

فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی و کاربرد آن

در تصفیه پساب‌های صنعتی

نظام الدین دانشور، سهیل عابر*، میر سعید سید دراجی، محمود زارعی، محمدحسین رسولی فرد
 دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی، آزمایشگاه پژوهشی فناوری حفاظت محیط زیست
 پست الکترونیکی: soheil_aber@yahoo.com

چکیده

در بیست سال گذشته، آب فوق بحرانی محیط جالبی برای شیمی بوده است. یکی از مهم‌ترین کاربردهای بررسی شده، تصفیه اکسایشی پساب‌های آبی حاوی ترکیبات آلی است که به تکنولوژی اکسایش آب فوق بحرانی معروف است. در این فناوری آب فوق بحرانی به عنوان یک حلال غیرقطبی عمل می‌کند. بنابراین ترکیبات آلی غیرقطبی و گازهایی مثل اکسیژن کاملاً قابل امتزاج با سیال فوق بحرانی می‌شوند. در طول فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی ترکیبات آلی کاملاً با اکسیدکننده که بیشتر اکسیژن است در یک واکنش تک فازی واکنش داده و دی اکسیدکربن و آب تولید می‌کنند. هترواتم‌های موجود در پساب‌های صنعتی نیز به اسیدهای معدنی تغییر شکل می‌دهند. در سال‌های اخیر استفاده از کاتالیزورهای اکسایشی ناهمگن به منظور کاهش دشواری و سختی شرایط فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی، افزایش سرعت واکنش و همچنین بهبود اقتصادی فرآیند پژوهش‌های زیادی را به خود جلب کرده است. علی‌رغم کارایی بالای فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی در تصفیه پساب‌های آلی، توسعه تجاری آن کمتر صورت گرفته است. دلیل اول این مسئله خوردگی راکتور توسط اسیدهای تولید شده در طول تصفیه ترکیبات آلی حاوی هترواتم‌ها است و دلیل دیگر جرم بستن و در نتیجه مسدود شدن راکتور که از ته نشینی نمک‌ها در دماهای فوق بحرانی و چگالی پایین ایجاد می‌شود، است. به همین خاطر تلاش قابل ملاحظه‌ای در تجاری سازی فرآیند توسط کمپانی‌های فعال در این زمینه و گروه‌های تحقیقاتی در آزمایشگاه‌های دانشگاهی و دولتی در طول سالیان متمادی انجام گرفته است.

واژگان کلیدی: آب فوق بحرانی، پساب‌های صنعتی، اکسایش کاتالیزی، خوردگی، ته نشینی نمک

مقدمه

آب در نزدیکی یا بالای نقطه بحرانی، توجه زیادی را به عنوان یک محیط برای اجرای واکنش‌های شیمیایی آلی، به خود جلب کرده است. این توجه، از رویکرد به فرآیندهای شیمیایی سبز یا بی ضرر زیست محیطی، ناشی می‌شود. کاربرد آب فوق بحرانی یا نزدیک بحرانی به جای حلال‌های آلی در فرآیندهای شیمیایی، مزیت‌های زیست محیطی از جمله جلوگیری از آلودگی را به همراه دارد.

آب را با توجه به شرایط فشار و دمای حاکم بر آن، می‌توان در سه گروه زیر تقسیم بندی کرد:

الف- آب فوق بحرانی: $(22/05 \text{MPa})$; $P > P_c$ (374°C) $T > T_c$

ب- آب زیر بحرانی: (فشار ممکن است بالای فشار بحرانی نیز باشد).

$T < T_c$; $P > P_{\text{saturation}}$

ج- بخار: $P < P_{\text{saturation}}$ (ما ممکن است بالای دمای بحرانی

باشد) $T < T_c$ [1]

تحقیقات انجام گرفته در زمینه اجرای واکنش‌های شیمیایی در محیط آب فوق بحرانی به دو دسته کلی (۱) سنتز شیمیایی (۲) تبدیل شیمیایی

دمای واکنش 70°C - 500 و فشار 5MPa - 24 است. زمان واکنش که در آن یک تبدیل کامل مشاهده می شود بندرت از چند دقیقه تجاوز می کند. دیاگرام ساده ای از فرآیند در شکل ۱ آورده شده است [۱۵ و ۱۶]. به عنوان مثال کمپانی سوئدی «Chematur» آزمایشات با یک واحد مقیاس صنعتی را در سال ۱۹۹۷ شروع کرد که دارای پروانه از Eco Waste Technologies امریکا است. این واحد متشکل از یک راکتور لوله ای از جنس آلیاژ بر پایه نیکل 625 و ظرفیت 250 کیلوگرم پساب آلی آبی در هر ساعت است. جریان متنوعی از پساب با موفقیت در این واحد تصفیه شده است. در این جریان های پساب، پساب هایی از واحد تولید آمین، لجن جوهر جدا شده از کاغذ در حال بازیافت و مایع بُرنده (مایعی که در برش استفاده می شود) وجود داشتند [۱۵]. در سال های اخیر اکسایش فنول [۱۷ و ۱۸]، 2 و 4 - دی نیترو فنول [۱۷]، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید [۱۹]، آنیلین [۲۰]، متیل فسفونیک اسید [۲۱]، لجن [۲۲ و ۲۳] و ... در محیط آب فوق بحرانی گزارش شده است.

خصوصیات آب فوق بحرانی

چگالی و ثابت دی الکتریک: مقادیر چگالی و ثابت دی الکتریک آب در فشار و دمای اتاق ($T=20^{\circ}\text{C}$, $P=1/01\text{ bar}$) به ترتیب 980 kg/m^3 و $80/2$ است، در حالی که این مقادیر در دما و فشار فوق بحرانی (به عنوان مثال $T=50^{\circ}\text{C}$, $P=20\text{ bar}$) به ترتیب به 700 kg/m^3 و $1/5$ افت پیدا می کند. این مقدار کاهش در چگالی، تعداد و قدرت پیوندهای هیدروژنی حاضر در آب را به نحوشگفت انگیزی کاهش می دهد. همین امر موجب می شود تا آب فوق بحرانی رفتاری غیرقطبی شبیه به اکثر ترکیبات آلی را نمایش دهد. این تغییر در رفتار به وسیله مقدار پایین ثابت دی الکتریک تحت شرایط فوق بحرانی، که قابل مقایسه با مقدار آن در ترکیبات آلی غیرقطبی نظیر بنزن است، نیز تأیید می شود. تغییرات چگالی و ثابت دی الکتریک آب خالص در مقابل تغییرات دما در یک فشار ثابت 20 bar در شکل (۲) نشان داده شده است [۱۵].

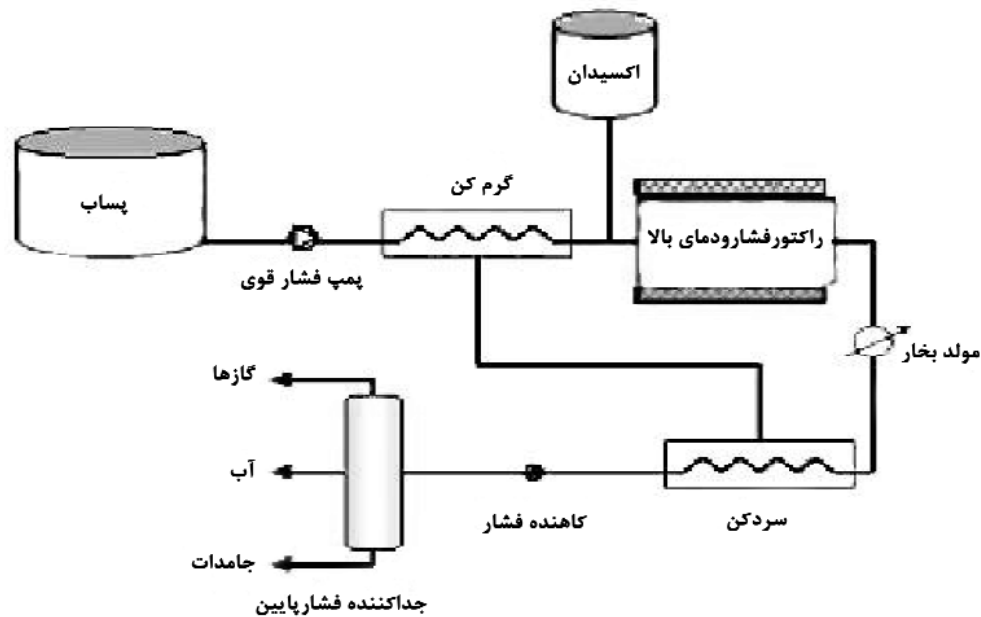
ویسکوزیته و حاصل ضرب یونی: ویسکوزیته آب فوق بحرانی (SCW) در دماها و فشارهای فوق بحرانی به طور چشمگیری تا مقادیر ویسکوزیته گازها کاهش می یابد که همین امر فرآیند انتقال جرم را تسریع می کند. حاصل ضرب یونی (ثابت تفکیک) آب فوق بحرانی در شرایط 55°C و 20 bar نسبت به مقدار آن در فشار و دمای اتاق، 9 واحد کاهش می یابد که همین امر گواه بیشتری بر طبیعت غیرقطبی آب فوق بحرانی است. با این وجود خاطر نشان می شود حاصل ضرب یونی آب تا حدود 255°C ، به طور یکنواخت حدود سه واحد نسبت به مقدار آن در دمای اتاق افزایش می یابد. به طوری که حاصل ضرب یونی آب تا حدود 350°C ، نزدیک به مقدار بیشینه اش باقی می ماند (شکل ۳) [۱۶].

تقسیم می شوند. بررسی های انجام گرفته در حوزه سنتز شیمیایی به پرسش «چگونه می توان تغییر شکل های شیمیایی ویژه را در محیط آب فوق بحرانی به انجام رساند؟» پاسخ می دهند در حالی که تحقیقات در زمینه تبدیل شیمیایی به پرسش «برای ترکیب مورد نظر در محیط آب فوق بحرانی چه اتفاقی می افتد؟» پاسخ می دهند.

از نتایج مطالعات انجام گرفته در زمینه سنتز شیمیایی در آب فوق بحرانی می توان به هیدروژناسیون / دهیدروژناسیون [۲ و ۳]، تشکیل پیوند 5.4C-C و 6 ، نوار آبی پیناکولی [۷]، آب دهی / آب زدایی [۸ و ۹]، حذف [۱۱ و ۱۰] و هیدرولیز [۱۲] اشاره کرد.

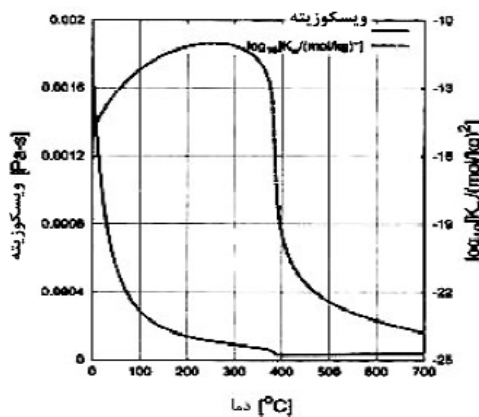
بررسی های انجام گرفته در حوزه تبدیل شیمیایی در محیط آب فوق بحرانی در قالب دو بخش تخریب و اکسایش صورت می گیرد. بخش تخریب بر روی رفتار شیمیایی گروه های مختلف ترکیبات در محیط آب فوق بحرانی در غیاب اکسیژن تمرکز دارد در حالی که بخش اکسایش به بررسی واکنش های اکسایش کامل ترکیبات در محیط آب فوق بحرانی در حضور اکسیدکننده هایی از قبیل اکسیژن، هوا و پراکسید هیدروژن می پردازد. اکسایش ترکیبات آلی در محیط آب فوق بحرانی پایه و اساس تکنولوژی تصفیه پساب مشهور به اکسایش آب فوق بحرانی (SCWO) را تشکیل می دهد [۱۳ و ۱۴].

زمانی که آب به نقطه بحرانی ($T=374^{\circ}\text{C}$ و $P=22/05\text{ MPa}$) می رسد، خصوصیات آن تغییر کرده و رفتاری بسیار متفاوت از آب پیرامون ما دارد که در ادامه، خصوصیات آب فوق بحرانی به تفصیل مورد بررسی قرار می گیرد. فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی مبتنی بر خصوصیات فیزیکی آب فوق بحرانی است. در این فرآیند، آب فوق بحرانی به دلیل کاهش ثابت دی الکتریک آن تا مقادیر مربوط به حلال های آلی نظیر بنزن، به عنوان یک حلال غیر قطبی عمل می کند. بنابراین ترکیبات آلی غیر قطبی و گازهایی مثل اکسیژن کاملاً قابل امتزاج با سیال فوق بحرانی است. امتزاج پذیری کامل ترکیبات آلی و اکسیژن (اکسیدکننده) با آب فوق بحرانی مزیت این فناوری می باشد. دسترسی به غلظت های بالای مواد واکنش دهنده و نبود فرآیند انتقال جرم بین فازهای که باعث کاهش سرعت واکنش ها می شود، از مزایای یک محیط واکنش تک فاز است. در طول فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی، ترکیبات آلی غیر قطبی کاملاً با اکسیدکننده که عمدتاً اکسیژن است، در یک واکنش تک فاز واکنش داده و CO_2 و H_2O تولید می کنند. هترو اتم های Cl ، S و P حاضر در پساب های آلی به ترتیب به اسیدهای معدنی HCl ، H_2SO_4 و H_3PO_4 تغییر شکل می دهند. نیتروژن موجود در ترکیبات آلی طی فرآیند SCWO عمدتاً N_2 و مقدار کمی N_2O را تشکیل می دهند. محصولات فرعی ناخواسته و شناخته شده از سوزاندن (NO_x و دی اکسین) معمولاً تشکیل نمی شوند. پارامترهای مخصوص فرآیند SCWO، محدوده

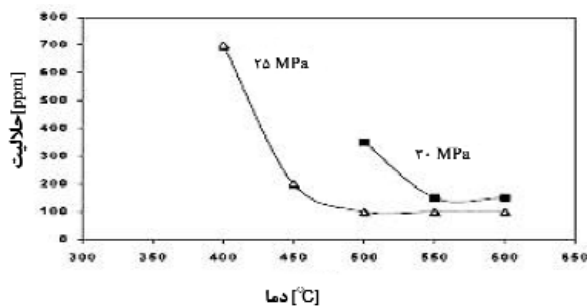


شکل ۱- دیاگرام ساده ای از فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی

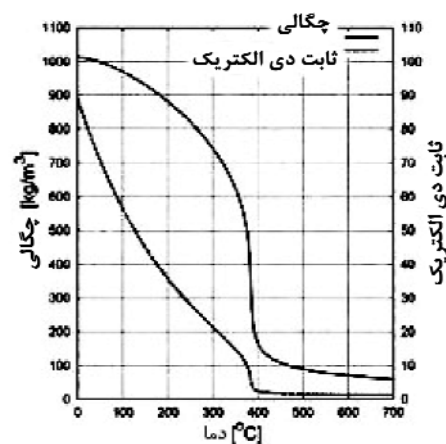
منظور تنظیم خصوصیات محیط واکنش برای بهینه سازی مقادیر در یک فرآیند معین فراهم می سازد (شکل ۶) [۱].



شکل ۳- تغییرات ویسکوزیته و ثابت حاصل ضرب یونی آب خالص در مقابل دما در فشار ۲۰ bar



شکل ۴- حلالیت سدیم کلرید در آب فوق بحرانی در فشارهای مختلف در مقابل دما

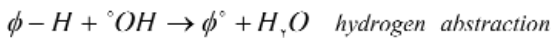


شکل ۲- تغییرات چگالی و ثابت دی الکتریک آب خالص در مقابل دما در فشار ۲۰ bar

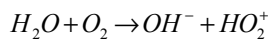
حلالیت نمکها و اسیدهای معدنی در آب فوق بحرانی: حلالیت نمکها و تفکیک اسیدهای معدنی در آب، از تحولات دانسیته حلال پیروی می کند. به طوری که آب فوق بحرانی با چگالی پایین، همانند حلال های غیرقطبی با حلالیت پایین برای ترکیبات یونی رفتار می کند، در حالی که آب فوق بحرانی با چگالی بالا، یک حلال خوب برای ترکیبات آلی و همچنین نمکها است. در اشکال ۴ و ۵ به ترتیب حلالیت سدیم کلرید و تفکیک اسیدکلریدریک در مقابل دما و فشار تصویر شده است [۱].

تفاوت دیگر مابین خصوصیات آب فوق بحرانی و آب مایع معمولی (برای مثال چگالی، ویسکوزیته، حاصل ضرب یونی) عبارت از این است که در حالت فوق بحرانی، خصوصیات فوق به طور پیوسته درگستره های خیلی بزرگ تر تغییر می کنند. این تغییر امکان استفاده از فشار و دما را به

هیدروکسیل ممکن است به طور نسبی افزایش یابد.
از طریق واکنش های رادیکال آزاد زیر، فنول، کتکول، هیدروکینون،
بنزوکینون و دیمرها حاصل می شوند.



مکانیزم واکنش های ناهم جور (یونی) برای آب فوق بحرانی و اکسیژن
به تفکیک و تشکیل دو گونه یونی منتهی می شود.



در مکانیزم یونی، هیدروکسیلاسیون ناهم جوری، شامل یک مرحله
جاننشینی الکترونیلی است.

با جاننشینی یک گروه هیدروکسیل، الکترون های π ، نامستقر و در
نتیجه حلقه بنزن ناپایدار می شود. جاننشینی های بیشتر و حمله
مولکول های اکسیژن به ناپایداری کامل حلقه بنزن و واکنش باز شدن
حلقه منجر می شود. نتیجه نهایی واکنش باز شدن حلقه، تشکیل
محصولات به نسبت پایدار با وزن مولکولی پایین (اسیدها، الکل ها و
دی اکسیدکربن) است. قلمرو این مسیرهای واکنش به مقدار زیادی به
دمای واکنش، نسبت غلظت اکسیژن به ترکیبات آروماتیک، قدرت یونی و
گروه جانشین شده روی ترکیبات آروماتیک وابسته است [۲۴].

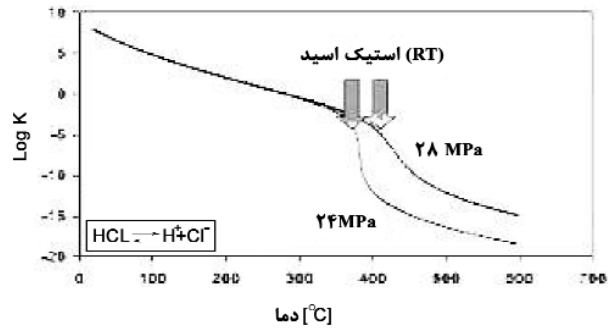
کراچنگ و لوک [۲] به بررسی مکانیزم اکسایش فنول در محیط آب
فوق بحرانی پرداخته اند. بر اساس نتایج حاصل از مطالعات آن ها،
محصولات اکسایش فنول در محیط آب فوق بحرانی شامل دیمرها (برای
مثال فنوکسی فنول ها، دی فنول ها، دی بنزوفوران)، ترکیبات حلقه ای
(برای مثال هیدروکینون)، ترکیبات حاصل از باز شدن حلقه (برای مثال
اسید مالئیک، اسید استیک و اسیدهای آلی دیگر) و گازهایی مثل CO_2
است. شکل ۷ مسیر واکنش برای اکسایش فنول در محیط آب فوق
بحرانی را نشان داده و مسیرهای تخریب و تشکیل را برای ترکیبات ذکر
شده (دیمرها، تک حلقه ای ها، ...) تصویر می کند.

مثال هایی از کاربرد فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی در تصفیه
پساب های صنعتی:

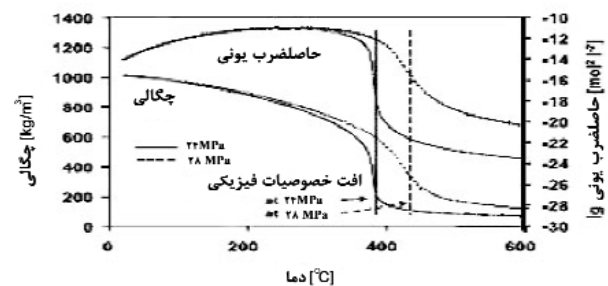
(۱) کاربرد اکسایش آب فوق بحرانی برای تصفیه پساب خروجی از صنایع

پلی اتیلن ترفتالات:

پلی اتیلن ترفتالات (PET) یک اهمیت تجاری روبه افزایش دارد.
علاوه بر تولید لیاف پلی استر قدیمی، PET در بیشتر کاربردها به طور ویژه
در ظروف یکبار مصرف جای PVC (لی وینیل کلراید) را گرفته است. به
خاطر دسترسی زیاد تر به ترفتالیک اسید با خلوص بالا، فرآیند استری
کردن ترفتالیک اسید (TPA) با اتیلن گلیکول به منظور تولید پلی اتیلن
ترفتالات به طور قابل قبولی به کار گرفته شده است. پساب استری کردن به



شکل ۵- تفکیک اسید کلریدر یک در آب در مقابل دما
در فشارهای مختلف



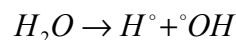
شکل ۶- تغییرات ثابت تفکیک و چگالی آب خالص در مقابل دما
در دو فشار مختلف

مکانیزم واکنش اکسایش در محیط آب فوق بحرانی

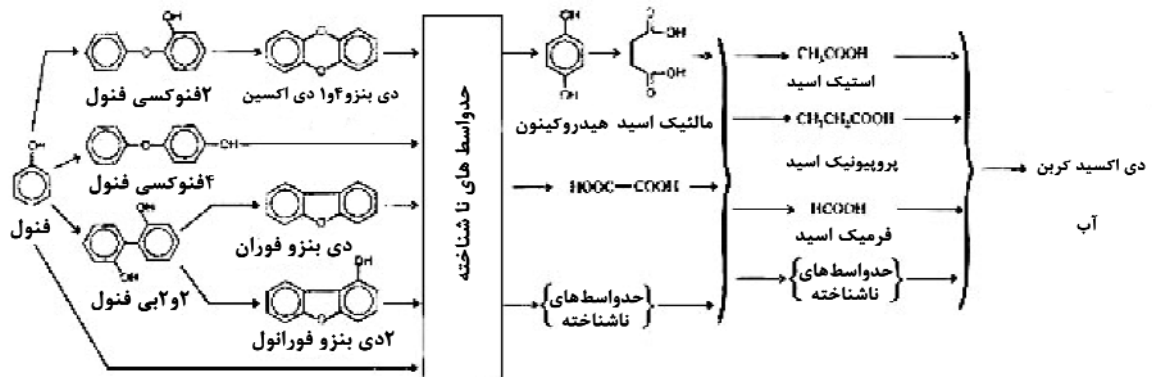
به طور کلی واکنش اکسایش در فرآیند SCWO از مکانیزم رادیکال آزاد
تبعیت می کند که بر اکسایش فاز گازی حاکم است. مکانیزم واکنش
رادیکال آزاد اغلب شامل یک دوره القا، ایجاد یک لایه رادیکالی و یک
دوره واکنش رادیکال آزاد سریع است. زمان القاء و غلظت رادیکال آزاد به
عامل اکسیدکننده، دما، کاتالیزور و واکنش دهنده وابسته است.

حلال نقش مهمی در سینتیک واکنش اکسایش و مکانیزم آن بازی
می کند. نتایج حاصل از مطالعات سینتیکی در محیط آب فوق بحرانی
نشان می دهد که چگالی آب در واکنش SCWO، یکی از نکات اصلی برای
تعیین مکانیزم واکنش می باشد. در چگالی های بالاتر آب فوق بحرانی
(دمای به نسبت پایین تر) واکنش اکسایش ممکن است از طریق یک
مکانیزم یونی اتفاق بیفتد.

برای اکسایش ترکیبات آروماتیک که منجر به واکنش باز شدن حلقه
می شود، مکانیزم های رادیکال آزاد (واکنش های هم جور) و یونی
(واکنش های ناهم جور) پیشنهاد شده اند. در واکنش های هم جور، ابتدا
رادیکال هیدروکسیل از واکنش آب تولید می شود:



اگر رادیکال های هیدروژن تولید شده، به منظور تولید رادیکال های
پراکسی توسط اکسیژن مصرف شوند، در این حالت غلظت رادیکال های



شکل ۷- مسیر واکنش پیشنهادی برای اکسایش فنول در محیط آب فوق بحرانی

شرایط پایا جریان خوراک، هنگام حرکت به طرف پایین در محفظه مابین دو لوله، پیش حرارت داده می شود، گرمکن ها خاموش می شوند. سیال خروجی از راکتور در مبادله کننده گرما سرد شده و سپس از دریچه تنظیم کننده فشار به منظور کاهش فشار به شرایط اتمسفری عبور می کند. این سیال در نهایت به جداکننده مایع-گاز جریان می یابد که فازهای گاز و مایع جدا شده، از طریق دریچه های تعبیه شده نمونه برداری می شوند. دما در جریان خوراک، هوا و خطوط سیال خروجی به کمک ترموکوپل اندازه گیری می شود. پساب واقعی به کار رفته در آزمایشات از شرکت Catalana Depolymer (سپانیا) بود که حاوی $TOC = 16000 \text{ mg/l}$ معادل با ۴ درصد وزنی اتیلن گلیکول است. سرعت جریانی برابر با $30-35 \text{ h/kg}$ در فشار عملیاتی حدود $23 \times 10^6 \text{ Pa}$ توسط پمپ پیستونی داخل راکتور اعمال می شود. سرعت جریان های هوا در محدوده $30-35 \text{ kg/h}$ به منظور مطالعه اثر مقدار اکسیژن به کار رفتند.

اثرات دما، فشار، مقدار اکسیدان و زمان اقامت روی کارایی فرآیند SCWO در واحد پایلوت مطالعه شدند. به منظور بررسی اثرات فشار، آزمایشات در دو محدوده فشار مختلف $25-27 \times 10^6 \text{ Pa}$ و $23-25 \times 10^6 \text{ Pa}$ انجام گرفتند. در همه آزمایشات، تخریب TOC بالای ۹۹/۹٪ به دست آمد. این نتایج تأیید کردند که اثر فشار روی بازده انتقال TOC تقریباً ناچیز است. در نتیجه فشار $23 \times 10^6 \text{ Pa}$ برای انجام آزمایشات انتخاب شد.

ویژگی اصلی این واحد پایلوت، عملیات اتوترمال است. به عبارت دیگر انرژی حاصل از اکسایش به منظور گرم کردن جریان خوراک از دمای اتاق به دمای واکنش مورد استفاده قرار می گیرد. اثر دما در محدوده $550-750^\circ\text{C}$ با به کارگیری مقدار استوکیومتریکی از هوا در محدوده $550-750^\circ\text{C}$ بررسی شد. تحت این شرایط سیال خروجی از راکتور در تمامی موارد در دمای بالای 300°C بود. شکل ۶ وابستگی انتقال TOC به دمای واکنش را نشان می دهد. میزان انتقال TOC برای دماهای بیشتر از 630°C تقریباً در حدود ۹۹/۹٪ ثابت بود. همچنین آزمایشات انجام گرفته با جریان خوراک $30-35 \text{ kg/h}$ و $TOC = 62000-55000 \text{ mg/l}$ (۱۷-۱۵٪ اتیلن

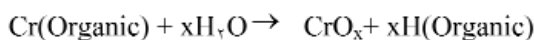
طور عمده متشکل از مواد خام واکنش نداده (به طور عمده اتیلن گلیکول) و محصولات ثانویه است. پساب کارخانجات PET، به طور معمول شامل مایعی با مقادیر میانگین $COD = 27000 \text{ mg/l}$ ، $BOD_5 = 19700 \text{ mg/l}$ و $TOC = 8400 \text{ mg/l}$ است. نسبت BOD_5/COD به طور آشکارا، قابلیت تجزیه بیولوژیکی پساب را نشان می دهد. بنابراین امکان تصفیه بیولوژیکی فراهم می شود، ولی به خاطر کمبود عناصر مغذی پر نیاز (عناصری مانند P, K, N) بخش قابل توجهی از پساب به آسانی قابل تجزیه بیولوژیکی نبوده و یک تصفیه بعدی ضروری به نظر می رسد. از این رو فرآیند SCWO به منظور دستیابی به تخریب تقریباً کامل آلاینده مورد بررسی قرار گرفته است. سیستم پایلوت SCWO به کار رفته در این بررسی در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه Valladolid اسپانیا طراحی و توسعه داده شد. واحد پایلوت یک واحد با جریان پیوسته و ظرفیت حداکثر تا 4 kg/h آب است که هوا را به عنوان اکسیدان به کار می برد. در این مطالعه شرایط عملیاتی شامل فشار 1625 Pa ، دمای $750-550^\circ\text{C}$ و زمان اقامت از ۴۰ ثانیه تا ۱۰۰ ثانیه بودند. اجزاء اصلی واحد از یک مخزن خوراک، پمپ فشار قوی، راکتور، سیستم سردکننده، تنظیم کننده فشار، جداکننده مایع-گاز و دریچه نمونه برداری تشکیل شده اند. راکتور از دو لوله هم مرکز تشکیل شده است. لوله داخلی از Inconel ۶۲۵ و لوله بیرونی از SS۳۱۶ ساخته شده است. واکنش اکسایش در داخل لوله داخلی اتفاق می افتد. در شکاف مابین لوله ها جریان خوراک متراکم شده (تحت فشار قرار گرفته) به طرف پایین حرکت کرده و محیط واکنش را سرد می کند، در حالی که خودش گرم می شود. در چنین روشی لوله داخلی هیچ فشاری را تحمل نمی کند و فشار وارده بر یک طرف برطرف دیگر نیز وارد می شود، در نتیجه ضخامت لوله داخلی می تواند کاهش داده شود. خطوط جریان خوراک و خطوط انتقال هوای فشرده در یک مخلوط کن ایستایی واقع شده در محفظه واکنش مخلوط می شوند. در طول دوره راه اندازی، دو گرمکن الکتریکی به منظور پیش گرمایش جریان خوراک و هوا به کار برده می شود. در ادامه فرآیند، به خاطر این که در

کمپلکس مابین یون فلزی و گونه آلی کاهش می‌یابد. بنابراین توسعه یک فرآیند که همزمان با بازیافت کروم، آلاینده‌های آلی نیز تصفیه شوند، یک هدف مطلوب است. در این کار پژوهشی هدف، بررسی بازیافت کروم و تخریب ترکیبات آلی از پساب کارخانجات LCD در اکسایش آب فوق بحرانی است. اکسایش آب فوق بحرانی به عنوان یک تکنولوژی امیدبخش برای تصفیه پساب‌های صنعتی شامل ترکیبات آلی سمی شناخته شده است. همچنین فلزات سنگین به طور همزمان می‌توانند از پساب مایع توسط کریستالیزاسیون هیدروترمال بازیافت شوند.

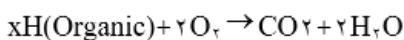
آزمایشات در یک سیستم راکتور SCWO با جریان پیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام شدند. سیستم از دو مجموعه موازی از تجهیزات تقریباً یکسان یکی برای انتقال خوراک و دیگری برای انتقال اکسیدان تشکیل شده است. تمامی قسمت‌های گرم سیستم در جعبه‌هایی با روکش سرامیکی عایق کاری شده و دما با به‌کارگیری ترموکوپل کنترل می‌شود. اکسیژن به کار رفته در این آزمایش‌ها به عنوان اکسیدان، به وسیله انحلال هیدروژن پراکسید با آب دیونیزه در تانک خوراک آماده شد. پساب و محلول حاوی اکسیدان به طور جداگانه به وسیله پمپ‌های فشار بالا به سیستم پمپ می‌شوند. محلول پساب به وسیله جاری کردن آن در لوله SS۳۱۶ با طول ۰/۵ متر و قطر بیرونی ۱/۸ اینچ پیش حرارت داده می‌شود. محلول‌ها در ورودی راکتور در یک تقاطع صلیبی از جنس SS۳۱۶ مخلوط شده و وارد راکتور می‌شوند که از لوله SS۳۱۶ در ابعادی به طول ۳۰۰mm و قطر بیرونی ۱۲/۷mm و قطر درونی ۹/۴mm ساخته شده است. سیال خروجی از راکتور بلافاصله سرد شده و در ادامه، جامدات به وسیله یک فیلتر فلزی خطی با منافذ ۰/۵mm، قبل از کاهش فشار سیال به فشار اتمسفری، فیلتر می‌شوند. خطوط محصولات پس از کاهش فشار به فاز مایع و گاز جدا می‌شود (شکل ۸). پساب LCD به کار رفته در این بررسی از پساب یک کارخانه LCD در کره فراهم شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که در غلظت اکسیدان صفر، واکنش هیدرولیز در راکتور اتفاق می‌افتد. به طوری که در این شرایط فقط ۱۷/۴٪ از ترکیبات آلی می‌توانند تخریب شوند در حالی که در همین شرایط میزان بازیابی کروم ۹۶٪ است. با توجه به نتایج مشخص شده غلظت اکسیدان بر روی بازیابی کروم اثری ندارد و میزان بازیابی از شرایط هیدرولیز تا شرایط اکسایش تغییر نمی‌کند.

با توجه به نتایج ذکر شده، واکنش‌های بازیافت کروم و تخریب ترکیبات آلی را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

Chromium Recovery :



Organic Decomposition:

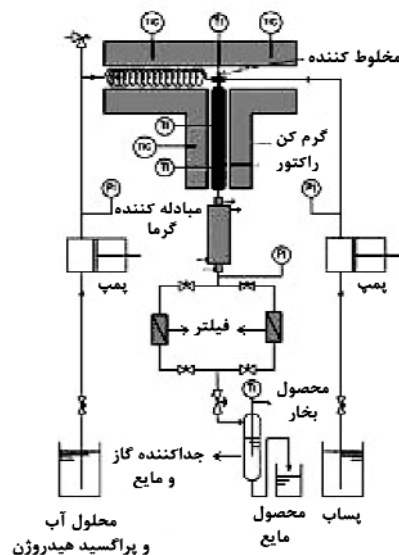


لازم به ذکر است که هیچ اکسیدانی برای بازیافت کروم مورد نیاز نبوده و فقط هیدرولیز برای بازیافت کروم ضروری است [۲۷].

گلیکول) و $3\text{kg}/\text{l} - 30$ هوا به زمان اقامت ۵۰ ثانیه منجر شد. با فرض این که فقط واکنش اکسایش در راکتور اتفاق می‌افتد، مقدار حداقل اکسیژن ضروری برای اکسایش کامل ماده آلی می‌تواند با توجه به COD خوراک محاسبه شود. با این وجود آزمایشات با سرعت جریان‌های مختلف هوا و دمای واکنش ثابت به منظور بررسی اثرات غلظت اکسیدان، انجام شدند. نتایج آزمایشات نشان دادند که مقدار استوکیومتری اکسیژن برای رسیدن به بالاترین کارایی، کافی است [۲۶].

۲) بازیافت همزمان کروم و تخریب ترکیبات آلی از پساب فرآیند ساخت LCD (مایه‌گر کریستال مایع) به وسیله اکسایش آب فوق بحرانی

سالانه چندین میلیون تن پساب از واحدهای ساخت LCD ایجاد می‌شود. این پساب حاوی فلزات سنگین، کروم و تنوع گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی است. تصفیه پساب‌هایی از این نوع به منظور تأمین قوانین زیست محیطی به این نکته وابسته خواهد بود که آیا کروم فرآیند تخریب گونه‌های آلی را تحت تأثیر قرار می‌دهد یا حضور گونه‌های آلی از فرآیند انتقال کروم جلوگیری می‌کند. روش‌های زیادی برای انتقال فلز از قبیل استخراج توسط حلال، جداسازی توسط غشا، مبادله یون، جذب سطحی، جذب بیولوژیکی، ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس و الکترولیز بستر سیال وجود دارد، اما محدودیت‌های عملی ناشی از حضور آلاینده‌های آلی در استفاده از بیشتر این روش‌ها وجود دارد. به طور مشابه روش‌های مختلفی برای تخریب آلاینده‌های آلی مانند تصفیه با لجن فعال شده، اکسایش شیمیایی، اکسایش بیولوژیکی، تخریب حرارتی، ازوناسیون و فتواکسیداسیون با نور UV وجود دارد. اما کارایی بیشتر این روش‌ها در حضور یون‌های فلزی سنگین به خاطر تشکیل



شکل ۸- دیاگرام سیستم راکتور با جریان پیوسته مورد استفاده در تصفیه پساب خروجی از واحدهای ساخت LCD

به کار رفته در راکتور یا تیتانیوم پایه ۲ و یا Hastelloy C-۲۷۶ بود. این لوله خطی یک روکش نگهدارنده بیرونی از جنس Hastelloy که در عایق فلزی پیچیده بود را در برداشت که این مجموعه کلا راکتور خطی قابل انتقال را شامل می شود (شکل ۹). این مجموعه خطی قابل انتقال در واقع در یک راکتور با قطر ۱۱/۲cm قرار داده می شود. به هنگام مشاهده تغییرات در راکتور، مجموعه خطی قابل انتقال، از پوسته فشار منتقل شده و یک مجموعه یدک به جای آن قرار داده می شود. در طول عملیات یک جریان نیتروژن از طریق فضای حلقوی کوچک مابین مجموعه خطی قابل انتقال و پوسته فشاری افزوده می شود.

این جریان و عایق فلزی اطراف مجموعه خطی قابل انتقال، به کاهش دمای دیوار پوسته فشاری تا حدود نصف دمای واکنش داخلی منجر می شود. در انتهای فرآیند، سیال سرد در انتهای راکتور به منظور کاهش دما و انحلال نمکها افزوده می شود.

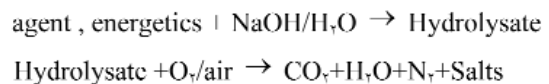


شکل ۹- مجموعه خطی قابل انتقال به کار رفته در GA SCWO

جریان خروجی از راکتور از مبادله کننده گرما (به منظور کاهش دما) و سپس یک ظرف جداکننده مایع / گاز عبور می کند. کنترل فشار سیستم اصلی بر روی جریان سیال خروجی به صورت گاز به وسیله عبور آن از دریچه تنظیم کننده فشار انجام می شود. برای انتقال جامدات نامحلول، جریان مایع از یک هیدروسایکلون عبور داده شده و در نهایت پس از کاهش فشار در تانک هایی ذخیره می شود. عملیات در دوره های تناوبی ۲۲ ساعته اجرا و سپس راکتور با آب سرد شسته می شود. سیستم GA SCWO با موفقیت، ۵۰۰ ساعت عملیاتی را به انجام رسانده و تخریب ترکیبات آلی در همه خوراک های آزمایش شده عالی بود به طوری که TOC سیال مایع خروجی و غلظت CO گازی کمتر از ۱۰ppm است. مطابق انتظار، عوامل جنگ افزار شیمیایی خوردگی شدیدی را ایجاد کردند. تیتانیوم در مقابل ترکیبات کلرینه شده محافظت کافی از خود نشان داد اما سرعت خوردگی Hastelloy در مقابل ترکیبات فسفردار بالا بود. استفاده از C-۲۷۶ Hastelloy در مقابل ترکیبات فسفردار، خوردگی قابل کنترلی را ایجاد کرد. در حالی که سرعت های خوردگی تمامی عوامل جنگ افزار شیمیایی می تواند در مقایسه با استانداردهای صنعتی بالا در نظر گرفته شود ولی استفاده از تیتانیوم و Hastelloy می تواند به خاطر دلایل زیر قابل قبول در نظر گرفته شود:

الف - عمر به نسبت کوتاهی برای واحد (حدود ۲ ساعت) در فرآیند تخریب عوامل جنگ افزار شیمیایی انباشته شده در Blue Grass Chemical Activity مورد نیاز است.

۳ طراحی سیستم های SCWO برای تخریب تسلیحات شیمیایی ارتش آمریکا فرآیند SCWO را به منظور تخریب تسلیحات شیمیایی انباشته شده در Blue Grass chemical Activity در Richmond در نظر گرفته است. انتخاب فرآیند SCWO به عنوان تکنولوژی جایگزین برای فرآیند سوزاندن مبتنی بر انجام یک بررسی، تست و ارزیابی کامل اجرا شده به وسیله ارتش بود. ایالات متحده آمریکا در حال حاضر عضو معاهده بین المللی الزام آور برای تخریب ذخیره های تسلیحات شیمیایی است. ذخایر تسلیحات شیمیایی آمریکا در اصل شامل تقریباً ۳۴۲۰۰۰۰ مهمات است که شامل بیش از ۳۱۰۰۰ تن جنگ افزار شیمیایی است و در ۹ محل ذخیره شده است. به خاطر نگرانی های موجود در ارتباط با جابه جایی این مهمات کهنه، ارتش تصمیم گرفت تأسیسات تخریب جنگ افزارهای شیمیایی را در هر یک از این ۹ محل دایر کند. تخریب عوامل شیمیایی و ترکیبات انرژی زا طی یک فرآیند دو مرحله ای، همان طور که در زیر نشان داده شده، صورت می گیرد:



عوامل شیمیایی و ترکیبات انرژی زا، ابتدا جداگانه با آب گرم یا قلیای گرم به منظور حذف خطر انفجار و اثرات مخرب، هیدرولیز شده و سپس به همراه اکسیدان به سیستم SCWO به منظور تخریب کامل ترکیبات آلی سمی باقی مانده فرستاده می شوند.

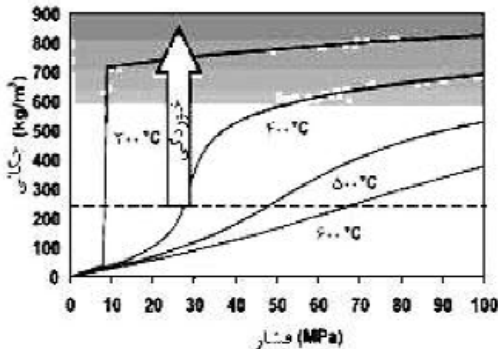
عوامل جنگ افزار شیمیایی و ترکیبات انرژی زا حاوی هترواتم هایی مانند P, S, F, Cl هستند که نگرانی مخصوصی در مورد خوردگی ایجاد می کنند. محصولات نمک تولید شده در طول فرآیند SCWO و همچنین قلیای اضافی باقی مانده از مرحله هیدرولیز مشکل انباشتگی جرم در راکتور و مسدود شدن آن را به دنبال خواهد داشت.

Foster Wheeler Development و GA روش های مختلفی را برای حل این دو مشکل طراحی کرده اند. GA یک راکتور خطی قابل انتقال را برای کنترل خوردگی به کار برد و به منظور کنترل انتقال نمک از راکتور، از افزاینده های اختصاصی و شست و شوی تناوبی استفاده کرد. افزاینده ها به منظور تغییر خصوصیات فیزیکی خوراک، به طوری که مخلوط نمک حاصل در راکتور تحت شرایط عملیاتی به راحتی جابه جا شود، افزوده شدند. راکتور با دیوارهای نفوذپذیر و تراوش کننده توسط Foster Wheeler Development به منظور کنترل خوردگی و حمل و نقل نمک طراحی شد. در این طراحی، تراوش آب از یک دیواره متخلخل در راکتور یک لایه محافظ در نزدیکی سطح دیواره در برابر نمکها و گونه های مهاجم ایجاد می کند. سیستم GA SCWO به کار رفته برای آزمایشات، یک سیستم در مقیاس پایلوت بود. همان طور که قبلاً ذکر شد، ویژگی کلیدی این سیستم برای کنترل خوردگی، راکتور خطی قابل انتقال بود. قطر داخلی راکتور ۷/۶ یا ۸/۳ سانتی متر و طول آن ۱/۶ متر بود. مواد

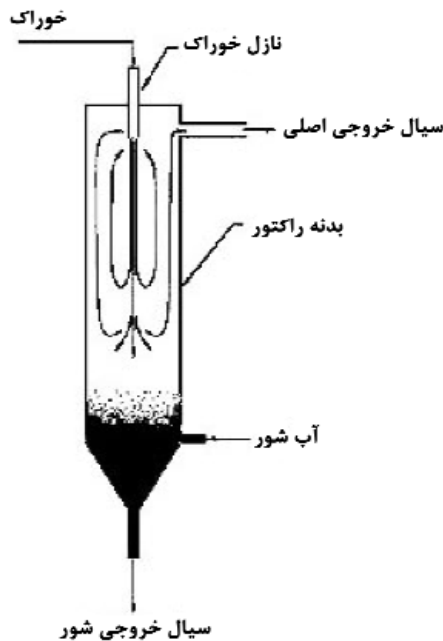
افزایش چگالی آب فوق بحرانی منجر به افزایش تعداد پیوندهای هیدروژنی و در نتیجه افزایش خصلت قطبی آن می‌شود. در نتیجه آب با چگالی بالا به یک حلال قوی برای نمک‌ها (اکسیدهای محافظ) تبدیل می‌شود. شکل ۱۰ خوردگی کلی را در رژیم‌های دما- فشار برای آلیاژهای نیکل نشان می‌دهد [۱۵].

۲- جرم بستن و در نتیجه مسدود شدن و بند آمدن راکتور که از ته نشینی نمک‌ها در دماهای فوق بحرانی و چگالی‌های پایین ایجاد می‌شود. باید خاطر نشان کرد که اکثر خطوط پساب، غلظت‌های بالایی از نمک را دارند. در واقع زمانی که یک محلول حاوی نمک در شرایط زیر بحرانی به سرعت تا دمای فوق بحرانی حرارت داده می‌شود، شوک رسوبی منجر به ته نشینی نمک‌ها می‌شود. نمک‌های ته‌نشین شده، بند آمدن و مسدود شدن راکتور را حتی در سرعت‌هایی با جریان بالا سبب می‌شوند.

شرایط عملیاتی برای سیستم‌های تجاری ($550-600^{\circ}\text{C}$ و 20 bar)



شکل ۱۰- میزان خوردگی در رژیم‌های دما و فشار



شکل ۱۱- راکتور جریان برگشتی با حوضچه نمک

ب- مجموعه خطی قابل انتقال، با در نظر گرفتن این واقعیت که خورده می‌شود، به منظور انتقال و جابه‌جایی آسان طراحی شده بود که این واقعیت نیز در طول آزمایشات تأیید شد.

ج- هزینه به نسبت پایین لوله تیتانیوم به کار رفته در راکتور و در دسترس بودن آسان آن.

در طراحی مقیاس کامل، چندین راکتور SCWO وجود خواهد داشت به طوری که فرآیند اکسایش ممکن است به طور پیوسته اتفاق بیفتد.

استفاده از افزایشنده‌های انتقال نمک و دوره شست‌وشوی ۲۲ ساعته در فراهم آوردن انتقال نمک و کنترل راکتور مؤثر بودند. راکتور SCWO طراحی شده توسط Foster wheeler یک استوانه با جریان مستقیم عمودی به طرف پایین است. راکتور از یک پوسته بیرونی مقاوم در برابر فشار از جنس Inconel ۶۲۵ و یک دیوار تراوش‌کننده درونی از جنس Inconel ۶۰۰ تشکیل شده است. راکتور به دو قسمت بالا و پایین به ترتیب با طول‌های $121/9\text{ cm}$ و $40/6\text{ cm}$ تقسیم می‌شود که توسط یک کلاهک به همدیگر متصل شده‌اند. قطر درونی راکتور به طور تقریبی $15/2\text{ cm}$ بود. واکنش اکسایش طوری طراحی شد تا به منطقه مرکزی راکتور محدود شود. به خاطر اثر خنک‌کنندگی آب تراوش‌کننده روی دیوارهای راکتور، هسته راکتور می‌تواند در دماهای بالا (برای مثال $1038-818^{\circ}\text{C}$) عمل کند. اثر مثبت دیوار تراوش پذیر بر روی کنترل خوردگی و انتقال نمک به طور آشکارا در طول آزمایش مشاهده شد. انباشتگی جرم با هیچ یک از خوراک‌های ورودی اتفاق نیفتاد. بر اساس نتایج حاصل، ارتش آمریکا به طور رسمی Hydrolysis/SCWO را در فوریه ۲۰۰۳ به عنوان تکنولوژی برتر برای تخریب انبار تسلیحات شیمیایی در انبار Blue Green به کار برد. البته این تصمیم، یک نوع خاص از طراحی SCWO را مشخص نکرد برای این‌که هر دوی آن‌ها به وضوح نشان دادند که این کاربرد می‌تواند عملی باشد [۲۸].

مشکلات اجرایی فرآیند SCWO

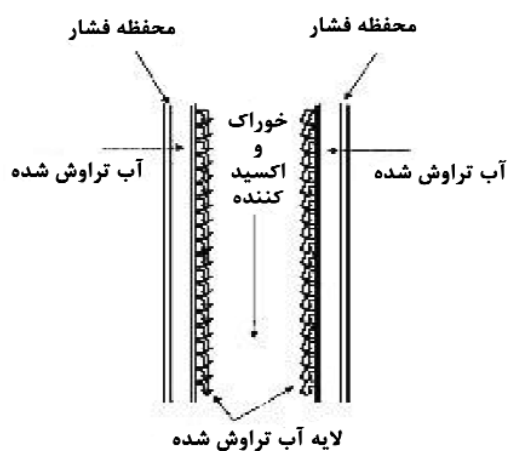
واقعیتی که باعث شده SCWO تا به حال به عنوان یک فناوری تصفیه پساب، اجرا نشود می‌تواند در دو دلیل عنوان شود:

۱- خوردگی شدید راکتور به کار رفته توسط اسیدهایی که در طول تصفیه ترکیبات آلی حاوی هالوژن، گوگرد و فسفر تشکیل می‌شوند. میزان خوردگی در دماهای فوق بحرانی که چگالی محلول پایین بوده و اسید و باز تفکیک نمی‌شوند و در نتیجه محلول خنثی است، به شدت پایین است. افزایش چگالی محلول، تفکیک‌گونه‌های حمله‌کننده (اسیدها و بازها) را افزایش داده و منجر به افزایش غلظت یون‌های OH^- و H^+ می‌شود. از آن جایی که محلول‌های بازی یا اسیدی، انحلال اکسیدهای محافظ را آسان می‌کنند، خوردگی با افزایش چگالی محلول تسریع می‌شود. کنار این اثر غیرمستقیم، حلالیت اکسیدها و بنابراین خوردگی به طور مستقیم به وسیله چگالی محلول تحت تاثیر قرار داده می‌شود. به طوری که

وسیله حل کردن مجدد نمک‌ها (اگر دمای آب تراوش کننده زیر دمای بحرانی آب است)، است. همچنین جریان پیوسته آب تمیز از طریق دیوار متخلخل از رسیدن گونه‌های خوردنده به سطح فلز جلوگیری می‌کند [۳۱ و ۳۲].

۲-۳- افزایشنده‌ها:

افزاینده‌ها موادی هستند که به منظور کنترل مسدود شدن راکتور توسط نمک، با خوراک ورودی به راکتور تزریق می‌شوند. افزایشنده‌ها به طور کلی سارویه^۳ بستن راکتور را به یکی از دوروش زیر کنترل می‌کنند. در روش اول افزایشنده‌ها، سطحی را فراهم می‌آورند که هسته سازی می‌تواند بر روی آن اتفاق بیفتد. در روش دوم خصوصیات شیمیایی مخلوط جامد را تغییر می‌دهند.



شکل ۱۲- راکتور با دیوار تراوش کننده

یک مثال از روش اول به وسیله Whiting و [۳ Mehta] توصیف می‌شود که در این مثال ذرات جامد غیر چسبنده به جریان خوراک تزریق می‌شوند. ذرات جامد تزریق شده یا مثل شن، سیلیکا، سرامیک بی اثر هستند و یا مانند زئولیت، اکسیدهای فلزی و فلزات نجیب کاتالیزور واکنش اکسایش می‌باشند. هدف این ذرات علاوه بر کاتالیز واکنش اکسایش، فراهم کردن یک سطح با مساحت بزرگ و متحرک (برای مثال ۱۰۰۰ بار بزرگتر از دیوارهای راکتور) است. به طوری که نمک‌ها تمایل خواهند داشت تا به ذرات، بیشتر از دیوارهای راکتور یا اجزای دیگر بچسبند. نمک‌های چسبیده شده سپس همراه با ذرات و سیال فرآیند به بیرون از راکتور منتقل می‌شوند. ذرات همچنین ضمن سایش دیوار راکتور، هر نمکی را که ممکن است به دیوارهای راکتور برسد، به بیرون منتقل می‌کنند. ذرات می‌توانند با جریان خوراک در یک روش هم جهت تزریق شوند و یا می‌توانند به طور جداگانه در جهت‌های مخالف با جریان خوراک به راکتور تزریق شوند. در یک مثال پیشنهاد شده از روش آخر، ذرات از بالای راکتور در وضعیت عمودی تزریق می‌شوند در حالی که

اغلب به زمان اقامت یک دقیقه یا کمتر برای تخریب کامل مواد آلی منتهی می‌شود. اما سروکار داشتن با نمک‌های نامحلول می‌تواند به عنوان یک مشکل برای بیشتر کاربردهای فرآیند SCWO ظاهر شود [۲۹ و ۳۰]. در ادامه به سه مورد از شیوه‌های طراحی شده تجاری که اکثراً در ده سال گذشته برای ته نشینی نمک و کنترل جامدات، توسعه یافته‌اند، اشاره می‌شود:

۱-۲- جریان برگشتی، مخزن راکتور با حوضچه آب نمک^۱: راکتور با جریان برگشتی (شکل ۱۱) ابتدا به وسیله کمپانی MODAR توسعه داده شد. این راکتور شامل یک ظرف مقاوم در برابر فشار است که به صورت عمودی قرار گرفته و دارای دو منطقه حرارتی مجزا و مشخص است. بخش بالایی راکتور در یک دمای فوق بحرانی (برای مثال حدود ۶۰۰°C) نگه داشته می‌شود و در این منطقه گونه آلی اکسید می‌شود. بخش پایینی راکتور در دمای زیر بحرانی نگه داشته می‌شود (برای مثال حدود ۳۰۰°C). منطقه واکنش فوق بحرانی ظرف به صورت یک راکتور هم‌زننده پیوسته (CSTR) با هم زندگی فراهم شده به وسیله خوراک ورودی است، که از طریق دهانه افشانک ادامه یافته در ظرف، عمل می‌کند. نمک‌های ته‌نشین شده در منطقه فوق بحرانی به وسیله نیروی جاذبه زمین، لختی و اینرسی و نیروهای همرفتی به ته ظرف هدایت شده و در منطقه زیر بحرانی دوباره حل می‌شوند و تشکیل یک آب نمک با چگالی بالا را می‌دهد. جریان سیال خروجی حاصل از فرآیند اصلی از قسمت بالای ظرف بیرون کشیده می‌شود (از این رو جریان برگشتی نامیده می‌شود) و یک الگوی جریان برگشتی در منطقه فوق بحرانی ایجاد می‌شود. در این روش اکثر نمک‌ها به طور مؤثر از جریان فرآیند بدون جلوگیری و کند کردن واکنش اکسایش و یا هر فرآیند دیگر (برای مثال سرد کردن یا افت فشار) به طرف پایین منتقل می‌شوند [۳۰].

۲-۲- راکتور با دیوار تراوش کننده^۲: در این راکتورها یک جریان آب عاری از حل شونده‌ها از دیواره متخلخل راکتور عبور کرده و ذرات نمک و گونه‌های خوردنده را از دیوار راکتور دور نگه می‌دارد. مشهورترین مثال از این نوع راکتور، راکتور توسعه یافته به وسیله Foster wheeler Development Crop در همکاری با Sandia National Laboratories و Aerojet-General Crop است.

در این راکتورها آب با عبور از منافذ، به صورت آستری در سطح داخلی راکتور وجود دارد و یک لایه نازک و محافظ روی سطح فلزی تشکیل می‌دهد (شکل ۱۲). دمای آب تراوش کننده می‌تواند زیر دمای بحرانی یا فوق بحرانی باشد، اما معمولاً کمتر از دمای حاصل شده در مرکز راکتور، که عمل اکسایش روی می‌دهد، است. به طور اساسی لایه پیوسته‌ای از آب، مانع از رسوب کردن تمامی نمک‌های ته نشین شده، روی سطح راکتور می‌شود که دلیل آن آهسته حمل کردن ذرات نمک جامد در جریان و یا به

3-Scale

1-Reverse flow, tank reactor with brine pool
2-Transpiring wall reactor

جریان فرآیند از ته راکتور وارد می‌شود.

Mc Brayer و همکارانش [۳۴] یک مثال از افزایش‌دهنده‌های نوع دوم را فراهم کرده‌اند. در این مورد جامد افزوده شده، نمک است. شاید در ابتدا به نظر برسد که در این روش نمک بیشتری به سیستمی که نمک‌ها در آن ایجاد مشکل می‌کنند، افزوده می‌شود. با این وجود، هدف از افزایش نمک، انتخاب نوع و مقدار نمک افزوده شده است. به طوری که زمانی که نمک افزوده شده با نمک‌های موجود یا ایجاد شده در واکنش مخلوط می‌شود، یک اتکتیک با نقطه ذوب کمتر از دمای عملیاتی در فشار سیستم حاصل می‌شود. ترکیب نمک گداخته حاصل به آسانی از طریق راکتور به ویژه در راکتورهای عمودی (به خاطر نیروی وزن) جریان خواهد یافت. انتخاب نوع نمک افزوده شده به طبیعت خوراک وابسته است. برای مثال زمانی که خوراک حاوی گوگرد است، McBrayer و همکارانش NaNO_3 یا KNO_3 را به عنوان انتخاب ممکن برای نمک افزوده شده بیان کرده‌اند.

ملاحظات اقتصادی فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی

چندین برآورد مالی به منظور ارزیابی این موضوع که آیا فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی یک فناوری سود آور است، صورت گرفته است [۳۵ و ۳۶]. به دلیل عدم وجود واحدهای فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی در مقیاس صنعتی، برآوردهای اولیه عاری از دقت بوده و تفاوت‌های فاحشی بین آن‌ها وجود دارد. البته تمامی مقادیر ارزیابی شده برای هزینه‌های کلی تخریب یک تن پساب آلی مرطوب با محتوای ۱۰ درصد وزنی از ترکیبات آلی، زیر ۳۰۰ دلار آمریکا هستند. اکثر هزینه‌ها مربوط به هزینه‌های سرمایه‌گذاری خود واحد، کارکنان و اکسیدان مصرفی (اکسیژن) است. هزینه‌های مربوط به اکسیژن مصرفی، به عنوان یکی از هزینه‌های اصلی در نظر گرفته می‌شود. با وجود این که برخی مطالعات در واحد پیلوت با دویست درصد یا بیشتر از مقدار استوکیومتری اکسیژن مورد نیاز صورت گرفته، ولی مطالعات دیگر نشان داده‌اند که حتی پنج درصد اکسیژن اضافی برای اکسایش کامل ترکیبات آلی کافی است. بنابراین مصرف اکسیژن اضافی در مقادیر بالا، برای یک کاربرد صنعتی معقول نیست [۳۷]. هزینه‌های اجرایی نیز به مقیاس واحد صنعتی و محل راه‌اندازی آن بستگی دارد [۱۵].

اکسایش کاتالیزی در محیط آب فوق بحرانی

تمایل برای کاهش دادن دشواری و طاققت فرسای و سختی شرایط فرآیند SCWO و همچنین بهبود اقتصادی فرآیند، پژوهش‌های اخیر زیادی را به منظور یافتن روش‌هایی برای افزایش سرعت واکنش تشویق و ترغیب کرده است. یکی از این روش‌ها استفاده از کاتالیزورهای اکسایشی ناهمگن است. در این بخش ما به بررسی استفاده از کاتالیزورهای اکسایشی ناهمگن در محیط آب فوق بحرانی می‌پردازیم. یک هدف مهم

از مطالعات اکسایش کاتالیزی آب فوق بحرانی، تشخیص کاتالیزورهای پایدار و فعال در محیط آب فوق بحرانی است. کاتالیزورهای اکسایش ناهمگن معمولاً از اکسیدهای فلزی یا فلزات پاشیده شده روی پایه‌های اکسید فلزی ساخته می‌شوند.

برای اکسایش در فاز گازی، غیرفعال سازی کاتالیزور به طور عمده از کک‌سازی، مسموم شدن و تغییر شکل حالت جامد کاتالیزور ناشی می‌شود. کک‌سازی نتیجه تشکیل کربن روی سایت‌های فعال کاتالیزور است. جذب سطحی شیمیایی یا فیزیکی ناخالصی‌ها روی سایت‌های فعال کاتالیزور منجر به مسموم شدن آن می‌شود. تغییر شکل حالت جامد شامل انتقال فاز (برای مثال $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$ به $\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$)، تشکیل محلول جامد (برای مثال اسپینل از $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)، کلوخه شدن فلزات پوشش داده شده بر روی یک پایه و مهاجرت سایت‌های فعال است.

در مقایسه با اکسایش فاز گازی، واکنش‌های اکسایش کاتالیزی در سیال فوق بحرانی اغلب کک خیلی کمتری روی سطح کاتالیزور تشکیل می‌دهند. اگر ماده اولیه کک روی سطح کاتالیزور تشکیل شود، به خاطر امتزاج پذیری بالای ترکیبات آلی با آب فوق بحرانی، می‌تواند توسط آب فوق بحرانی از سطح کاتالیزور جدا شود. بر اساس مطالعات آزمایشگاهی به نظر می‌رسد که در پدیده غیر فعال سازی کاتالیزورها در محیط آب فوق بحرانی به طور عمده تغییر شکل‌های حالت جامد مسوول باشند. در این مطالعات، به منظور اجتناب از مسمومیت کاتالیزور توسط ناپاکی‌های ناخواسته، واکنش دهنده‌ها و اکسیدان با خلوص بالا به کار برده شدند.

محیط اکسایش آب فوق بحرانی، سبب تغییر شکل حالت جامد تعداد زیادی از کاتالیزورهای متداول می‌شود. از این رو داشتن فهم درستی از ارتباط پایداری کاتالیزور با خصوصیات فیزیکوشیمیایی از قبیل نقطه ذوب، رفتار فازی و پایداری هیدروترمال ضروری به نظر می‌رسد. نقطه ذوب یک اکسید فلزی زمانی که به عنوان یک جزء فعال، پشتیبانی‌کننده، حامی یا اصلاح‌کننده ساختاری در کاتالیزور به کار می‌رود، باید به حد کافی بالا باشد تا از مهاجرت و کلوخه شدن اجزاء جلوگیری کند. کلوخه سازی ممکن است زمانی که دمای فرآیند به نقطه ذوب اکسید فلزی می‌رسد اتفاق بیفتد. دی‌گرام فاز دوتایی اکسید فلز - آب می‌تواند به عنوان ملاک و معیار مقدماتی برای انتخاب یک کاتالیزور مورد استفاده قرار گیرد. فلز باید در فاز اکسیدی مطلوبش در حالی که به محیط‌های SCWO اعمال شده، نگه داشته شود. اگر اکسید فلزی با آب واکنش داده و تشکیل هیدرات فلزی دهد، غیرفعال سازی کاتالیزور و آلودگی سیال بیرونی اجتناب‌ناپذیر است.

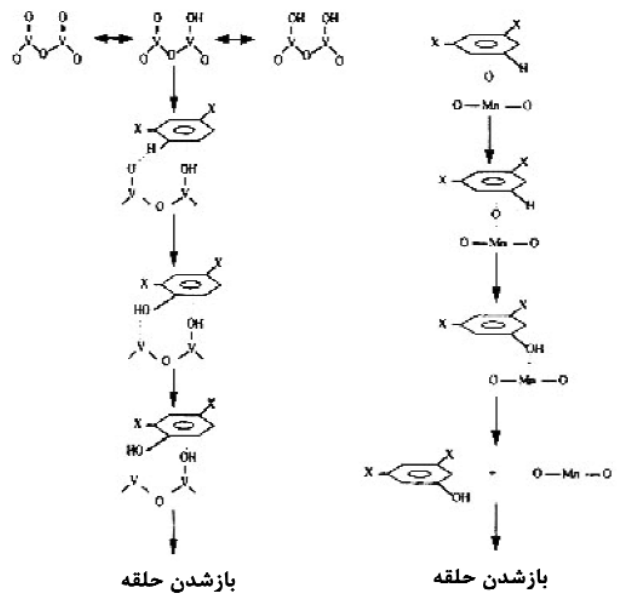
یک اکسید فلزی ممکن است فاز کریستالی فعالش را حفظ کرده و در همان فاز باقی بماند. اما کریستال ممکن است تحت محیط‌های هیدروترمال زبر شده یا رشد کند. رشد کریستالی در محیط SCWO به طور معمول به فقدان مساحت سطح و کاهش فعالیت منجر می‌شود که یک ملاک و معیار مهم برای انتخاب کاتالیزورها در فرآیندهای SCWO

نتیجه گیری

با مروری بر نتایج پژوهشی انتشار یافته در زمینه تصفیه پساب‌های صنعتی با استفاده از فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی، کارایی این فرآیند به خوبی آشکار می‌گردد. فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی مبتنی بر خصوصیات ترمودینامیکی (ارتباطات P-V-T آب و رفتار فازی آن) خصوصیات محلول (ثابت دی الکتریک، رسانایی الکتریکی، ...) و خصوصیات انتقال (ویسکوزیته، چگالی، ...) است. همه این خصوصیات به طرز چشمگیری در نزدیکی نقطه بحرانی آب تغییر می‌کنند. امتزاج پذیری کامل ترکیبات آلی و اکسیژن با آب فوق بحرانی مهم‌ترین مزیت این تکنولوژی است. از مزایای دیگر فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی عدم تشکیل محصولات فرعی ناخواسته تولید شده در فرآیندهایی مانند سوزاندن است. پارامترهای فرآیند اکسایش آب فوق بحرانی، دمای واکنش از محدوده ۷۰-۵۰۰°C و فشار ۲۴-۵۰ MPa است. زمان واکنش که در آن یک تبدیل کامل مشاهده می‌شود به ندرت از چند دقیقه تجاوز می‌کند. انتظار می‌رود در آینده‌ای نه چندان دور، با توجه به اهمیت حفظ محیط زیست از دیدگاه جهانی، توسعه این فناوری در تصفیه پساب‌های صنعتی صورت پذیرد.

مراجع

- [1]- P. Kritzer, Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review, J. Supercrit. Fluids, 29 (2004) 1.
- [2]- R. C. Crittendon, E. Parsons, Transformation of cyclohexane derivatives in supercritical water, Organometallics, 13 (1994) 2587.
- [3]- T. Adschiri, R. Shibata, T. Sato, M. Watanabe, K. Arai, atalytic hydrodesulfurization of dibenzothiophene through partial oxidation and a water-gas shift reaction in supercritical water, Ind. Eng. Chem. Res., 37 (1998) 2634.
- [4]- K. Chandler, F. Deng, A. K. Dillow, C. L. Liotta, C. A. Eckert, Alkylation reactions in near-critical water in the absence of acid catalysis, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 5175.
- [5]- B. Kuhlmann, E. M. Arnett, M. Siskin, Classical organic reactions in pure supercritical water, J. Org. Chem. 59 (1994) 3098.
- [6]- J. An, L. Bagnell, T. Cablewski, C. R. Strauss, R. W. Trainor, Application of high-temperature aqueous media for synthetic organic reactions, J. Org. Chem. 62 (1997) 2505.
- [7]- B. Kuhlmann, E. M. Arnett, M. Siskin, H-D exchange in pinacolone by deuterium oxide at high temperature and pressure, J. Org. Chem. 59 (1994) 5377.
- [8]- X. Xu, M. J. Antal, Mechanism and temperature-dependent kinetics of the dehydration of tert-butyl alcohol in hot compressed liquid water, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 23.



شکل ۱۳- مسیره‌های اکسایش ترکیبات آروماتیک بر روی کاتالیزورهای MnO_2 و V_2O_5 در محیط آب فوق بحرانی

است. اکسیدهای فلزی به کار گرفته شده به عنوان کاتالیزور در محیط SCWO باید نقاط ذوب محدوده میانگین تا محدوده بالا، حالت‌های اکسایش بالا و پایداری هیدروترمال از خود نشان دهند. در فرآیند اکسایش کاتالیزی آب فوق بحرانی، اکسیژن ممکن است به صورت یک گونه جذب شده روی سطح کاتالیزور و یا به صورت اکسیژن حاضر در شبکه بلوری اکسیدهای فلزی در واکنش شرکت کند. اکسیژن جذب سطحی شده ممکن است در اکسیدهای کروم، منگنز، آهن، کبالت، نیکل و مس ظاهر شده و اکسیژن شبکه ممکن است از اکسید وانادیم حاصل شود. بنابراین حضور کاتالیزور در محیط آب فوق بحرانی با ایجاد یک محیط یونی مکانیزم واکنش‌های ناهم جور را تقویت می‌کند. برای مثال، اکسیژن شبکه در V_2O_5 خیلی متحرک بوده و ترکیبات آروماتیک جذب شده روی کاتالیزور ممکن است در گرفتن هیدروژن، تشکیل گونه OH سطحی، الحاق گونه‌های OH رادیکالی به مولکول آروماتیک و در نهایت باز شدن حلقه، درگیر باشند که در نتیجه الکل‌ها و اسیدها با وزن مولکولی پایین و CO_2 تولید می‌شوند. الکل‌ها و اسیدهای تولیدی می‌توانند به طور پیوسته روی سایت‌های فعال جذب شوند تا این که CO_2 تشکیل شود. در مقابل MnO_2 کاتالیزوری است که اکسیژن جذب شده روی سطح کاتالیزور در واکنش شرکت و اکسیژن شبکه که کم‌تر حرکت است، صحیح و سالم باقی می‌ماند. پایداری MnO_2 به خاطر مقاومت آن در برابر حمله توسط آب، اکسیژن و یون‌های کلر، حفظ می‌شود. در این مورد سطح کاتالیزور باید قبل از این که واکنش‌های بیشتری بتواند پیشرفت کنند، بازسازی شود (حد واسطه‌ها و اجذب و اکسیژن دوباره جذب شود). بنابراین اکسایش کاتالیزی روی MnO_2 چندین فرآیند جذب سطحی و دفع سطحی را قبل از تشکیل محصولات اکسایش کامل، در بر خواهد گرفت (شکل ۱۳) [۲۴].

- [9]- J. Diminnie, S. Metts, E. Parsons, In situ generation and heck coupling of alkenes in supercritical water, *Organometallics*, 14 (1995) 4023.
- [10]- J. Yu, P. E. Savage, Decomposition of formic acid under hydrothermal condition, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2.
- [11]- B. R. Foy, K. Waldthausen, M. A. Sedillo, S. J. Buelow, Hydrothermal processing of chlorinated hydrocarbons in titanium reactor, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2790.
- [12]- S. D. Iyer, M. T. Klein, Effect of presence on the rate of butyronitrile hydrolysis in high-temperature water, *J. Supercrit. Fluids* 10 (1997) 191.
- [13]- P. E. Savage, Organic chemical reaction in supercritical water, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 603.
- [14]- R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, Supercritical water a medium for chemistry, *Chem. Eng. News* 69 (1991) 26.
- [15]- P. Kritzer, E. Dinjus, An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) existing problems, possible solutions and new reactor concepts, *Chemical Engineering Journal*, 86 (2001) 207.
- [16]- M. Hodes, P. A. Marrone, G. T. Hong, K. A. Smith, J.W. Tester, Salt precipitation and scale controle in supercritical water oxidation- part A: fundamentals and research, *J. Supercrit. Fluids*, 29 (2004) 265.
- [17]- I. V. Perez, S. Rogak, R. Branion, Supercritical water oxidation of phenol and 2,4-dinitrophenol, *J. Supercrit. Fluids*, 30 (2004) 71.
- [18]- Y. Matsumura, T. Nunoura, T. Urase, K. Yamamoto, supercritical water oxidation of high concentration of phenol, *J. Hazard. Mater.* 37 (2000) 245.
- [19]- H. -C. Lee, J. -H. In, K. -Y. Hwang, C. H. Lee, Decomposition of ethylene diamine tetraacetic acid by supercritical water oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3223.
- [20]- X. -H. Qi, Y. -Y. Zhuang, Y. -C. Yuan, W. -X. Gu, Decomposition of aniline in supercritical water, *J. Hazard. Mater.* 90 (2002) 51.
- [21]- S. Bianchetta, L. Li, E. F. Gloyna, Supercritical water oxidation of methylphosphonic acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2902.
- [22]- A. Shanableh, E. F. Gloyna, Supercritical water oxidation wastewater and sludge, *Water Sci. Technol.* 23 (1991) 389.
- [23]- M. Goto, T. Nada, S. Kawajiri, A. Kodama, T. Hirose, Decomposition of municipal sludge by supercritical water oxidation, *J. Chem. Eng. Jpn.* 30 (1997) 813.
- [24]- Z. Y. Ding, M. A. Frisch, L. Li, E. F. Gloyna, Catalytic oxidation in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 3257.
- [25]- M. Krajnc, J. Levec, On the kinetics of phenol oxidation in supercritical water, *AIChE J.* 42 (1996) 1977.
- [26]- M. J. Cocero, E. Alonso, R. Torio, D. Vallelado, T. Sanz, F. Fdz-Polanco, Supercritical water Oxidation for Poly(ethylene terephthalate) (PET) industry Effluent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 4652.
- [27]- B. Veriansyah, J. Kim, Y. Lee, Simultaneous recovery of chromium and destruction of organics from LCD manufacturing process wastewater by supercritical water oxidation, *Journal of Cleaner Production*, 15 (2007) 972.
- [28]- P. A. Marrone, S. D. Cantwell, D. W. Dalton, SCWO system design for waste treatment: application to chemical weapons destruction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9030.
- [29]- P. A. Marrone, M. Hodes, K. A. Smith, J.W. Tester, Salt precipitation and scale controle in supercritical water oxidation- part B: commercial/ full-scale applications, *J. of Supercritical Fluids*, 29 (2004) 289.
- [30]- G. T. Hong, W. R. Killilea, T. B. Thomason, Method for solids separation in a wet oxidation type process, U. S. Patent, Patent No. 4822497 (1989)
- [31]- M. D. Bermejo, F. Fdez-Polanco, M. J. Cocero, Experimental study of the operational parameters of a transpiring wall reactor for supercritical water oxidation, *J. Supercrit. Fluids*, 39 (2006) 70.
- [32]- E. L. Daman, Process and apparatus for supercritical water oxidation, U. S. Patent, Patent No. 5571423 (1996).
- [33]- P. Whiting, A. H. Mehta, Supercritical water oxidation of organics using a mobile surface, U. S. Patent, Patent No. 5543057 (1996)
- [34]- R. N. McBrayer, J. G. Swan, J. S. Barber, Method and apparatus for reacting oxidizable matter with a salts, U. S. Patent, Patent No. 5755974 (1998)
- [35]- H. Schmider, J. Abeln, Supercritical water oxidation: state of the art, *Chem. Eng. Technol.* 22 (1999) 903.
- [36]- S. N. V. K. Aki, M. A. Abraham, An economical evaluation of catalytic supercritical waste treatment technologies, *Environ. Prog.* 17 (1998) 246.
- [37]- V. Casal, H. Schmidt, SUWOX-a facility for the destruction of chlorinated hydrocarbons, *J. Supercrit. Fluids* 13 (1998) 269.