذف و یا کاهش COD کمتر می‌شود. دلیل این امر می‌تواند به خاطر افزایش سرعت واکنش‌ها در اثر دمای بالاتر باشد. همچنین ترکیبات فاضلاب کاستیک مستعمل با ساختار ساده‌تر، سریع‌تر تخریب می‌شوند؛ اما در دمای پایین‌تر سرعت واکنش‌ها کاهش می‌یابد و در واقع تخریب ترکیبات آلاینده محلول در کل زمان واکنش توزیع می‌شود.

#### اثر تداخلی دانسیته جریان و زمان واکنش

بررسی اثر تداخلی عوامل دانسیته جریان  $\times$  زمان واکنش بر بازدهی حذف COD با نمودار خطوط هم‌تراز بازدهی برحسب تغییرات دانسیته جریان و زمان واکنش در شکل ۵ نشان داده شده است. در دانسیته جریان برابر  $5 \text{ mA/cm}^2$  به دلیل فراهم نشدن یون آهن به اندازه کافی، هرچه زمان واکنش تا  $135 \text{ min}$  بیشتر می‌شود بازدهی تا  $94\%$  افزایش می‌یابد؛ اما با افزایش دانسیته جریان و به تبع آن افزایش یون آهن، در زمان واکنش  $45 \text{ min}$  بازدهی حذف به  $95\%$  رسید و پس از آن با سرعت گرفتن واکنش‌های جانبی بیان‌شده در روابط ۷، ۸ و ۹، بازدهی حذف آلاینده‌ها کاهش یافت. همچنین مطابق با نتایج تجربی نمایش داده شده در شکل ۵، افزایش زمان واکنش در دانسیته جریان بالاتر از مقدار بهینه  $15 \text{ mA/cm}^2$ ، به دلیل وجود مقادیر اضافی یون آهن (طبق واکنش شماره ۷)

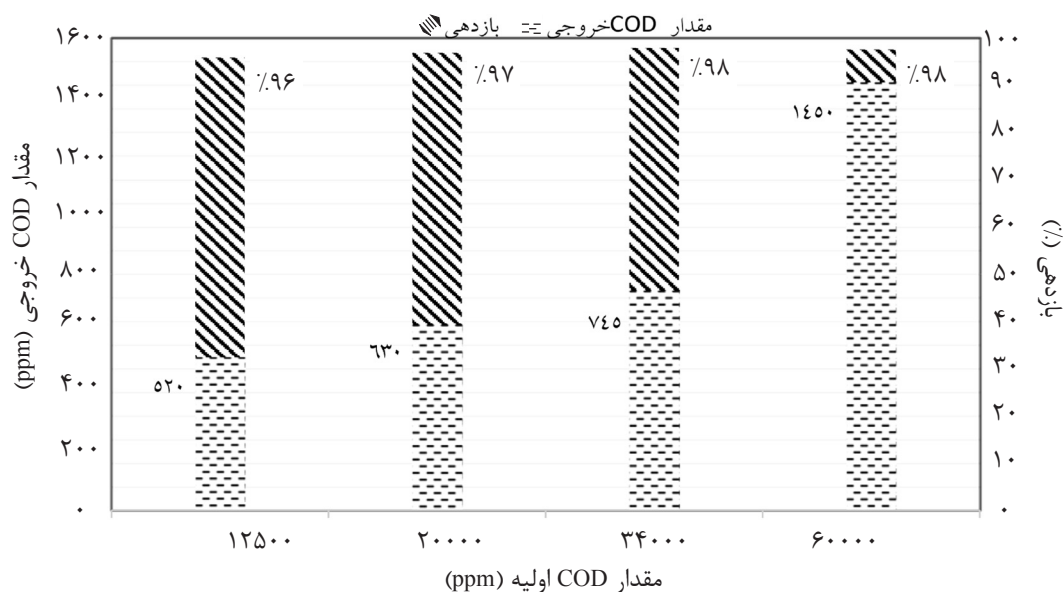




شکل ۵ نمودار خطوط هم‌تراز اثر عوامل زمان واکنش و دانسیته جریان (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/COD=۰/۴۶ و دما=۴۰°C، pH=۳/۵)

جدول ۳ شرایط بهینه برای کاهش COD کاستیک مستعمل فرآیند الکتروفنتون

بازدهی حذف	COD خروجی	دانسیته جریان (mA/cm <sup>2</sup> )	زمان واکنش (min)	دما (°C)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /COD	pH	
٪۹۶/۴	۴۲۰ ppm	۱۴/۸	۶۳	۵۷	۰/۶۳	۴/۸	شرایط مدل
٪۹۵/۸ ± ۰/۱	۵۲۰ ± ۳۰ ppm	۱۵ ± ۰/۱	۶۰ ± ۱	۶۰ ± ۱	۰/۶	۴/۵	شرایط تجربی



شکل ۶ مقدار COD خروجی فرآیند الکتروفنتون در شرایط بهینه برای نمونه‌های کاستیک مستعمل با COD اولیه متغیر

نتیجه‌گیری  
نتایج پژوهش انجام‌شده نشان داد که فرآیند اکسیداسیون الکتروفنتون، عملکرد بسیار خوبی در کاهش بار آلودگی کاستیک مستعمل گوگردی پالایشگاهی دارد. همچنین داده‌های تجربی نشان می‌دهد عوامل تاثیرگذار بر فرآیند نسبت

نتیجه‌گیری  
نتایج پژوهش انجام‌شده نشان داد که فرآیند اکسیداسیون الکتروفنتون، عملکرد بسیار خوبی در کاهش بار آلودگی کاستیک مستعمل گوگردی پالایشگاهی دارد. همچنین داده‌های تجربی نشان می‌دهد عوامل تاثیرگذار بر فرآیند نسبت

یا خوراک واحدهای تصفیه‌خانه فاضلاب صنعتی پالایشگاه‌ها تکمیلی مانند تصفیه بیولوژیکی یا فرآیند غشایی استفاده شود.

### تشکر و قدردانی

از همکاری‌ها و حمایت‌های واحد تحقیق و توسعه، واحد آب، برق بخار و بخش آزمایشگاه شرکت پالایش نفت اصفهان، آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان و همچنین پژوهشکده محیط‌زیست دانشگاه اصفهان صمیمانه قدردانی می‌گردد.

می‌یابد. همچنین با تغییر COD اولیه فاضلاب بین ۱۲۰۰۰ تا ۶۰۰۰۰ mg/L در شرایط بهینه، بازدهی حذف کاسته نشد که نشان از اعتبار این شرایط برای مقادیر مختلف COD دارد. نتایج این تحقیق نشان داد که با توجه به شرایط ایمن و قابل فراهم فرآیندی الکتروفتون، این روش می‌تواند به‌عنوان یک گزینه کاربردی برای کاهش COD فاضلاب کاستیک مستعمل پالایشگاه‌های نفت، گاز و پتروشیمی مورد توجه قرار گیرد. به‌علاوه، پساب تصفیه‌شده کاستیک مستعمل می‌تواند به‌عنوان رقیق‌کننده کاستیک اولیه و

### مراجع

- [1]. Madsen E. L., "Environmental microbiology: from genomes to biogeochemistry," Cornell University: Wiley-Blackwell, 2008.
- [2]. Alnaizy R., "Economic analysis for wet oxidation processes for the treatment of mixed refinery spent caustic," Environmental Progress, Vol. 27, pp. 295-351, 2008.
- [3]. Sawyer C. N., McCarty P. L., and Parkin G. F., "Chemistry for environmental engineering and science," 5<sup>th</sup> ed., New York: McGraw-Hill, 2003.
- [4]. Veerabhadraiah G., Mallika N., and Jindal S., "Spent caustic management: Remediation review proper disposal of spent caustic requires full understanding of waste components," Hydrocarbon Processing, Vol. 90, No. 11, pp. 41-46, 2011.
- [5]. Ben Hariz I., 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.
- [6]. Ellis E. C., "Wet air oxidation of refinery spent caustic," Environmental Progress, Vol. 17, 1998.
- [7]. Samadiafshar A., "Study on basic methods of spent caustic treatment," The First International Conference Oil, Gas, Petrochemical and Power Plant, University of Tehran, Tehran, 2012.
- [8]. Schoonen M. A. A. and Barnes H. L., "An approximation of the second dissociation constant for  $H_2S$ ," Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 52, No. 3, pp. 649-654, 1988.
- [9]. de Graaff M., Bijmans M. F. M., Abbas B., Euverink G. J. W., Muyzer G., and Janssen A. J. H., "Biological treatment of refinery spent caustics under halo-alkaline conditions," Bioresource Technology, Vol. 102, No. 15, pp. 7257-7264, 2011.
- [10]. Kumfer B., Felch C., and Maugans C., "Wet air oxidation treatment of spent caustic in petroleum refineries," National Petroleum Refiner's Association Conference, Phoenix, .pp. 21-23, 2010.
- [11]. Keramati N., Moheb A., and Ehsani M.R., "Application of ED and EDI processes in NaOH recovery from Merox spent caustic waste," International Conference on Advances in Wastewater Treatment and Reuse, University of Tehran, Tehran, 2009.

- [۱۲]. رضایی ح، صمدبین ا، غلامی ن، فرخانی د، و بزیمی م، "بررسی اثر افزایش حلال و دمولسیفایر در گوگردزدایی از کاستیک واحدهای مرکاپتانزدایی"، مجله پژوهش نفت، دوره ۲۵، شماره ۸۳، صفحات ۲۴-۳۲، ۱۳۹۴.
- [13]. Arena F., Di Chio R., Gumina B., Spadaro L., and Trunfio G., "Recent advances on wet air oxidation catalysts for treatment of industrial wastewaters," *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 431, pp. 101-109, 2015.
- [14]. Gameel A., Malash G., Mubarak A. A., and Hussein M., "Treatment of spent caustic from ethylene plant using electro-Fenton technique," *American Journal of Environmental Engineering and Science*, Vol. 2, No. 4, pp. 37-46, 2015.
- [15]. Cheng M., Zeng G., Huang D., Lai C., Xu P., Zhang C., and Liu Y., "Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 284, pp. 582-598, 2016.
- [16]. Rodriguez N., Hansen H. K., Nunez P., and Guzman J., "Spent caustic oxidation using electro-generated Fenton's reagent in a batch reactor," *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, Vol. 43, No. 8, pp. 952-960, 2008.
- [17]. Virkutyte J., Jegatheesan V., "Electro-Fenton, hydrogenotrophic and Fe<sup>2+</sup> ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: different experimental strategies," *Bioresour Technology*, Vol. 100, No. 7, pp. 2189-2197, 2009.
- [18]. Babuponnusami A. and Muthukumar K., "Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 18, pp. 1-9, 2012.
- [19]. Nuñez P., Hansen H. K., Rodriguez N., Guzman J., and Gutierrez C., "Electrochemical generation of Fenton's reagent to treat spent caustic wastewater," *Separation Science and Technology*, Vol. 44, No. 10, pp. 2223-2233, 2009.
- [20]. Sheu S. and Weng H. S., "Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralization and Fenton reaction," *Water Research*, Vol. 35, pp. 2017-2021, 2001.
- [21]. Oh S. Y. and Shin D. S., "Degradation of spent caustic by Fenton and persulfate oxidation with zero-valent iron," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 88, No.1, pp. 145-152, 2013.
- [22]. 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. 105-12, 2015.
- [23]. Babuponnusami A. and Muthukumar K., "Degradation of Phenol in aqueous solution by Fenton, sono-Fenton and sono-photo-Fenton methods," *Clean Soil, Air, Water*, Vol. 39, No. 2, pp. 142-147, 2011.
- [24]. Özcan A., Şahin Y., Koparal A. S. and Oturan M. A., "A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of protham from water," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 89, No. 3-4, pp. 620-626, 2009.
- [25]. Martínez-Huitle C. A. and Brillas E., "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by

*electrochemical methods: A general review*," Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 87, No. 3-4, pp. 105-145, 2009.

[26]. Garcia-Segura S., El-Ghenymy A., Centellas F., Rodríguez R. M., Arias C., Garrido J. A., Cabot P. L., and Brillas E., "Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton," Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 681, pp. 36-43, 2012.

[27]. Martinez S. S. and Uribe E. V., "Enhanced sonochemical degradation of azure B dye by the electroFenton process," Ultrason Sonochem, Vol. 19, No. 1, pp. 174-8, 2012.

[28]. Tony M.A., Purcell P.J., and Zhao Y., "Oil refinery wastewater treatment using physicochemical, Fenton and Photo-Fenton oxidation processes," Journal of Environmental Science and Health-Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, Vol. 47, No. 3, pp. 435-40, 2012.

[29]. Pozza A., Ferrantelli P., Merli C., and Petrucci E., "Oxidation efficiency in the electro-Fenton process," Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 35, No. 4, pp. 391-398, 2005.