

بررسی آزمایشگاهی حذف آلاینده های آلی از پساب پالایشگاه نفت با استفاده از هیدروژن پراکساید و ارائه مدل سنتیکی

محمدرضا طالعی^۱، سعید قادری^۲، داریوش مولا^۳، فریدون اسماعیل زاده^۴

^۱کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه شیراز؛ mreza.talei@gmail.com

^۲کارشناسی مهندسی شیمی، دانشگاه شیراز؛ ghaderi.said@gmail.com

آستاد، دانشگاه شیراز؛ dmowla@shirazu.ac.ir

^۴دانشیار، دانشگاه شیراز؛ esmaeil@shirazu.ac.ir

چکیده

در این تحقیق، به کارگیری هیدروژن پراکساید به عنوان یکی از اکسیدکننده های مطرح در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شیمیایی، به منظور تصفیه یک نمونه از پساب پالایشگاهی آلوده به ترکیبات نفتی مورد آزمایش قرار گرفت. تأثیر پارامترهای عملیاتی مختلف شامل: غلظت هیدروژن پراکساید، وجود و یا عدم وجود لامپ UV، pH اولیه و دمای عملیاتی در یک پایلوت آزمایشگاهی ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت و به منظور تعیین بازدهی سیستم، پارامتر درصد حذف COD انتخاب شد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که در شرایط بهینه (غلظت ۰/۱۲۵ مولار از هیدروژن پراکساید، وجود لامپ UV، pH اسیدی و دمای ۵۰ درجه سانتی گراد) این اکسید کننده قادر به حذف COD نمونه تا میزان ۸۷٪ می باشد. همچنین در انتهای این مقاله مدل سنتیکی حذف آلاینده های آلی نیز ارائه شده است.

کلمات کلیدی

هیدروژن پراکساید، اکسیداسیون پیشرفته شیمیایی، پساب پالایشگاهی، پایلوت آزمایشگاهی، درصد حذف COD

Experimental study and kinetic modeling of organic contaminants removal from an effluent of oil refineries by means of hydrogen peroxide

M.R.Talei, S.Ghaderi, D.Mowla, F.Esmaeilzadeh

ABSTRACT

In this study, treatment of diluted effluent of an oil refinery was investigated. Hydrogen peroxide was used as an agent of advanced oxidation processes (AOPs). The effects of operational parameters including initial concentration of hydrogen peroxide, presence or absence of UV lamp, initial pH and operational temperature in a batch pilot were investigated and in order to determine the efficiency of the system, the percentage removal of COD was selected as studying parameter.

According to the obtained results and under optimal condition (concentration of 0.125 M of Hydrogen peroxide, presence of UV lamp, acidic pH and temperature of 50°C) maximum COD removal efficiency of 87% has been achieved. Also at the end of this article, the COD degradation kinetics was studied.

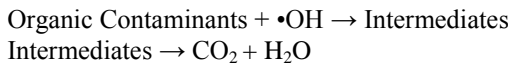
KEYWORDS

Hydrogen peroxide, advanced oxidation processes, effluent of an oil refinery, batch pilot, percentage removal of COD

ⁱ داریوش مولا، مرکز تحقیقات محیط زیست در صنایع پالایش نفت، گاز و پتروشیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه شیراز
+۹۸-۷۱۳۶۴۷۳۱۸۰

۱- مقدمه

های متفاوت اکسیداسیون پیشرفته هر کدام به نوبه خود با توجه به ویژگی و طبیعتی که دارند می توانند برای کاهش آلودگی پساب های مختلف با ترکیبات آلوده کننده متفاوت به کار روند. ازن، هیدروژن پراکسید و برخی نیمه رساناها از جمله تیتانیوم دی اکسید از جمله موادی هستند که قادر به تولید گونه فعال هیدروکسیل در آب می باشند. رادیکال هیدروکسیل باعث اکسید کردن ترکیبات آلی سنگین به ذرات حد واسط که راحت تر شکسته می شوند شده و مطابق با الگوی زیر اگر اکسیداسیون کامل انجام شود این ترکیبات به کربن دی اکسید و آب تبدیل می شوند [۲].



گروه تحقیقاتی Saïen در سال ۲۰۰۷ به بررسی تصفیه ترکیبات آلی از پساب پالایشگاه اراک به روش تجزیه فوتوکاتالیستی اکسید تیتانیوم پرداختند. در آزمایشات این گروه میزان کاهش COD به عنوان معیاری برای تعیین بازدهی روش استفاده شد [۳].

گروه تحقیقاتی Rahman و همکارانش در سال ۲۰۱۰ در کشور کانادا تحقیقی بر روی تاثیر استفاده از ازن به عنوان یک روش پیش تصفیه و با هدف بهبود کیفیت آب در واحد لخته سازی و انعقاد انجام دادند. نتایج این گروه حاکی از آن است که استفاده از ازن می تواند میزان جداسازی ذرات معلق را افزایش داده، رنگ و کدورت آب را نیز بهبود بخشد [۴].

در سال ۲۰۱۱، Francoa و همکاران تجزیه ترکیب شامل بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن را در فاز گازی با استفاده از آناسیون انجام دادند. آن ها برای انجام آزمایش های خود از یک رآکتور لوله ای استفاده نمودند [۵].

در سال ۲۰۱۳ گروه تحقیقاتی Mustafa در کشور عراق اقدام به حذف و معدنی سازی ۴-کلروفنل کردند. استفاده از هیدروژن پراکسید در کنار تابش لامپ یو-وی (UV/H₂O₂) و همچنین استفاده از اکسیداسیون فنتون (Fe³⁺/UV/H₂O₂) در یک رآکتور فوتوکاتالیستی انجام پذیرفت. نتایج این گروه نشان می دهد که در شرایط بهینه حذف کامل ۴-کلروفنل با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر امکان پذیر بوده است [۶].

در این تحقیق، کارایی فرآیندهای AOP شامل استفاده هیدروژن پراکسید در یک پایلوت آزمایشگاهی با هدف کاهش غلظت آلاینده های آلی موجود در نمونه پساب پالایشگاه نفت شیراز مورد آزمایش و بررسی قرار گرفته است. از پارامتر درصد حذف تقاضای اکسیژن شیمیایی با به اختصار COD (Chemical Oxygen Demand) به منظور تعیین بازدهی سیستم استفاده شده است. تاثیر غلظت اکسید کننده، حضور و یا عدم لامپ UV، pH اولیه و دمای عملیاتی بر روی میزان بازدهی سیستم بررسی شد و مقادیر بهینه هر کدام گزارش شده است. در نهایت مدل سنتیکی مرتبط نیز با استفاده از روابط سنتیکی استخراج شده است.

زیست فناوری محیط زیست به معنای به کارگیری تمام اجزای موجود در فناوری زیستی به منظور رویارویی با مشکلات و مسائل مربوط به محیط زیست می باشد که یکی از موارد مهم در این رابطه بحث تصفیه پساب های صنعتی و از جمله پساب های صنعت نفت می باشد. کشورهای در حال توسعه و پیشرفته در روند توسعه خود با مشکل پساب و پسماند صنایع نفت، گاز، پتروشیمی و انرژی به عنوان یکی از منابع مهم آلاینده محیط زیست روبرو گشته اند و در حال حاضر تلاشهای زیادی در سطح جهان جهت غلبه بر این مشکل در جریان است. بر طبق گزارش ها حجم پساب تولید شده در فرآیند فرآورش نفت خام ۰/۴ الی ۱/۶ برابر حجم نفت خام فرآوری شده است. در دنیا بر اساس تولید فعلی ۸۴ میلیون بشکه نفت خام در روز، در بهترین حالت به طور متوسط حجمی معادل ۳۳/۶ میلیون بشکه پساب در روز تولید می شود. افزایش میزان تولید نفت خام تا ۱۰۷ میلیون بشکه در دو دهه آینده و سهم ۳۲ درصدی نفت در تامین منابع انرژی در سال ۲۰۳۰ حساسیت پساب های تولیدی را نشان می دهد [۱].

مکانیزم های مختلف تصفیه در سه دسته کلی فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قرار می گیرند. در این تحقیق به بررسی روش های شیمیایی نوین جهت اکسیداسیون ترکیبات آلی محلول در پساب پرداخته شده است.

بر اساس تعریف جامعی که دانشمند امریکایی ویلیام گلینز در سال ۱۹۸۷ ارائه داد " اساس فرآیند های اکسیداسیون پیشرفته شیمیایی یا به اختصار AOP (Advanced Oxidation Process) بر مبنای تولید رادیکال های فعال هیدروکسیل در دما و فشار محیط به منظور تصفیه پساب می باشد".

اکسیداسیون با کلر و پتاسیم پرمنگنات از جمله روش های سنتی اکسیداسیون شیمیایی می باشند. کلر سال ها به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است، اما از جمله معایب استفاده از کلر می توان از زمان نسبتا زیاد برای تصفیه و حجم زیاد کلر مورد نیاز اشاره کرد. همچنین کلر می تواند با ترکیبات آلی وارد واکنش شده و ترکیبات سمی پایدار ایجاد نماید. همچنین کاربرد پرمنگنات به دلیل هزینه زیاد مواد مورد نیاز و سمیت آن برای آبزیان در مقیاس بزرگ توسعه نیافته است.

به طور کلی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل تولید و کاربرد رادیکال آزاد هیدروکسیل به عنوان یک اکسید کننده قوی به منظور تخریب ترکیباتی است که با اکسید کننده های سنتی بطور کامل اکسید نمی شوند. برتری مهم این فرآیندها به رادیکال های هیدروکسیل مربوط می شود که تقریبا به هر ترکیب آلی با ثابت سرعت بسیار زیاد و به طور غیر انتخابی حمله ور می شود. فرآیند

۲- روش انجام آزمایش ها و تجهیزات مورد استفاده

۱-۲- مشخصات پساب و مواد شیمیایی

بعد از انتقال پساب تحویل گرفته شده از پالایشگاه به آزمایشگاه، ابتدا با آب مقطر تا حد مطلوب رقیق، و به منظور جلوگیری از خروج هیدروژن سولفید و مواد آلی فرار دردمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شد. با این رقیق سازی pH اولیه پساب به حدود ۹/۴ و غلظت COD اولیه به ۹۷۵ (mg/L) رسید. لازم به ذکر است که غلظت COD اولیه در کلیه آزمایش ها ثابت در نظر گرفته شده است. همچنین برای دقت بالاتر در انجام آزمایش ها پساب رقیق شده، هر سه روز یک بار آماده و ویژگی ها و غلظت های اولیه مورد ارزیابی قرار گرفت.

برای اندازه گیری COD از روش هضم بسته نورسنجی مطابق با استاندارد D-5220 از کتاب روش استاندارد استفاده شده است. همچنین مواد شیمیایی مورد استفاده شامل: هیدروژن پر اکساید، سولفات جیوه، سولفوریک اسید، پتاسیم دی کرومات و پتاسیم هیدروژن فتالات می باشند که همگی از شرکت مرک آلمان با خلوص بسیار بالا تهیه شده است.

۲-۲- پایلوت آزمایشگاهی و نحوه انجام کار

از هیدروژن پر اکساید (H_2O_2) به عنوان اکسید کننده استفاده شده است. ابتدا نمونه پساب مورد آزمایش به آرامی وارد راکتور شده، سپس مقدار مشخصی از H_2O_2 به محتویات راکتور اضافه و در زمان های معینی نمونه برداری و آنالیز آلاینده ها صورت پذیرفته است. تأثیر پارامتر های عملیاتی مختلف از جمله: غلظت اولیه آلاینده ها، غلظت H_2O_2 ، دما، pH اولیه پساب و اضافه شدن لامپ UV بر راندمان جداسازی آلاینده ها مورد بررسی قرار گرفت. برای یکنواخت کردن دمای راکتور از حمام آب استفاده شده است. این حمام مجهز به المنت حرارتی به منظور تنظیم دما و همچنین پمپ هوا با هدف اختلاط آب و یکنواخت کردن دمای راکتور می باشد. از محلول های سود و اسید سولفوریک با غلظت ۱ نرمال برای بازی و اسیدی کردن پساب و تنظیم pH اولیه پساب استفاده شد. برای اندازه گیری COD در مدت زمان های معین در طول مدت آزمایش نمونه گیری انجام گرفته است. سپس با رسم منحنی کالیبراسیون و از روی طول موج جذب شده توسط هر نمونه مطابق با استاندارد D-5220 میزان COD نمونه ها به کمک دستگاه طیف سنج نوری تعیین شده است.

اجزاء کلی دستگاه عبارتند از:

۱- حمام آب

این حمام مجهز به المنت حرارتی و پخش کننده فاز گاز بوده که به منظور تنظیم دمای محتویات راکتور به کار گرفته شده است. هوا با دبی ثابت به وسیله پمپ آکواریوم ساده از پخش کننده فاز گاز

عبور کرده و با به اختلاط در آوردن آب موجود در حمام آب، دمای بدنه راکتور را در دمای ثابت نگه می دارد. محدوده علیاتی المنت حرارتی از دمای محیط تا دمای ۵۰ درجه سانتی گراد می باشد. همچنین اطراف بدنه حمام آب از فویل آلومینیومی پوشیده شده تا تابش اشعه UV از محفظه راکتور خارج نشده و به محیط واکنش منعکس گردد. حجم کل این محفظه که از جنس پلکسی گلس می باشد ۲۵ لیتر است.

۲-محفظه واکنش

راکتور (محفظه) انجام واکنش در مرکز حمام آب واقع شده است. جنس آن از شیشه پیرکس بوده و حجم کل آن ۲ لیتر می باشد.

۳- محل قرار گیری لامپ UV

برای جلوگیری از تماس لامپ UV با پساب مورد تصفیه، لامپ درون یک لوله شیشه ای از جنس کوارتز قرار داده شده است.

۴- درپوش راکتور

درب راکتور از جنس تفلون نرم بوده و به نحوی تراش داده شده است که در مرکز آن شیشه نگه دانه لامپ UV قرار دارد و دو لوله کوچکتر از جنس آلومینیم به اطراف آن متصل شده است. لوله های آلومینیمی به منظور نمونه گیری و همچنین قرار گیری الکتروود pH متر تعبیه شده اند.

۵- پمپ هوا

از یک پمپ هوای ساده در دبی ثابت برای اختلاط محتویات راکتور در طول زمان آزمایش استفاده شده است

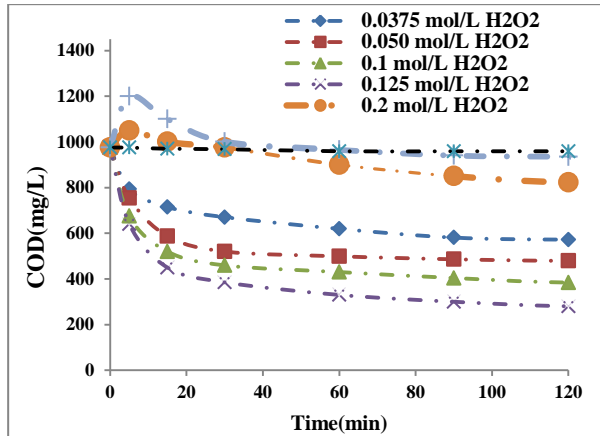
۶- لامپ UV

مشخصات لامپ UV به کار برده شده در انجام آزمایش ها مطابق جدول (۱) می باشد:

جدول (۱): مشخصات لامپ UV

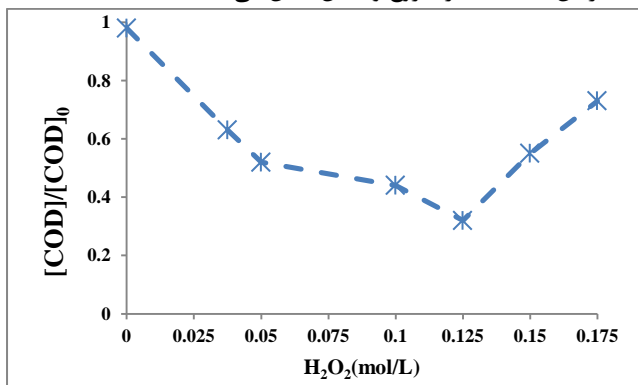
مشخصه	میزان
شدت جریان (میلی آمپر)	۱۶۰
توان (وات)	۶
ولتاژ (ولت)	۵۰
شدت تابش (میکرو وات ثانیه بر سانتی متر مربع)	۳۰۰۰۰
طول موج تابش (نانو متر)	۲۵۴

شکل (۱) نمای شماتیک دستگاه پایلوت ساخته شده به منظور تصفیه پساب را نشان می دهد. لازم به ذکر است که پایلوت ساخته شده به صورت ناپیوسته عمل می کند.



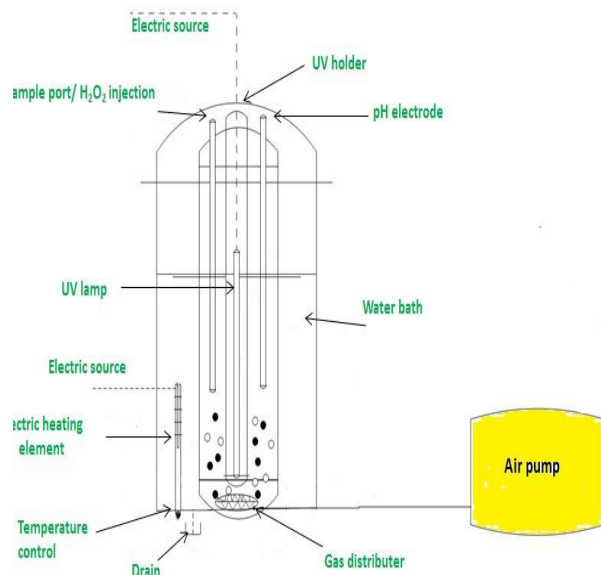
شکل (۲): تغییرات COD بر حسب زمان در غلظت های متفاوت از H_2O_2 ($pH=9/4$, $T= 25^{\circ}C$)

به این منظور در مدت زمان ثابت ۶۰ دقیقه با اضافه کردن مقادیر مختلف از هیدروژن پراکساید و بررسی میزان کاهش COD میزان بهینه مصرف هیدروژن پراکساید تعیین شده است. شکل (۳) نمودار $\frac{[COD]}{[COD]_0}$ بر حسب میزان هیدروژن پراکساید مصرفی را در مدت زمان ۶۰ دقیقه از شروع واکنش نشان می دهد.



شکل (۳): روند تغییرات $\frac{[COD]}{[COD]_0}$ بر حسب غلظت های مختلف H_2O_2 در مدت زمان ۶۰ دقیقه از واکنش

با مشاهده روند تغییرات پارامتر $\frac{[COD]}{[COD]_0}$ بر حسب غلظت هیدروژن پراکساید مشخص است که غلظت ۰/۱۲۵ مولار از اکسید کننده غلظت بهینه مصرف هیدروژن پراکساید می باشد. رادیکال های هیدروکسیل به خاطر داشتن یک اوربیتال خالی قادر به جذب آلاینده های آلی و تبدیل آن ها به مواد معدنی یا مواد واسطه بی ضرر می باشند. به این ترتیب میزان COD پس آب با افزایش این ماده کاهش یافته است. در شکل های فوق مشخص است که میزان COD با افزایش غلظت هیدروژن پراکساید تا یک مقدار مشخص (غلظت بهینه)، کاهش یافته و بعد از این غلظت با افزایش بیشتر H_2O_2 میزان کاهش COD کاهش یافته یا تقریباً ثابت مانده است. دلیل این موضوع با توجه به واکنش های زیر قابل توجیه است:



شکل (۱): نمای شماتیک دستگاه پایلوت

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر غلظت های مختلف هیدروژن پراکساید بر میزان کاهش COD

شکل (۲) تغییرات COD بر حسب زمان در غلظت های متفاوت از هیدروژن پراکساید را نشان می دهد. شرایط عملیاتی اعم از غلظت اولیه آلاینده ها، زمان واکنش، دمای راکتور و pH اولیه پس آب در کلیه آزمایش ها یکسان بوده است. همانطور که از نمودار مشخص است هنگامی که تنها از هوادهی با دبی ثابت استفاده شده است میزان ناچیزی کاهش COD مشاهده شده است. در حالی که با اضافه شدن هیدروژن پراکساید با مولاریته ۰/۰۳۷۵ شاهد کاهش غلظت COD از مقدار اولیه ۹۷۵ به ۵۷۲ میلی گرم در لیتر هستیم. روند کاهش غلظت COD با اضافه کردن مقادیر بیشتری از هیدروژن پراکساید تا مولاریته ۰/۱۲۵ با سرعت بیشتری ادامه یافته است. اما اضافه کردن مقادیر بیشتر از هیدروژن پراکساید باعث افزایش ناباورانه COD شده است. به عنوان مثال میزان COD با اضافه کردن غلظت های ۰/۲ و ۰/۳ مولار از هیدروژن پراکساید در ابتدا سیر صعودی داشته و سپس تا حد جزئی کاهش و یا ثابت می ماند.

۳-۲- تعیین غلظت بهینه هیدروژن پراکساید به منظور کاهش COD

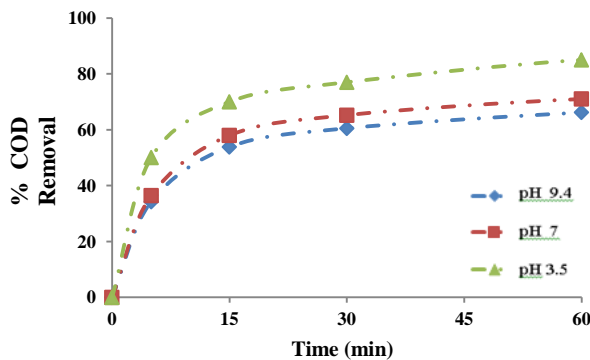
همانطور که در بالا اشاره شد افزایش مقدار هیدروژن پراکساید تا حد خاصی موجب افزایش میزان حذف COD پس آب می شود و در صورت اضافه شدن بیش از مقدار بهینه از هیدروژن پراکساید شاهد بالا رفتن COD خواهیم بود.

دومین همایش بین المللی نفت، گاز و پتروشیمی، ۲۷ آذر ماه ۱۳۹۳، تهران، ایران

تصفیه در این حالت، افزایش سرعت در تشکیل رادیکال های هیدروکسیل در حضور لامپ UV می باشد. لازم به ذکر است که تمامی آزمایش های بعدی در حضور تابش لامپ UV صورت پذیرفته است.

۳-۴- تأثیر pH بر میزان حذف COD

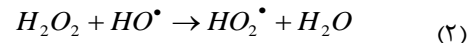
pH به عنوان یکی از پارامتر های اساسی در نرخ اکسیداسیون مواد مطرح می باشد. مطالعات نشان می دهد که به طور معمول اسیدی بودن محیط واکنش قابلیت اکسیداسیون به کمک هیدروژن پر اکساید را بالا می برد. شکل (۵) میزان کاهش COD را در pH های اسیدی، خنثی و بازی و در حضور لامپ UV نشان می دهد. سایر پارامتر های عملیاتی از جمله دمای واکنش غلظت اولیه پساب و غلظت هیدروژن پر اکساید در هر ۳ آزمایش یکسان بوده است. دلیل بازده بهتر فرآیند در pH های اسیدی نسبت به خنثی و بازی این است که، در pH های بالا محلول هیدروژن پر اکساید (H_2O_2) به صورت ناپایدار بوده و محلول به سرعت و بدون واکنش با مواد آلی تجزیه می شود.



شکل (۵): تغییرات میزان درصد حذف COD بر حسب زمان در pH های مختلف و در حضور لامپ UV ($T=25^{\circ}C$) باعث غیر فعال شدن یون های مزاحم از جمله کربنات ها و بی کربنات ها می شوند و این امر باعث افزایش یافتن نرخ کاهش در پساب می شود. از میان محیط بازی، خنثی و اسیدی محیط اسیدی به عنوان بهینه انتخاب و در مرحله بعدی مورد استفاده قرار گرفته است.

۳-۵- تأثیر دما بر میزان حذف COD

نتایج مربوط به درصد میزان حذف COD و سولفید بر حسب زمان در ۳ دمای مختلف و در حضور لامپ UV در شکل (۶) رسم شده است.

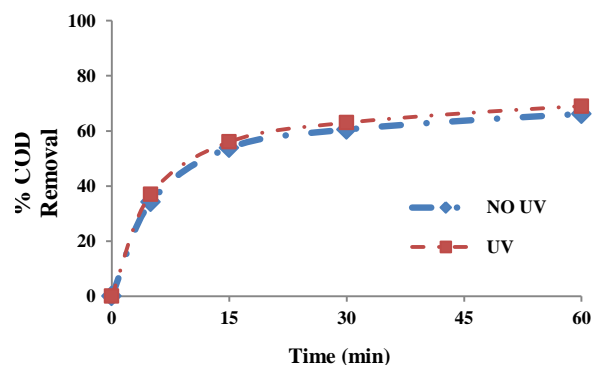


در واکنش های فوق، واکنش (۱) به دلیل پایین تر بودن نرخ سرعت آن نسبت به سایر واکنش ها به عنوان واکنش محدود کننده در نظر گرفته می شود. افزایش زیاد از حد محلول هیدروژن پر اکساید باعث واکنش آن با رادیکال های هیدروکسیل و تولید (HO_2^{\bullet})، مطابق واکنش (۲) می شود، که در نهایت باعث کاهش غلظت رادیکال های هیدروکسیل و پایین آمدن نرخ کاهش COD آن شده است [۷].

لازم به ذکر است که با توجه به نتایج این قسمت، غلظت 0.125 مولار از هیدروژن پر اکساید به عنوان غلظت بهینه، انتخاب و در مراحل بعدی نیز مورد استفاده قرار گرفته است.

۳-۳- تأثیر فرآیند ترکیبی (UV/H_2O_2) بر میزان حذف COD

در این بخش تأثیر هم زمان محلول هیدروژن پر اکسید و لامپ UV بر میزان درصد حذف COD مورد بررسی قرار گرفته است. لامپ UV به عنوان یک وسیله تصفیه کننده قابل استفاده می باشد. البته این تصفیه کننده به تنهایی بازده قابل توجهی نداشته و به طور معمول به صورت ترکیبی از آن استفاده می نمایند. این فرآیند به دلیل مصرف انرژی الکتریکی زیاد و هزینه های جانبی آن قابل کاربرد در بازه های زمانی طولانی نمی باشد. شکل (۴) تأثیر اضافه شدن لامپ UV در کنار هیدروژن پر اکساید را بر میزان حذف COD نشان می دهد.



شکل (۴): تغییرات میزان درصد حذف COD بر حسب زمان در حضور و یا عدم حضور UV ($pH=9/4, T=25^{\circ}C$)

واضح است که بازده روش ترکیبی نسبت به استفاده مجزا از هر کدام از روش ها بالاتر بوده و نرخ کاهش COD در آن بیشتر بوده است. دلیل بازده بالاتر روش ترکیبی این است که با تابش لامپ UV بر محلول هیدروژن پر اکساید باعث افزایش یافتن نرخ تولید رادیکال های هیدروکسیل شده و در نتیجه میزان کاهش COD در پساب افزایش یافته است.

اضافه شدن لامپ UV باعث افزایش بازدهی سیستم هیدروژن پر اکساید در حدود ۳ تا ۷ درصد شده است. دلیل افزایش بازدهی



در واکنش بالا S نماینده سایر مواد موجود در پساب است که با رادیکال هیدروکسیل وارد واکنش می شوند.

با توجه به واکنش های اخیر نرخ تغییرات غلظت رادیکال هیدروکسیل مطابق واکنش (۸) به دست می آید:

$$\frac{d[OH]}{dt} = k_1[H_2O_2] + k_2[H_2O] - k_3[COD][OH] - k_s[S][OH] \quad (8)$$

که در رابطه اخیر k_1, k_2, k_3, k_s به ترتیب ثابت سرعت واکنش های (۳)، (۴)، (۶) و (۵) می باشند. همچنین بایستی در نظر داشت که معمولا فرض شبه حالت پایا برای گونه فعال در نظر گرفته می شود، بنابراین غلظت رادیکال هیدروکسیل در مدت واکنش ثابت بوده و می توان نوشت:

$$\frac{d[OH]}{dt} = 0 \quad (9)$$

با در نظر گرفتن معادله (۹)، معادله (۸) بر حسب غلظت رادیکال هیدروکسیل به صورت زیر در می آید:

$$[OH] = \frac{k_1[H_2O_2] + k_2[H_2O]}{k_3[COD] + k_s[S]} \quad (10)$$

که با جایگذاری آن در معادله (۶) داریم:

$$\frac{d[COD]}{dt} = -k_3 \left(\frac{k_1[H_2O_2] + k_2[H_2O]}{k_3[COD] + k_s[S]} \right) [COD] \quad (11)$$

رابطه (۱۱) با فرض $k_3[COD] \cong k_s[S]$ به صورت زیر در می آید:

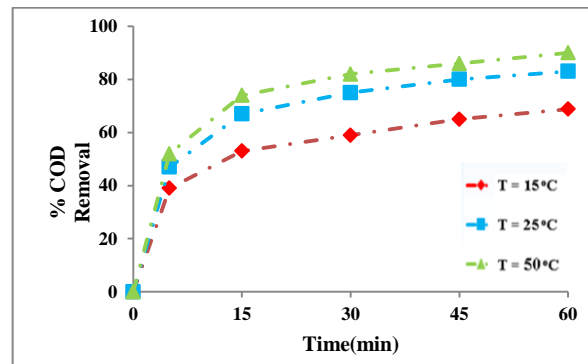
$$\frac{d[COD]}{dt} = -(k_1[H_2O_2] + k_2[H_2O]) \quad (12)$$

با دقت در معادله (۱۲) متوجه می شویم که نرخ تجزیه مواد آلی مستقل از غلظت آن و واکنش از درجه صفر نسبت به غلظت مواد آلی است که نمی تواند نتیجه درستی باشد بنابراین با جایگذاری فرض $k_s[S] \cong k_3[COD] + k_s[S]$ در معادله (۱۱) می توان نوشت:

$$\frac{d[COD]}{dt} = -k_3 \left(\frac{k_1[H_2O_2] + k_2[H_2O]}{k_s[S]} \right) [COD] \quad (13)$$

رابطه (۱۳) به صورت ساده تر به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{d[COD]}{dt} = -k_p[COD] \quad (14)$$



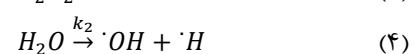
شکل (۶): تغییرات میزان درصد حذف COD بر حسب زمان در دماهای مختلف و در حضور لامپ UV (pH=۹/۴)

با توجه به نمودار فوق، با افزایش دما نرخ کاهش COD و سولفید در پساب افزایش یافته است. دلیل این موضوع را این گونه می توان توجیه کرد که با افزایش دما حلالیت هیدروژن پراکساید در آب بیشتر شده و در نتیجه نرخ تولید رادیکال های هیدروکسیل که نقش اساسی در از بین بردن آلودگی ها را دارند افزایش یافته است. همچنین به این نکته بایستی توجه داشت که در دماهای بالا تیخیر ترکیبات آلی فرار را نیز شاهد هستیم.

هر دو عامل ذکر شده در یک جهت بوده و شاهد افزایش در نرخ کاهش آلاینده های آلی و معدنی در دما های بالا بوده ایم. البته بایستی در نظر داشت که افزایش دما نیاز به صرف مقدار زیادی انرژی دارد که تأمین انرژی در مقیاس های بزرگ تر و صنعتی کاری مشکل است.

۴- ارائه مدل سنتیکی

مطالعات متعدد نرخ تجزیه ترکیبات آلی را به صورت واکنش های رادیکالی تایید می کنند [۸]. واکنش های (۳) و (۴) نحوه تشکیل رادیکال هیدروکسیل را در محیط آبی نشان می دهد:



تجزیه مواد آلی COD توسط رادیکال هیدروکسیل مطابق واکنش (۵) می باشد که معادله سرعت مرتبط با آن نیز در رابطه (۶) آورده شده است:



$$-\frac{d[COD]}{dt} = K_3[COD][OH] \quad (6)$$

از طرف دیگر از آن جا که علاوه بر ترکیبات آلی، پساب شامل ذرات معلق و سایر ذرات نیز می باشد، رادیکال های هیدروکسیل توسط واکنش (۷) نیز مصرف می شود:

P.R. Gogate, A.B. Pandit, "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions" Adv. Environ. Res. 8, No. 3-4, pp. 501-551, 2004.

[۲] در رابطه اخیر k_p ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول می باشد که مقدار آن برابر است با:

J. Saien, H. Nejadi, "Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions", J. Hazard. Mater, No. 148, pp. 491-495, 2007.

$$K_p = -\frac{k_3(K_1[H_2O_2]+k_2[H_2O])}{k_5[S]} \quad (۱۵)$$

با انتگرال گیری از رابطه (۱۴) داریم:

M.F. Rahman, S.Y. Jasim, E.K. Yanful, S. Ndongue, and D. Borikar, "Advanced Oxidation Treatment of Drinking Water: Part II. Turbidity, Particles and Organics Removal from Lake Huron Water", Ozone: Science & Engineering, No. 32, pp. 295-304, 2010.

$$\ln\left(\frac{[COD]}{[COD]_0}\right) = -K_p t \quad (۱۶)$$

بنابراین تغییرات $\ln\left(\frac{[COD]}{[COD]_0}\right)$ بر حسب زمان تابعی خطی با شیب

M. Franca, I. ChairezbPoznyaka, T. Poznyak, "BTEX decomposition by ozone in gaseous phase", J. Environ Manage, No. 15, pp. 1-6, 2011.

[۵] ثابت $-K_p$ می باشد و می توان نتیجه گرفت نرخ تجزیه مواد آلی توسط رادیکال هیدروکسیل واکنشی شبه درجه اول می باشد.

۵- نتیجه و جمع بندی

Y.A. Mustafa, A.H. Shihab, "Removal of 4-chlorophenol from wastewater using a pilot-scale advanced oxidation process", Desalin and Wat Treat, No. 51, pp. 6663-6675, 2013.

[۶] در این تحقیق مطالعه آزمایشگاهی کاهش غلظت COD نمونه رقیق شده از پساب پالایشگاه نفت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی آزمایش ها نشان می دهد استفاده از هیدروژن پر اکساید به تنهایی و در ترکیب با تابش لامپ UV قادر است غلظت آلاینده آلی را تا حد قابل قبولی کاهش دهد. به طور خلاصه نتایج این تحقیق عبارتند از:

B. Arjunan, M.Karuppan "Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes", Chem. Eng. J. No.183, pp. 1- 9, 2012.

[۷] ۱. با افزایش غلظت محلول H_2O_2 تا یک مقدار بهینه ، COD پساب کاهش یافته و سپس افزایش و یا ثابت می ماند. پس تعیین غلظت بهینه H_2O_2 بسیار مهم می باشد.

M.S. Yalfani, S. Contreras, F. Medina, J. Sueiras, "Phenol degradation by Fenton's process using catalytic in situ generated hydrogen peroxide", Appl. Catal. B: Environ. No. 89, pp. 519-526, 2009.

[۷] ۲. در محیط اسیدی بازده تصفیه به کمک H_2O_2 ، بیشتر از محیط های بازی و خنثی می باشد.
۳. اضافه شدن لامپ UV در کنار H_2O_2 ، باعث افزایش جزئی بازده تصفیه می شود.
۴. در سیستم های تصفیه به کمک H_2O_2 ، افزایش دما موجب افزایش بازده جداسازی می شود.
۵. روابط اثبات شده از مدل سنتیکی نشان می دهد که واکنش ترکیبات آلی با رادیکال هیدروکسیل از نوع واکنش های شبه درجه اول می باشد.

۶- مراجع

[۱] P.Darvishi, D. Mowla, Sh.Ayatollahi, A.Niazi, "Biodegradation of heavy crude oil in wastewater by an efficient strain, ERCPPI-1 P" Des and Water Treat ,No. 28, pp. 46-54, 2011.