

بررسی روش‌های تصفیه کاستیک مستعمل در صنایع نفت / گاز و پتروشیمی

زیا محمدی‌زاده^۱، امیر فرشی^{۲*}، سید جاوید روئیایی^۲، نعیمه جدیری^۲

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

۳- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۵/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۴/۰۴

پیام‌نگار: farshi@irpi.ir

چکیده

کاستیک مستعمل یکی از دورریزهای مایع صنایع نفت/گاز و پتروشیمی است که به دلیل محتوای سرشار از آلانده‌ها، قلیائیت ($pH > 12$)، شوری زیاد (سدیم ۵ تا ۱۲ درصد وزنی) و غلظت زیاد سولفید (۲ تا ۳ درصد وزنی) به راحتی قابل دفع به محیط زیست نیست. ترکیبات کاستیک مستعمل بسیار متنوع است و به نوع کاستیک مستعمل بستگی دارد. کاستیک مستعمل را می‌توان متناسب با منشأ و ترکیب آنها در گروه سولفیدی، نفتنیکی و کریسیلیکی تقسیم‌بندی کرد. از روش‌های مختلفی برای تصفیه کاستیک مستعمل بهره می‌گیرند که از این قرارند: ۱. خنثی‌سازی با سولفوریک اسید؛ ۲. تزریق در چاه‌های عمیق؛ ۳. انعقاد، انعقاد الکتروشیمیایی و لخته‌سازی؛ ۴. اکسایش هوازی؛ ۵. اکسایش کاتالیستی؛ ۶. اکسایش پیشرفته؛ ۷. روش‌های زیستی؛ ۸. روش‌های فیزیکی. با توجه به وجود بارهای آلی، معدنی و ترکیبات معلق در ترکیب کاستیک مستعمل کل مواد جامد محلول^۲ اکسیژن‌خواهی شیمیایی^۳ این گونه ترکیبات بالاست و محدوده اکسیژن‌خواهی شیمیایی فاضلاب‌های کاستیک مستعمل در حد ۲۰۰۰ تا ۶۰۰۰۰ پی‌پی‌ام^۴ است و تی دی اس کل مواد جامد محلول این گونه ترکیبات در حد ۲۰۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰۰ پی‌پی‌ام است و رساندن اکسیژن‌خواهی شیمیایی / تی‌دی‌اس به مقادیر مورد قبول زیست‌محیطی به تلفیق روش‌های تصفیه کاستیک مستعمل نیاز دارد. با توجه به تنوع ترکیبات در این گونه فاضلاب تحقیقات نشان داد که تصفیه آنها براحتی امکان‌پذیر نیست [۸]. شناسایی ترکیبات کاستیک مستعمل به انتخاب فرایند تصفیه کاستیک مستعمل کمک خواهد کرد.

کلیدواژه‌ها: تصفیه، کاستیک مستعمل، اکسایش کاتالیستی، اکسایش پیشرفته، انعقاد، زیستی، خنثی‌سازی و لخته‌سازی.

۱. مقدمه

فاضلاب صنعتی به محیط‌زیست از طریق دفع هر زباله‌ای در زمین و یا تخلیه به منابع آب می‌تواند به آلودگی شدید منجر شود. دفع این گونه فاضلاب تنها بر محیط زیست است اثر نمی‌گذارد بلکه بر سلامتی مردم این ناحیه نیز تأثیرگذار است [۱]. کاستیک مستعمل یکی از انواع فاضلاب آلوده در صنعت نفت است. کاستیک مستعمل همان سودا یا سدیم هیدروکسید استفاده شده است. کاستیک به

در طول قرن گذشته، افزایش شتابان در فعالیت‌های صنعتی بر محیط‌زیست به ویژه منابع آب تأثیر ناگوار می‌گذارد. تخلیه

* تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، مرکز خدمات تخصصی نفت، گاز و پتروشیمی

1. TDS
2. Chemical Oxygen Demand(COD)
3. ppm

کاستیک مستعمل پالایشگاه‌های نفت و گاز جریان خطرناکی از نظر محدوده مشخصات شناخته‌شده مانند خورنده بودن (pH بالا)، اجزای سمی مانند فنول، سدیم سولفید و مرکاپتید است. کاستیک مستعمل یادشده در بالا سطح بالایی از بی‌اودی^۲ و سی‌اودی را بر روی منابع آب‌های طبیعی تحمیل می‌کند. کاستیک مستعمل شامل سولفیدها و مرکاپتان‌هاست که به ایجاد رسوب یا آسیب متالوژی در تجهیزات پالایشگاه می‌انجامد. علاوه بر این، هیچ مسیر ممکن برای تبدیل کاستیک مستعمل به محصولات با ارزش وجود ندارد. بنابراین، به نظر می‌رسد دارای حداقل پتانسیل برای باز مصرف در داخل پالایشگاه است. مورد حتی بدتر از این قرار است که برای دورریز کردن این جریان نیاز به هزینه‌های گزاف وجود دارد. همانطور که اشاره شد، جریان کاستیک مستعمل شامل مرکاپتید، سولفیدها و نمک‌های سدیم تولید شده شامل سدیم سولفید و سدیم بی‌سولفید است. وجود این ترکیبات در محیط باز باعث انتشار هیدروژن سولفید و مرکاپتان‌ها می‌شود که بوی به شدت نامطبوعی دارد. بنابراین، سازمان‌های حفاظت محیط‌زیست در سراسر جهان قوانین سختی برای کنترل و دفع آن وضع کرده‌اند. روش تصفیه فاضلاب مناسب برای دفع ایمن آن ضروری است، اما روش‌های دفع در دسترس تجاری (مثلاً، سم‌زدایی اکسیداتیو با استفاده از پراکسید یا اوزون) پرهزینه‌اند و سازگار با محیط زیست نیستند. بنابراین، نیاز مبرم به توسعه یک روند زیست دوست و کم‌هزینه مناسب برای تبدیل سولفیدها و مرکاپتان‌ها به نمک‌های سولفات محلول در آب وجود دارد [۷].

به طور کلی، کاستیک مستعمل شامل سه نوع است:

الف. کاستیک مستعمل سولفیدی

این نوع کاستیک مستعمل در تصفیه اتیلن یا گاز مایع ال‌پی‌جی^۳ تولید می‌شوند و معمولاً حاوی سولفیدها و مرکاپتان‌ها هستند.

ب. کاستیک مستعمل کرسیلیکی

این نوع کاستیک مستعمل در تصفیه بنزین واحد افسی‌سی^۴ و یا واحد ویسبرکر تولید می‌شوند و معمولاً حاوی ترکیبات فنلی‌اند.

طور گسترده‌ای در صنایع پالایشی نفت و صنایع پتروشیمی به عنوان محلول شستشو برای جداسازی اجزای اسیدی مانند نفتنیک اسید، هیدروژن سولفید، اسیدهای کرسیلیک و مرکاپتان‌ها از جریان محصول‌های گازی و نفتی (مثل پروپان، بوتان و نفتا و بنزین و امثال آنها) مصرف می‌شود [۲]. محلول باقی‌مانده و تولیدشده ناشی از مصرف سدیم هیدروکسید برای حذف هیدروژن سولفید و ترکیبات سولفور موجود در هیدروکربن‌ها، کاستیک مستعمل نامیده شده است [۳]. کاستیک مستعمل به عنوان دورریز خطرناک و اکشن سولفیدی طبقه‌بندی شده است. کاستیک مستعمل یادشده در بالا شامل غلظت بالایی از ترکیبات سمی مانند فنول، سدیم سولفید و مرکاپتید است که تصفیه زیستی معمولی حتی پس از خنثی‌سازی و رقیق‌سازی در مورد آن مؤثر نیست [۴]. کاستیک یک محلول قهوه‌ای تیره مایل به سیاهی است که ترکیبات آن بسته به نوع صنایع نفت/گاز و پتروشیمی مولد آن، بسیار متغیر است [۵]. کاستیک مستعمل مشکلات مختلفی برای صنایع پالایشگاهی، پتروشیمی و گازی پیش می‌آورد. سولفیدها، مرکاپتان‌ها و ترکیبات آلی فرار بوی بد و زننده تولید می‌کنند. همچنین، خطرات سمی بودن این گازها و آلاینده‌ها وجود دارد. ترکیبات یادشده روی سطح پوست بدن می‌نشینند و به راحتی جذب خون می‌شوند و عوارض نامطلوب در بدن پدید می‌آورند. کاستیک مستعمل دارای سی‌اودی بالا، تمایل به حالت فوم دارد و ممکن است آثار زیانبار یا سمی در واحد تصفیه زیستی به بار آورد. مشخصات وسیع و کلی از یک جریان کاستیک مستعمل معمولی می‌تواند به شرح جدول (۱) باشد [۶].

جدول ۱. مشخصات کلی کاستیک مستعمل [۶].

مقدار (درصد وزنی)	آلاینده‌ها
۰/۴ - ۰/۱	سولفید
۰/۴ - ۰/۱	مرکاپتید
۰-۲۰۰۰	فنل
۶۰۰۰-۲۰۰۰۰	تی‌اوسی ^۱ (پی‌پی‌ام)
۲۰۰۰۰-۶۰۰۰۰	سی‌اودی (پی‌پی‌ام)

1. Total Organic Carbon (TOC)

2. Biological Oxygen Demands (BOD)

3. Liquefied Petroleum Gas (LPG)

4. Fluid Catalytic Cracking (FCC)

ج. کاستیک مستعمل نفتیکی

این نوع کاستیک مستعمل در تصفیه نفت سفید، گازوئیل و سوخت جت تولید می‌شوند و معمولاً حاوی ترکیبات نفتیکی‌اند.

به طور خلاصه در جدول (۲) انواع کاستیک مستعمل درج شده است [۸].

جدول ۲. انواع کاستیک مستعمل [۸].

نوع کاستیک مستعمل	فرایند تصفیه با کاستیک	مواد زاینبار
سولفیدی	تصفیه پروپان - بوتان - LPG	سولفید و مرکاپتان‌ها
کرسلیک	تصفیه بنزین	فنلی و سولفور
نفتیک	تصفیه نفت سفید، گازوئیل و سوخت جت	ترکیبات نفتنی و سولفور

۲. فناوری‌های تصفیه کاستیک مستعمل

کاستیک مستعمل یکی از فاضلاب‌های چالش برانگیز در صنعت تصفیه آلاینده‌های صنعتی است که این جریان دورریز واحدهای شیرین‌سازی گاز طبیعی و یا حذف ترکیبات گوگردی و مرکاپتان‌ها در پالایشگاه‌های نفت و گاز و صنایع پتروشیمی است. فناوری‌های مختلف به منظور تصفیه کاستیک مستعمل شامل موارد زیر در دسترس‌اند:

- فرایندهای اکسایش پیشرفته^۱
- فرایند اکسایش در حضور هوا^۲
- فرایند اکسایش کاتالیستی در حضور هوا^۳
- خنثی‌سازی و رقیق‌سازی^۴
- انعقاد و لخته‌سازی^۵
- تزریق عمیق به چاه‌ها
- سوزاندن
- ارسال به صنایع خمیر و کاغذسازی

۲-۱ اکسایش پیشرفته

فرایندهای اکسایش شیمیایی پیشرفته (آ او پی)^۶ روش‌های امیدوارکننده برای تصفیه کاستیک مستعمل به‌شمار می‌آیند. روش آ او پی مقادیر کافی رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار واکنش‌پذیر در دما و فشار نزدیک به دما و فشار محیط به منظور تعرض به آلاینده‌های شیمیایی پیچیده در جریان فاضلاب در اختیار قرار می‌دهد. آ او پی می‌تواند غلظت آلاینده‌های خاص را در کاستیک مستعمل به غلظت کمتر از ۵ پی‌پی‌بی^۷ کاهش دهد. به منظور دستیابی به سطح مورد نیاز تصفیه، آ او پی معمولاً با سیستم‌های تصفیه دیگر برابر است. در مورد فرایند، آ او پی، فرایند تصفیه پیچیده‌تر و پرهزینه‌تری خواهد بود. تعداد زیادی از روش‌ها به عنوان آ او پی طبقه‌بندی شده‌اند، از جمله فرایند فنتون، ازون زنی، تزریق، فرابنفش / پراکساید اکسیژن^۸ و فرآیندهای دیگر [۵].

واکنش‌ها فرایند ازون - پراکساید از این قرارند:



نقاط قوت فرایند ازون - پراکساید از این قرار است:

۱. ترکیب ازون و هیدروژن پراکسید اثر بیشتری بر حذف ترکیبات آلی نسبت به کاربرد جدا گانه هر یک از آنها بروز می‌دهند. به علاوه، تولید هیدروکسیل رادیکال باعث کاهش نیاز به ازون می‌شود که هزینه فرایند کاهش یافته و پتانسیل تشکیل برومات هم کاهش می‌یابد که هر دو مطلوب است.
۲. بازده نظری هیدروکسیل رادیکال در روش ازون - پراکساید^۹ کمتر از فرابنفش / پراکساید اکسیژن است. بنابراین، روش ازون - پراکساید اکسیژن تأثیر کمتری بر آب می‌گذارد.
۳. این روش خیلی بیشتر نسبت به دیگر روش‌های فرایند اکسایش پیشرفته به منظور سیستم‌های تصفیه آب در جهان کاربرد دارد و بنابراین تاریخچه کاری و تأیید مکرر روی آن موجود است.

6. Advanced Oxidation Processes (AOPs)

7. ppb

8. UV/H₂O₂

9. H₂O₂/O₃

1. Advanced Chemical Oxidation Processes

2. Wet Air Oxidation

3. Catalytic Oxidation

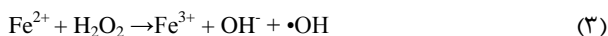
4. Neutralization and Dilution

5. Coagulation and Flocculation

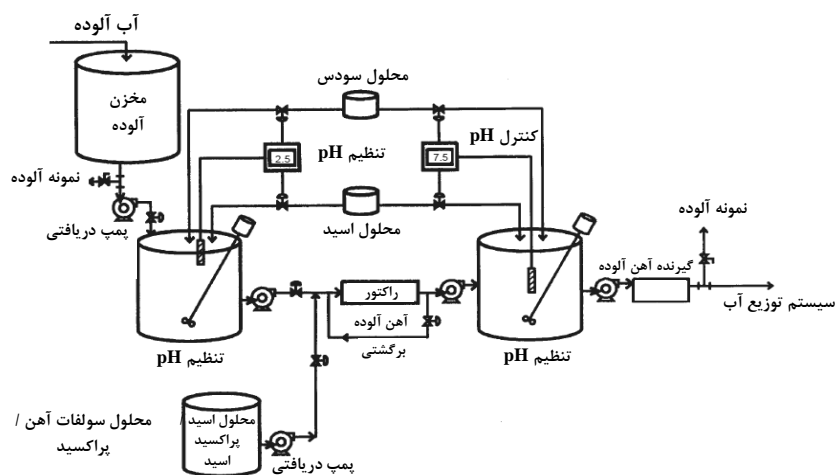
نقاط ضعف:

حذف آهن یا مس هزینه‌های گزاف برمی‌دارد. افزایش کاتالیست غیر از استفاده در واکنش به عنوان یک عامل احیای کربن، هنوز کاربرد تجاری پیدا نکرده است. علاوه بر این، تنظیمات pH و امکان بالقوه افزایش غلظت‌های آهن در آب پیشنهاد می‌شود که این فناوری در حال حاضر برای تصفیه آب آشامیدنی به کار نمی‌رود. در نتیجه، در حالی که مشاهدات مداوم این فناوری، در زمینه تصفیه فاضلاب مورد تأکید است، برای تصفیه آب‌های آشامیدنی توصیه نمی‌شود [۸].

معرف فنتون (پراکسید هیدروژن / فریک) می‌تواند آلاینده‌های مقاوم را در دما و فشار پایین اکسید کند. اما به علت مقدار بالای سی‌اودی کاستیک مستعمل، مقدار زیادی از پراکسید هیدروژن^۲ در این فرایند مصرف می‌شود. همچنین، در این فرایند در حالی که غلظت سولفید هیدروژن بالا (تا گرم در لیتر ۲۰) باشد، واکنش آن بایون فریک باعث از دست دادن فعالیت کاتالیست آهن می‌شود [۴]. واکنش‌های فرایند فنتون:



در شکل (۱) فرایند فنتون را مشاهده می‌کنید.



شکل ۱. طرح نموداری فرایند فنتون [۸].

۱. استفاده از ازن، پتانسیل تشکیل برومات را افزایش می‌دهد. بنابراین، با کاهش pH تا کمتر از ۶/۵ تشکیل برومات کاهش می‌یابد.

۲. این روش به دلیل استفاده از گاز ازن در فرایند، مقداری از این گاز همراه گاز خروجی فرایند خارج و به فضا وارد می‌کند که از حد استاندارد بیشتر است. بنابراین، کاهنده کاتالیستی و یا تخریب‌کننده حرارتی و یا هر دو برای از بین بردن ازن خروجی ضروری است که باعث افزایش هزینه فرایند می‌شود.

۳. میزان پراکسید مجاز در آب به دلیل فقدان استاندارد در این زمینه، مشخص نیست.

پارامترهای مؤثر فرایندی روش اکسایش پیشرفته ازن زنی پراکسید شامل: غلظت پراکسید، دبی ازن، زمان اقامت و pH است.

۲-۲ فرایند فنتون

از آنجا که واکنش فنتون یک فرایند در حال ظهور است، بسیار بعید است که در ابعاد بزرگ در کاربردهای آب آشامیدنی در آینده نزدیک مورد استفاده قرار گیرد. برای این که واکنش فنتون برای کاربردهای تصفیه آب آشامیدنی کاربردی شود، فلزات آهن یا مس باید روی یک پایه جامد (ماتریس) نشانده شوند. در غیر این صورت

1. $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$

2. H_2O_2

نقاط قوت فرایند فنتون:

۱. این روش نیازمند مصرف انرژی کمتری نسبت به دیگر فناوریهای اکسایش با ازون^۱ و پرتو فرابنفش^۲ دارد.

نقاط ضعف فرایند فنتون:

۱. این فرایند هنوز صنعتی نشده و در مقیاس بزرگ به کار گرفته نشده است.

۲. در این فرایند به دلیل باقی ماندن آهن در کاستیک مستعمل به یک سیستم استخراج کننده آهن برای حذف باقیمانده آهن از محصول نیاز است و بنابراین هزینه فرایند افزایش می‌یابد.

۳. این فرایند به pH خیلی پائین (کمتر از ۲/۵) به منظور حفظ آهن در محیط نیازمند است. بنابراین، به کنترل pH قبل و بعد از فرایند نیاز است و این کنترل اسید و باز ضروری، هزینه فرایند را افزایش خواهد داد [۸].

در سال ۲۰۰۰، شی و همکارانش [۴] از روش خنثی‌سازی به علاوه اکسایش فنتون برای تصفیه کاستیک مستعمل واحد کراکینگ نفتا در یک شرکت نفت چینی بهره بردند و به نتایجی از این قرار رسیدند:

۱. pH بهینه واکنش فنتون حدود ۲ بوده و مرحله اکسایش در این روند می‌تواند در محدوده ۲/۴-۱/۸ pH به خودی خود حفظ شود و کنترل pH غیرضروری است.

۲. کاتالیست آهن می‌تواند بدون تأثیر در فرایند تصفیه بازیافت و مانع آلودگی ثانویه شود.

۳. حذف سی‌اودی کلی بیش از ۹۹/۵٪ است و سی‌اودی فاضلاب می‌تواند کمتر از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تحت شرایط مدت زمان واکنش معادل ۵۰ دقیقه، دمای ۹۰ درجه سلسیوس، مقدار غلظت Fe^{2+} معادل ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و نسبت استوکیومتری هیدروژن پراکسید به سی‌اودی معادل ۱/۱ انجام شود و بهترین مقدار غلظت Fe^{2+} ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است.

۴. فرایند را می‌توان در دمای پایین‌تر از ۹۰ درجه سلسیوس و فشار محیط انجام داد. بنابراین، هزینه سرمایه‌گذاری این فرایند کمتر از فرایند دیلیو آو است که به طور معمول در ۲۰۲ درجه سلسیوس و ۲۸ بار فشار عمل می‌کند. با توجه به

شرایط عملیاتی دما و فشار پایین، این فرایند از ایمنی عملیاتی بالایی هم برخوردار است [۴].

در سال ۲۰۱۵، آ. جمیل و همکارانش [۹] روش الکتروفنتون را با بهره‌گیری از آهن و الکتروود فولاد زنگ‌نزن، برای تصفیه کاستیک مستعمل واحد الفین بررسی کردند. بنابر نتایج به دست آمده، حداکثر حذف سی‌اودی، ۸۳/۴٪ در چگالی جریان $3/3 \text{ mA/cm}^2$ ، غلظت هیدروژن پراکسید میلی‌گرم بر لیتر پراکسید هیدروژن ۱۸۷۵ و pH اولیه ۳ به دست آمده است. مراحل متعدد و پیوسته به کار گرفته شده بود که بالاترین حذف سی‌اودی، ۸۹/۷٪ در اضافه کردن پیوسته هیدروژن پراکسید به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که الکتروفنتونیک روش مؤثری برای کاهش سی‌اودی در فاضلاب‌های صنعتی با هزینه سرمایه‌گذاری کم است.

در سال ۲۰۱۵، الا و همکارانش [۵] سه روش خنثی‌سازی، خنثی‌سازی همراه با اکسایش کلاسیک و خنثی‌سازی همراه با اکسایش پیشرفته با استفاده از معرف فنتون را به منظور تصفیه کاستیک مستعمل با هم مقایسه کردند و به این نتیجه رسیدند که روش خنثی‌سازی به تنهایی دارای حداکثر درصد حذف سولفید (۹۹٪) به ازای $pH=1/5$ با بالاترین حذف سی‌اودی (۸۸٪) است. این مقدار سی‌اودی می‌تواند به دلیل حذف سولفید همراه با سی‌اودی باشد. سی‌اودی باقی‌مانده ناشی از ترکیبات غیر سولفیدی باقی‌مانده است که می‌تواند به طور عمده به تشکیل هیدروکربن‌های امولسیون منجر شود. در روش خنثی‌سازی، به همراه اکسایش کلاسیک حداکثر درصد حذف سی‌اودی در $pH=2/5$ و در غلظت هیدروژن پراکسید 19^3 میلی‌مول بر لیتر به ۸۹٪ رسیده است. سرانجام، روش خنثی‌سازی به همراه اکسایش پیشرفته با معرف فنتون بیشترین حذف سی‌اودی تا ۹۶/۴٪ در $pH=2/5$ با نسبت هیدروژن پراکسید به سولفات آهن (۷:۱) را داشته است. افزایش نسبت هیدروژن پراکسید به سی‌اودی باعث کاهش حذف سی‌اودی می‌شود. این اتفاق ناشی از رقابت هیدروژن پراکسید با آلاینده‌ها برای برقراری واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل است. حتی در غلظت‌های بسیار پایین هیدروژن پراکسید (۲ میلی‌مول بر لیتر) سولفیدها کاملاً از محلول حذف می‌شوند. حداکثر حذف سی‌اودی در نسبت هیدروژن پراکسید به سی‌اودی معادل ۱/۲۳، $pH=2/5$ و نسبت سولفات آهن به هیدروژن پراکسید معادل ۷/۴ مقدار ۹۶/۴٪ معادل با ۵۴۲ میلی‌گرم بر لیتر است. به منظور رسیدن به مقدار

3. mM/L

1. O₃
2. UV

می‌کنند [۱۱]. با وجود همه خواص مطلوب ازن، این گاز بر سلامت آدمی تأثیر نامطلوب می‌گذارد و بر آن آسیب می‌رساند. سازوکار فرایند ازن‌زنی از این قرار است که در واکنش (۸)، O وارد واکنش اصلی می‌شود و نقش اکسیدکننده را ایفا می‌کند [۱۲]:

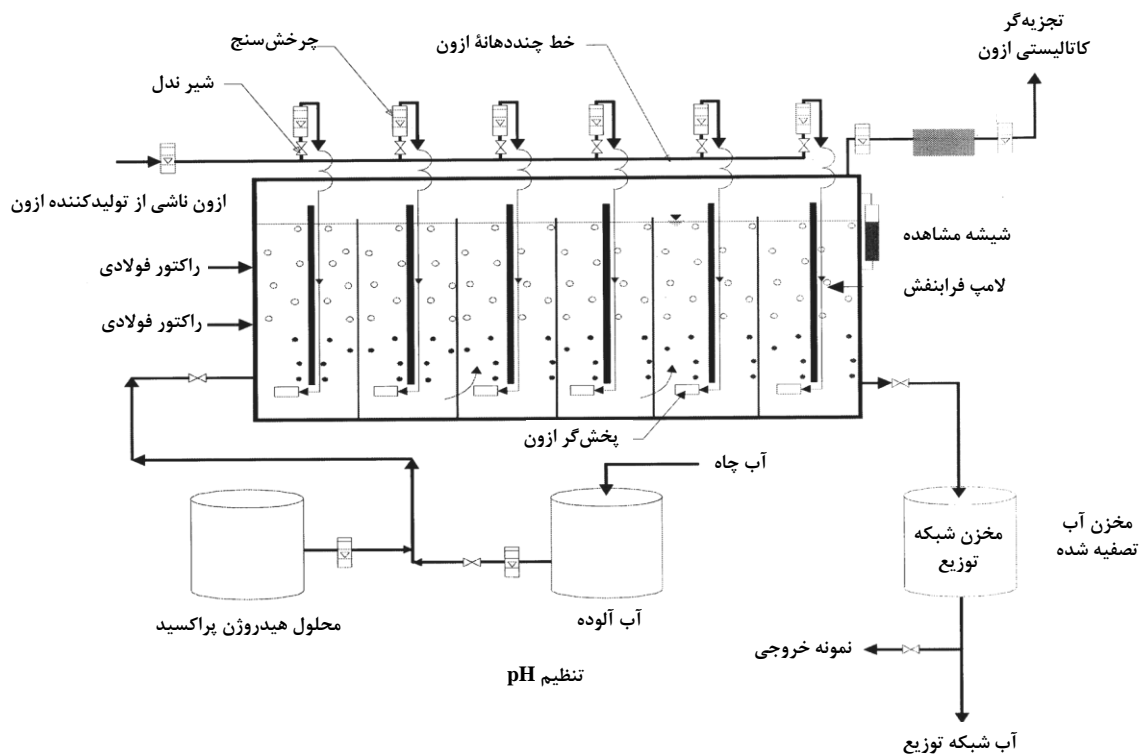


در شکل (۲) طرح نموداری فرایند ازن‌زنی را مشاهده می‌کنید. پارامترهای مؤثر فرایندی روش اکسایش پیشرفته (ازون‌زنی - لامپ فرابنفش) شامل: دبی ازن، درصد حجمی ازن در هوا، شدت لامپ فرابنفش، زمان اقامت و pH است.

سی‌اودی کمتر از ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و سولفید ۲ میلی‌گرم بر لیتر، استفاده از معرف فنتون توصیه می‌شود. پارامترهای مؤثر فرایندی روش فنتون شامل: غلظت آهن و پراکسید، زمان اقامت و pH است.

۳-۲ فرایند ازن‌زنی

پلاسمای دی‌بی‌دی^۱ اغلب برای تولید ازن تازه در حضور هوا یا اکسیژن به کار می‌رود. ازن یک اکسیدکننده بسیار قوی است و ترکیبات گوگرد آلی را به راحتی اکسید می‌کند [۱۰]. ازن یک ترکیب اکسیدکننده قوی است که به نحو موفقیت‌آمیزی برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد آلی به‌کار برده شده است. ازن ترکیبات آلی را از طریق اکسایش مستقیماً در روند تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به ترکیبی از این دو فرایند اکسید می‌کند. ترکیبات آلی که در معرض تأثیر ازن واقع شده‌اند، بر اثر اکسایش به ترکیبات میانی حاوی اکسیژن تبدیل می‌شوند که قابلیت حلالت بیشتری دارد و در نتیجه قابلیت تجزیه زیستی بیشتری پیدا



شکل ۲. طرح نموداری فرایند ازن‌زنی [۸].

۲-۴ اکسایش هوای مرطوب

یکی از جدیدترین و مؤثرترین روش‌های تصفیه فاضلاب سود سوزآور در واحدهای پتروشیمی و پالایشگاهی، فرایند اکسایش پیشرفته^۱ است. در این روش طی یک واکنش اکسایش، ترکیبات سولفیدی به ترکیبات سولفیتی، تیوسولفیدی و سولفات‌های تبدیل می‌شوند. اکسایش می‌تواند جزئی یا کامل باشد؛ با توجه به درجه اکسایش مورد نیاز برای رسیدن به مشخصات فاضلاب سود سوزآور تصفیه شده قابل ارسال به فاضلاب، از اکسایش جزئی یا کامل استفاده می‌شود. فرایند دلیو آ او^۲ هم به صورت کاتالیستی و هم به صورت ناکاتالیستی امکان‌پذیر است. کاتالیست‌های قابل استفاده در این فرایند اکسیدهای مس، منگنز، کبالت، کروم، وانادیم، تیتانیم و همچنین اکسید پلاتین و پالادیم (فلزات گرانبها)^۳ هستند. فرایند دلیو او در حضور کاتالیست را فرایند هوای مرطوب کاتالیستی می‌نامند. جهت جریان هوا و فاضلاب سود سوزآور در راکتور دلیو او می‌تواند به صورت هم‌سو^۴ و یا ناهم‌سو^۵ باشد. واکنش اکسایش به شدت گرماده است و سبب می‌شود سود سوزآور در خلال بالا رفتن در طول راکتور گرم شود. انجام واکنش بدون کاتالیست در دما و فشار بالاتر امکان‌پذیر است، اما این دما و فشار زیاد هزینه‌هایی از قبیل انتخاب مواد مقاوم‌تر و با ضخامت بالاتر را در ساخت تجهیزات

تحویل کند؛ با انتخاب کاتالیست مناسب و طرح نموداری فرایندی بهینه می‌توان هزینه‌های مربوط به یک واحد عملیاتی تصفیه فاضلاب سود سوزآور را به حداقل کاهش داد.

۲-۴-۱ طبقه‌بندی فرایند اکسایش مرطوب بر اساس دما

بر اساس محدوده دمایی، عملیات اکسایش با هوا به سه دسته تقسیم می‌شود: دما پایین، دما متوسط و دما بالا که از این قرار:

- فرایند دمای پایین^۶ (دلیو آ او)؛ محدوده دما و فشار $100-200^{\circ}\text{C}$ و 25 psig به 100
- فرایند دمای میانی^۷ (دلیو آ او)؛ محدوده دما و فشار $260-200^{\circ}\text{C}$ و 300 psig به 600
- فرایند دمای بالا^۸ (دلیو آ او)؛ محدوده دما و فشار $320-260^{\circ}\text{C}$ و 700 psig به 1100

۲-۴-۲ طبقه‌بندی فرایند اکسایش مرطوب بر اساس فشار

برپایه محدوده فشاری، عملیات اکسایش با هوا به سه دسته تقسیم می‌شوند: فشار پائین، فشار متوسط و فشار بالا که در جدول (۳) درج شده است:

جدول ۳. شرایط عملیاتی (فشار، دما و زمان اقامت) و میزان حذف سی‌اودی از طریق فرایند اکسایش با هوای مرطوب [۸].

شرایط فرایند دلیو آ او	فشار کم	فشار متوسط	فشار زیاد
شرایط عملیاتی	فشار = ۴-۷ بار دما = ۷۵-۱۰۰ درجه سلسیوس زمان اقامت = ۴-۶ ساعت	فشار = ۷-۱۰ بار دما = ۱۰۰-۲۰ درجه سلسیوس زمان اقامت = ۲-۴ ساعت	فشار = ۹۰-۱۴۰ بار دما = ۱۷۵-۲۵۰ درجه سلسیوس زمان اقامت = ۴-۶ ساعت
وضعیت تبدیل مواد ناخالصی	Na ₂ S تبدیل شده به Na ₂ SO ₄ و Na ₂ S ₂ O ₃	تبدیل بالاتر در مقایسه با فشار کم	اکسایش کامل بالای ۹۹٪ به SO ₄
وضعیت اکسایش مرکاپتانها	مرکاپتان و RS ₂ حذف نشده	حذف مرکاپتان در حد معین	همه ترکیبات اکسید شدند
میزان سولفید در فاضلاب	سولفید در فاضلاب = ۲۰-۱۰۰ حذف سی‌اودی کم	سولفید در فاضلاب = ۲۰-۱۰۰ حذف سی‌اودی ۶۰٪	غیرقابل مشخص بالای ۹۰٪ حذف سی‌اودی
	گاز خروجی	مرکاپتان و H ₂ S	عاری از مرکاپتان و H ₂ S

1. Wet Air Oxidation (WAO)
5. Counter Current

2. WAO
6. Low Temperature

3. Noble Metals
7. Mid Temperature

4. Co current
8. High Temperature

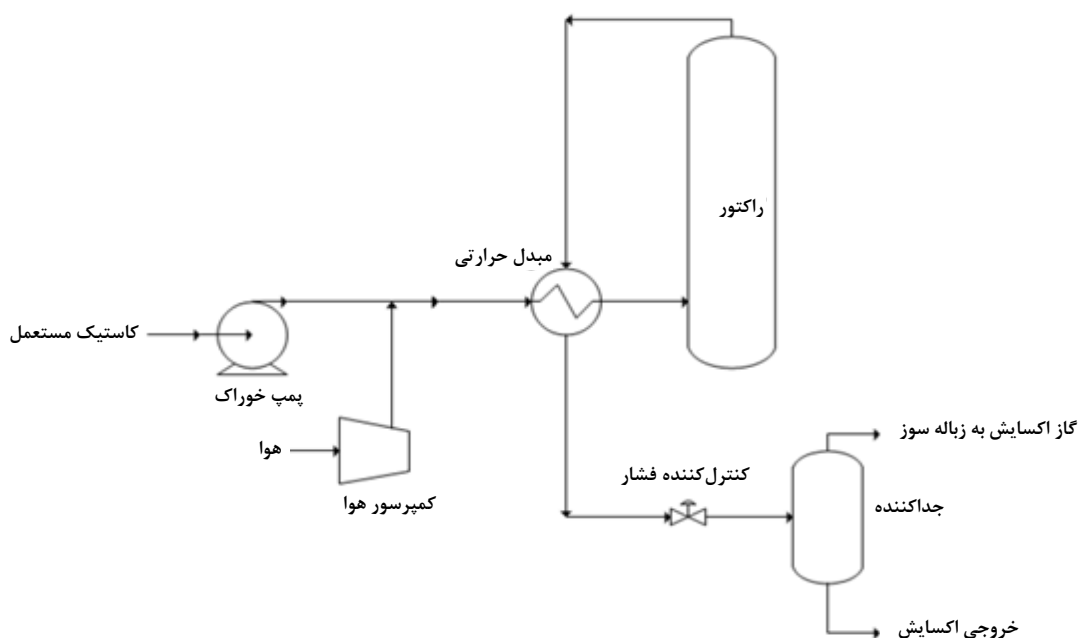
پس از تصفیه با دبلویو آ او، فاضلاب دارای سی اودی پایین است و می‌تواند در واحد تصفیه زیستی تصفیه شود. در یک سیستم دبلویو آ او معمولی، خوراک به سیستم در فشار بالاتر (فشار متوسط ۲۸ بار گیج^۷) تلمبه می‌شود. جریان خوراک با هوای فشرده و از پیش گرم شده با فاضلاب خروجی از راکتور در یک مبدل گرمایی مخلوط می‌شود. جریان خوراک می‌تواند به طور مستقیم با بخار برای افزایش دمای قبل از ورود به راکتور نیز گرم شود. جریان سیال گرم در راکتور برای مدت زمان اقامت یک ساعت در ۲۰۰ درجه سلسیوس بدون هیچ کاتالیستی جریان می‌یابد. واکنش‌ها در فاز مایع انجام می‌شوند و اکسیژن باید از فاز گاز به فاز مایع برای انجام واکنش انتقال یابد. هوای اضافه برای دستیابی به تبدیل بهتر اضافه می‌شود. ترکیبات سولفید تا حدی به شکل تیوسولفات اکسید می‌شوند. ترکیبات آلی موجود در کاستیک مستعمل فقط تا حدی اکسید می‌شوند. کربن آلی کل، بیشتر تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد، اما ماهیت آن در سی اودی پایین‌تر و آهنگ رسوب‌گذاری پایین‌تر تغییر می‌کند. این فرایند توانایی تصفیه زیستی ترکیبات آلی را نیز بهبود می‌بخشد. نمودار جریان فرایند ساده شده‌ای از دبلویو آ او را در شکل (۳) مشاهده می‌کنید [۱۳].

در جدول (۴)، کاربرد فرایند دبلویو آ او در یک نمونه کاستیک مستعمل پالایشگاه در دماهای ۲۶۰ و ۲۸۰ درجه سلسیوس درج شده است.

جدول ۴. کاربرد فرایند دبلویو آ او در یک نمونه کاستیک مستعمل پالایشگاه [۸].

۲۸۰°C	۲۶۰°C	خوراک	
۶۰	۶۰		زمان اقامت ^۱ (دقیقه)
۱۸/۰۰۰	۲۴/۲۰۰	۸۱/۳۰۰	سی اودی (میلی گرم / لیتر)
۷۷/۹	۷۰/۲		کاهش ^۲ سی اودی (%)
۸/۹۷۲	۹/۲۶۰	۷/۹۰۰	سولفور کل ^۳ (لیتر / میلی گرم)
<۴	<۴	۵/۰۲۴	سولفور سولفید ^۴ (لیتر / میلی گرم)
۶/۷۲۷	۶/۳۵۰	<۵۴	سولفور سولفات ^۵ (لیتر / میلی گرم)
<۱۰	<۱۰	۸/۶۸۰	مرکاپتان نظیر متیل ^۶ (لیتر / میلی گرم)

اکسایش هوای مرطوب یا تصفیه آب گرمایی فرایندی در دمای بالا برای اکسایش موادی است که معلق یا همراه با اکسیژن حل شده است. فاضلاب کاستیک مستعمل به علت سی اودی بالا در واحد تصفیه زیستی آب پذیرفتنی نیست. سیستم اکسایش هوای مرطوب، سولفید و مرکاپتان‌ها را به منظور کاهش سی اودی اکسید می‌کند.



شکل ۳. طرح نموداری فرایند دبلویو آ او [۱۳].

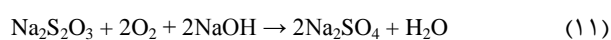
1. Residence Time
5. Sulfate Sulfure

2. Destruction
6. Mercaptans as Methyl

3. Total Sulfurs
7. Barg

4. Sulfide Sulfur

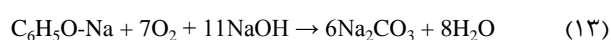
• تیوسلفیدها^۵



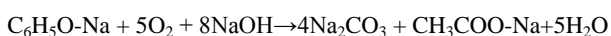
• مرکاپتان^۶



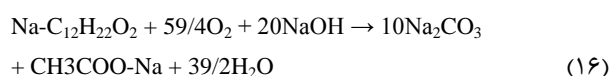
• اسید کرسیلیک^۷



(۱۴)



• اسید نفتنیک^۸



۲-۵ اکسایش کاتالیستی^۹

در میان روش‌های مرسوم برای کنترل ترکیبات فرار آلی، اکسایش کاتالیستی به دلیل بازدهی زیاد در دمای نسبتاً پایین و سهولت به کارگیری آن در فرایندهای مختلف، بیشتر مورد توجه و استفاده قرار گرفته و در واقع یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای حذف این آلاینده‌ها به شمار می‌رود. تاکنون کاتالیست‌های مختلفی برای حذف ترکیبات فرار آلی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که می‌توان آنها را به دو دسته اکسیدهای فلزی و فلزات نجیب تقسیم‌بندی کرد. علی‌رغم هزینه گزاف، کاتالیست‌های ناهمگن دارای فلزات نجیب به عنوان کاتالیست‌های بسیار فعال به منظور واکنش‌های اکسایش شناخته شده‌اند و در فعالیتهای صنعتی به کار گرفته شده‌اند. پایه‌های کاتالیستی به کار رفته در این فرایندها معمولاً شامل اکسیدهای فلزی چون آلومینا، کربن (زغال) فعال و زئولیت‌ها هستند که هر کدام معایب و مزایایی دارند. واکنش‌های این فرایند به فرار فرمول (۷) و (۸) هستند [۱۴].

5. Thiosulfate
6. Mercaptan
7. Cresylic Acids
8. Naphthenic Acids
9. Catalytical Oxidation

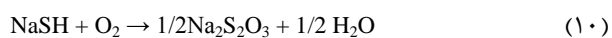
مطابق شکل (۳)، خوراک به واسطهٔ پمپ پر فشار با هوای پر فشار مخلوط و بعد از اختلاط و گرم شدن در مبدل حرارتی به راکتور وارد می‌شود. جریان خروجی بعد از تبادل گرمایی با جریان ورودی و کنترل فشار به بیرون منتقل می‌شود. فشار راکتور بین ۱۰ تا ۱۰۰ بار متغیر است که بسته به محدوده فشار دلیو آ او که فشار پایین، متوسط و پر فشار طبقه‌بندی می‌شود. پر فشار برای تصفیه کاستیک‌های کروسیلیکی و نفتینکی مؤثر و فشار پایین تا متوسط به منظور تصفیه کاستیک‌های سولفیدی کاربردنی است. پارامترهای مؤثر فرایندی روش دلیو آ او دما، فشار، مقدار هوا، مدت زمان اقامت را دربر می‌گیرد.

۲-۴-۳ جنس تجهیزات در فرایند دلیو آ او^۱

در صورت انجام عملیات در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۳۵۰۰ psi (البته معمولاً شرایط راحت‌تر است) به جنس اینکنول^۲ ۶۰۰ نیاز است. برای سایر اجزاء مانند مخازن ذخیره که در دمای پایین‌تری قرار دارند، جنس تجهیزات استیل ۳۱۶ مناسب است [۱]. دلیو آ او یکی از بهترین روش‌های پیش تصفیه کاستیک مصرف شده است، اما نقاط ضعفی هم دارد. مهمترین آنها پرهزینه بودن این فرایند است. هزینه این روش عمدتاً به شرایط کار و غلظت کاستیک مورد نظر بستگی دارد. اگر شدت آلودگی خوراک افزایش یابد، ملاحظات عملیاتی بیشتری ضروری است که هزینه عملیاتی طرح را بالا می‌برد. برآورد هزینه دلیو آ او برای تصفیه کاستیک مصرف شده مخلوط پالایشگاهی با گسترهٔ سی‌اودی، ۶۰،۰۰۰ تا پی‌پی‌ام^۳ ۱۰۰،۰۰۰ و دبی ۱۰ گالن بر دقیقه، معادل ۱۰ میلیون دلار است.

۲-۴-۴ واکنش‌های شیمیایی در فرایند دلیو آ او

• سولفیدها^۴



1. WAO
2. Inconel
3. ppm
4. Sulfide

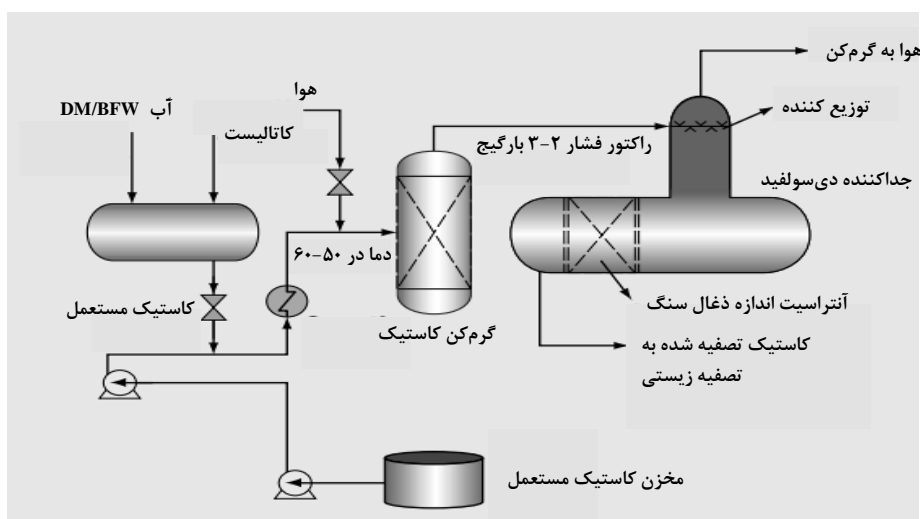
و فنول‌ها می‌تواند در حضور کاتالیست فتالوسیانین فلز و هوا انجام شود.

- فتالوسیانین کبالت حل شده در آب در مقایسه با فتالوسیانین آهن، روی و آلومینیم مؤثرتر است.
- سولفید و ترکیبات آلی خطرناک در فاضلاب مانند مرکاپتان‌ها و ترکیبات نفتیکی و کرسیلیکی یا از بین می‌روند یا به مولکول‌های بی‌خطر تبدیل می‌شوند. حذف این توده‌ها از کاستیک مستعمل خطرات زیست محیطی و بهداشتی را کاهش می‌دهد و شرایط زیست محیطی را در پالایشگاه بهبود می‌بخشد.
- فرایند، کاستیک مستعمل سولفیدی را در یک محیط ایمن، مناسب و اقتصادی و روش سازگار با محیط زیست تصفیه می‌کند، هر چند شرایط عملیاتی برای فرایند نازل است (دما کمتر از ۱۰۰ درجه سلسیوس و فشار کمتر از ۱۰ اتمسفر) اما در مقایسه با روش‌های موجود تجاری مانند اکسایش هوای مرطوب، تصفیه پراکسید و اوزونی عملکردش خیلی بهتر نیست.
- علاوه بر این، عملکرد فرایند با مصرف کاتالیست کمتر و مصرف حداقل انرژی از روش‌های موجود تجاری بهتر است [۷].



در شکل (۴) طرح نموداری روش اکسایش کاتالیستی را مشاهده می‌کنید.

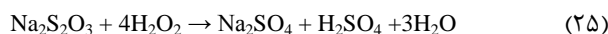
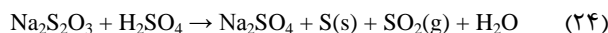
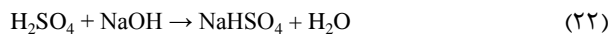
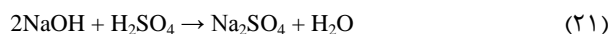
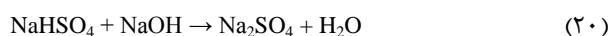
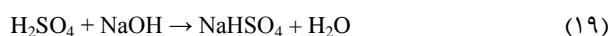
- مطابق شکل (۴)، آزمایشی از فرایند در واحد شیرین‌سازی پالایشگاه کوچی انجام می‌شود. معمولاً پالایشگاه ۵ تا ۸ متر مکعب در روز کاستیک مستعمل از واحدهای مختلف تولید می‌کند که غلظت سولفید بین ۳۰۰۰۰ تا ۴۰۰۰۰ پی‌پی‌ام تغییر می‌کند و آلاینده‌های دیگر شامل مرکاپتان‌ها و فنول‌ها پدید می‌آید. آب به عنوان رقیق‌کننده برای جریان کاستیک مستعمل سولفیدی متمرکز به کار می‌رود. سیستم بسته‌ای از کاستیک مستعمل (۷ تا ۸ متر مکعب در ساعت) با محدوده غلظت سولفیدی از ۸۵۰۰ تا ۹۰۰۰ پی‌پی‌ام (طبق رقیق‌سازی با آب) برای اجرای آزمایش به کار می‌رود. برای سهولت عملکرد، تمام سیستم بسته در حالت چرخشی تصفیه می‌شود تا غلظت سولفید به یک سطح بهینه کاهش یابد. پارامترهای مؤثر فرایندی روش اکسایش کاتالیستی دما، فشار، مقدار هوا، غلظت کاتالیست و مدت زمان اقامت را دربر می‌گیرد. نتایج به دست آمده برای روش اکسایش کاتالیستی از این قرار است:
- اکسایش کاستیک مستعمل شامل سولفیدها، مرکاپتان‌ها



شکل ۴. فرایند اکسایش کاتالیستی [۷].

۲-۶ خنثی‌سازی^۱

اسیدها در صنایع زیادی مصرف می‌شوند و خنثی‌سازی یکی از ضرورت‌های اکثر تصفیه‌خانه‌ها به‌شمار می‌آید. خنثی‌سازی اسید با افزودن مواد اسیدی چون سولفوریک اسید و هیدروکلریک اسید به فاضلاب تحت کنترل یک pH سنج تا حدی که به حدود خنثی برسد انجام می‌گیرد. تنظیم pH یکی از موارد اولیه و مهم تصفیه فاضلاب شیمیایی است. خنثی‌سازی روشی است که در تصفیه هر سه نوع سود سوزآور می‌تواند به کار گرفته شود. خنثی‌سازی می‌تواند به تنهایی یا همراه با اکسایش انجام شود. معمولاً در روشی که از ترکیب اکسایش و خنثی‌سازی به کار می‌رود، ابتدا اکسایش و سپس خنثی‌سازی صورت می‌گیرد. در سال ۲۰۱۵، فرضی [۱۵] روشی را که برای تصفیه کاستیک مستعمل ارائه داد روش خنثی‌سازی توسط سولفوریک اسید بود که در این روش کاستیک مستعمل پتروشیمی تبریز تصفیه شد. فرضی [۱۵]، ابتدا یک لیتر کاستیک مستعمل را با استفاده از ۲۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید با عمل اکسایش، رنگ و فنول کاستیک مستعمل را حذف کرد و سپس ۵۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک به محلول افزود و روند تصفیه را ادامه داد. واکنش‌های خنثی‌سازی طبق واکنش‌های زیر انجام می‌شود:



1. Neutralization

این روش بهترین روش انتخاب شد، چون نه تنها فاضلاب را حذف می‌کند بلکه محصول با ارزش سدیم سولفات را تولید می‌کند. pH محلول قبل از تصفیه ۱۳/۳ بوده و بعد از افزودن سولفوریک اسید به ۲ رسیده است. در این پژوهش روش طراحی ترکیبات مرکزی (سی‌سی‌دی^۲) برای طراحی آزمایش به کار می‌رود. دو عامل اصلی، دمای اولیه کاستیک مستعمل و مدت زمان نمونه‌گیری، به عنوان متغیرهای ورودی به منظور ارزیابی اثرشان در حذف کاستیک مستعمل به کار گرفته می‌شود. ۱۵ آزمایش با یک تکرار در مرکز به کمک نرم‌افزار مینی‌تب^۳ پیشنهاد شده است. محدوده متغیرهای ورودی در جدول (۵) درج شده است:

جدول ۵. متغیرهای ورودی پیشنهادی [۱۵].

متغیرها	مقدار
دمای ورودی (°C)	۴۵، ۳۵، ۲۵
مدت زمان نمونه‌گیری (دقیقه)	۲/۵، ۲، ۱/۵، ۱، ۰/۵

همچنین ماتریس طراحی برای آزمایش‌ها در جدول (۶) درج شده است:

جدول ۶. ماتریس طراحی برای آزمایش‌ها [۱۵].

شماره آزمایش	دمای ورودی (°C)	زمان نمونه‌گیری (دقیقه)
۱	۲۵	۰/۵
۲	۳۵	۰/۵
۳	۴۵	۰/۵
۴	۲۵	۱
۵	۳۵	۱
۶	۴۵	۱
۷	۲۵	۱/۵
۸	۳۵	۱/۵
۹	۴۵	۱/۵
۱۰	۲۵	۲
۱۱	۳۵	۲
۱۲	۴۵	۲
۱۳	۲۵	۲/۵
۱۴	۳۵	۲/۵
۱۵	۴۵	۲/۵

2. Central Composite Design (CCD)

3. Minitab

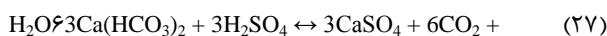
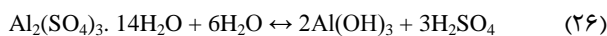
۲-۸ انعقاد شیمیایی^۴

فرایند انعقاد شیمیایی یکی از روشهای مهم و متداول برای تصفیه فاضلاب به منظور کاهش رنگ، سی‌اودی و تی‌اس‌اس^۵ است. انتخاب یک ماده منعقدکننده مناسب برای حداکثر حذف آلاینده‌ها و کاهش در هزینه مهمترین پارامتر تصفیه فاضلاب است [۱۸]. فرایند انعقاد شیمیایی در تصفیه آب می‌تواند توام با ته‌نشینی و یا بدون ته‌نشینی باشد. بحث انعقاد شامل جزئیات بهره‌گیری از مواد منعقدکننده و بسیار الکترولیت‌هاست. مراحل انعقاد عبارت‌اند از لخته‌سازی و زلال‌سازی در تصفیه آب‌های سطحی. فرایند انعقاد و لخته‌سازی برای حذف مواد کلوئیدی مولد کدورت، رنگ (مواد آلی طبیعی)، آلک (پلانکتون گیاهی)، باکتری‌ها و ویروس‌هاست. سیستم‌های متعارف تصفیه شامل انعقاد، لخته‌سازی، زلال‌سازی و متعاقب آن صافی شنی تند است. مواد منعقدکننده شیمیایی برای خنثی‌سازی بار الکتریکی ذرات کلوئیدی به آب تزریق می‌شوند تا امکان توده‌ای شدن آن‌ها فراهم آید. پس از تزریق مواد، اختلاط سریع فاضلاب با مواد شیمیایی در مرحله انعقاد صورت می‌گیرد. فاضلاب پس از تزریق مواد شیمیایی منعقدکننده و کمک منعقدکننده وارد حوضچه لخته‌سازی می‌شود. اختلاط ملایم آب در حوضچه لخته‌سازی برای ایجاد توده‌های سنگین قابل ته‌نشینی صورت می‌گیرد.

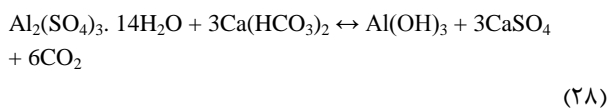
۲-۸-۱ انواع منعقدکننده

۲-۸-۱-۱ منعقدکننده‌های آلومینیم‌دار

• سولفات آلومینیم^۶: واکنش‌های شیمیایی مربوطه



یا



شرایط بهینه بر اساس دستاورد فرضی در دما و مدت زمان طولانی واکنش یعنی به ترتیب ۴۵ درجه سلسیوس و ۲/۵ دقیقه است. در این روش به جای دفع فاضلاب آن‌ها را به محلول‌های حاوی سدیم سولفات توسط هیدروژن سولفات تبدیل می‌کنند که کم‌هزینه است. از دیگر مزایای این روش این است که در دمای متوسط و فشار اتمسفری با سرعت واکنش خوب نیز می‌تواند انجام شود [۱۵]. پارامترهای مؤثر فرایندی روش خنثی‌سازی شامل: دما، مقدار اسید، میزان اختلاط و مدت زمان اقامت است.

۲-۷ انعقاد و لخته‌سازی^۱

همه آب‌ها، به ویژه آب‌های سطحی، شامل ذرات محلول و هم‌معلق‌اند. در فرایندهای انعقاد و لخته‌سازی برای جداسازی مواد جامد معلق آب به کار می‌رود. ذرات معلق، به طور چشمگیری در منبع، اندازه ذرات، شکل و تراکم متفاوت است. کاربرد صحیح فرایندهای انعقاد و لخته‌سازی و انتخاب انعقادکننده به درک تعامل بین این عوامل بستگی دارد. ذرات کوچک با وارد آمدن نیروهای فیزیکی بر یکدیگر پایدار (معلق) می‌شوند. یکی از نیروها نقش غالب در تثبیت نتایج از بار سطحی موجود بر ذرات ایفا می‌کند. بیشتر مواد جامد معلق در آب، دارای بار الکتریکی منفی اند، زیرا با همان نوع بار سطحی زمانی که به هم نزدیک می‌شوند، یکدیگر را دفع می‌کنند. اگر انعقاد ناقص باشد مرحله لخته‌سازی ناموفق خواهد بود و اگر لخته‌سازی ناقص باشد ته‌نشینی ناموفق خواهد بود. لخته‌سازی مرحله مخلوط کردن ملایمی است که اندازه ذرات از خیلی ریز به ذرات معلق قابل مشاهده افزایش می‌یابد. برخورد ذرات کوچک لخته باعث می‌شود محصول آن‌ها بزرگتر شود و لخته قابل مشاهده پین فلاکس^۲ نامیده می‌شود [۱۶]. مواد با کاربرد گسترده منعقدکننده‌ها برای فاضلاب، عبارت‌اند از نمک آهن و آلومینیم سولفات (هر دو کاتیون ذخیره و پتانسیل زتا^۳ مثبت). پلی‌الکترولیت‌های طبیعی و مصنوعی، کمک منعقدکننده به شمار می‌آیند. غالباً، علاوه بر نمک‌های آهن یا آلومینیم نتایج تصفیه کاملاً رضایت‌بخش، به خصوص در آب‌های سخت تولید نمی‌کند. سیلیکا فعال و پلی‌الکترولیت‌های طبیعی و مصنوعی ممکن است برای تحریک تشکیل لخته اضافه شود [۱۷].

4. Chemical Coagulation

5. TSS

6. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

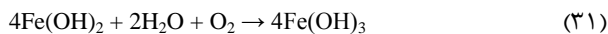
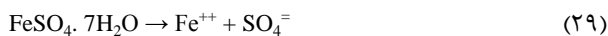
1. Coagulation and Flocculation

2. Pinflocs

3. Zeta

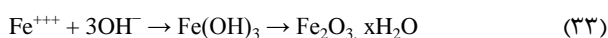
۲-۸-۱-۲ منعقدکننده‌های آهن‌دار

• سولفات فرو^۴



با تولید آهن هیدروکسید III، انعقاد ذرات کلوئیدی صورت می‌گیرد و همراه آهک هیدراته مصرف می‌شود.

• سولفات فریک^۵



این ماده می‌تواند همراه یا بدون آهک هیدراته مصرف شود و از لحاظ اقتصادی با صرفه‌تر از زاج است. مزیت آن نسبت به زاج از این قرار است که در میدان وسیعی از pH عمل می‌کند. زمان لازم برای تشکیل لخته‌ها کمتر و لخته‌ها درشت‌تر و وزین‌ترند. با بهره‌گیری از سولفات فریک در pH حدود ۹، منگنز موجود در آب حذف و به حذف طعم و بوهای خاص آب می‌انجامد.

• فریک کلرور^۶



از پر مصرف‌ترین منعقدکننده‌هاست و به صورت پودر، مایع یا متبلور به فروش می‌رسد. بر اثر واکنش با کلسیم بی‌کربنات یا کلسیم هیدروکسید، آهن هیدروکسید III تولید می‌کند که کانونی برای تجمع مواد کلوئیدی به شمار می‌رود.

پارامترهای مؤثر فرایندی روش انعقاد سازی و شناورسازی شامل: نوع منعقدکننده، غلظت منعقدکننده، شدت اختلاط و مدت زمان اقامت و جداسازی است.

۲-۹ انعقاد الکتریکی^۷

انعقاد الکتریکی عبارت است از تولید مواد منعقدکننده در محلی که با استفاده از تجزیه الکتریکی الکترودهای آلومینیم یا آهن. یون‌های

4. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
6. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
7. Electrocoagulation

• خواص سولفات آلومینیم

- ✓ بلوری شکل و به صورت کلوخه، دانه‌ای، پودری یا محلول غلیظ
- ✓ سفید مایل به خاکستری
- ✓ در آب دارای pH اسیدی

نام تجاری سولفات آلومینیم، آلومینا یا زاج سفید است. با اضافه کردن به آب یا کلسیم بی‌کربنات و آب واکنش می‌دهد، هیدروکسید آلومینیم تولید می‌کند که هیدروکسید آلومینیم مرکزی برای تجمع مواد کلوئیدی، بدون بار می‌شود و لخته‌های درشت‌تر ایجاد می‌کند. در صورت ناکافی بودن قلیائیت محیط برای ایجاد هیدروکسید آلومینیم، از آب آهک و سدیم کربنات به کار می‌رود، چون H^+ مانع تشکیل آلومینیم هیدروکسید می‌شود. عیب مهم استفاده از زاج، ایجاد سختی کلسیم و کربن دی‌اکسید^۱ (عامل خوردگی) است.

• آلومینات سدیم^۲

این ترکیب هم بر اثر واکنش با کلسیم بی‌کربنات، هیدروکسید آلومینیم تولید می‌کند. به علت خاصیت قلیایی، احتیاج به مصرف باز اضافی ندارد.

• پلی‌آلومینیم کلراید^۳

قدرت و سرعت بالایی در جداسازی و استخراج ناخالصی‌های آب دارند. بر اثر خنثی شدن آلومینیم کلراید با برخی از محلول‌های بازی در دو نوع با سولفات و بدون سولفات تهیه می‌شود. تفاوت آن با آلومینیم سولفات به دلیل نوع ساختار آلومینیم در هر کدام از این نمک‌هاست.

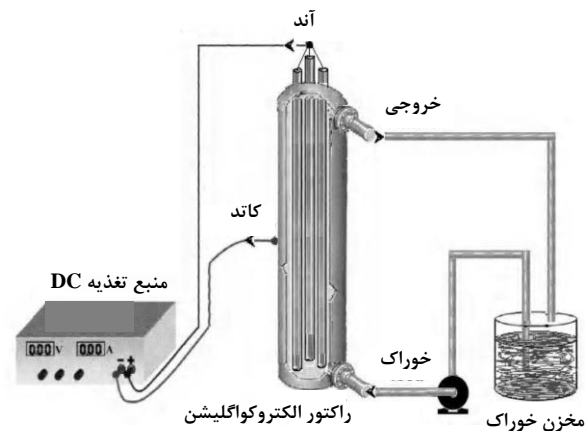
مهمترین مزیت‌ها:

- ✓ استفاده از دامنه‌های بسیار وسیع‌تری از کدورت و دمای آب
- ✓ کاهش لجن تولیدی
- ✓ سهولت آبگیری لجن
- ✓ جایگزینی در تصفیه خانه‌های کشورهای پیشرفته جهان مانند ژاپن، آمریکا، کانادا، چین، فرانسه، انگلستان، آلمان و ایتالیا.

1. CO_2
2. Na_3AlO_3
3. $\text{Al}_2(\text{OH})_n \text{Cl}_6$

فلزی در آند و گاز هیدروژن در کاتد تولید می‌شود. در این روش با

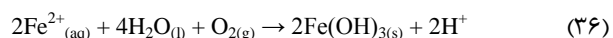
برقراری جریان الکتریکی و نصب الکترودهای شیمیایی از جنس آلومینیم، آهن و نظایر آن که به صورت آند و کاتد عمل می‌کنند، ذرات کلوفیدی موجود در محیط آب یا فاضلاب شهری از طریق تولید بارهای مثبت الکتریکی از لحاظ الکتریکی خنثی و در نتیجه با تولید Fe^{3+} ، Al^{3+} و نظایر آن فرایند لخته‌سازی فراهم می‌شود. این روش در مقایسه با روش‌های موجود متداول، مانند اکسایش شیمیایی، ته‌نشینی یا خنثی‌سازی، بسیار کارآمد و نسبتاً سریع از کار درآمده است. علاوه بر این، روش انعقاد الکتریکی پیوسته (واحد دوتایی ای‌سی^۱) یک حذف بسیار مؤثر (< ۹۵٪) از ترکیبات باقی مانده و فلزات سنگین در محیط آبدار پایه اجرا شد. در سال ۲۰۱۳، ایچراک [۱۹] از این روش برای تصفیه کاستیک مستعمل بهره گرفته است که انعقاد الکتریکی در محل تشکیل انعقاد ناشی از یک جریان کاربردی استوار است، در حالی که تکامل همزمان هیدروژن در کاتد امکان از بین بردن آلاینده‌ها توسط مواد شناوری را فراهم می‌آورد. در شکل (۵) طرحی نموداری از فرایند انعقاد الکتریکی را مشاهده می‌کنید.



شکل ۵. طرح نموداری فرایند انعقاد الکتریکی در یک راکتور لوله‌ای [۲۲].

واکنش‌های انجام شده در آند و کاتد از این قرار است:
سازوکار واکنش‌های انجام شده ۱:

در آند:

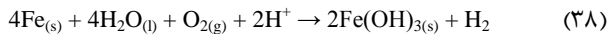


1. EC

در کاتد:

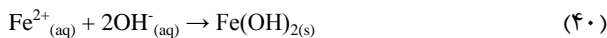


واکنش کلی:

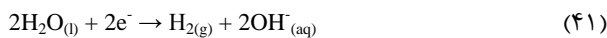


سازوکار واکنش‌های انجام شده ۲:

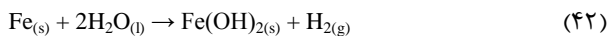
در آند:



در کاتد:



کلی:



گروه هیدروکسید در حکم جاذب برای مواد آلی و یون‌های فلزی عمل و بنابراین آنها را از محلول حذف می‌کند. به طور همزمان، یون‌های هیدروکسید که در کاتد تولید شدند، ممکن است باعث افزایش pH در الکترولیت شوند و رسوب سولفید را تحریک کنند. این برهم‌کنش، حذف آلاینده‌ها از آب با آهن هیدروکسید یا فرو هیدروکسید^۳ را تسریع می‌کند. همه این نتایج بیانگر آن است که روش انعقاد الکتریکی می‌تواند به طور مؤثری سولفید، مواد آلی و یون‌های فلزی را کاهش دهد [۱۹]. اما یکی از مشکلات روش بالا، آزادسازی هیدروژن در کاتد است که وجود هیدروژن احتمال انفجار در داخل سیستم راکتوری را خواهد داشت؛ از این رو خارج کردن گاز محیط واکنش با گاز نیتروژن برای تخلیه هیدروژن ضروری است.

پارامترهای مؤثر فرایندی روش انعقاد الکتریکی شامل: نوع الکترودها، شدت جریان، شدت ولتاژ، شدت اختلاط و زمان اقامت است.

2. $Fe(OH)_2$
3. $Fe(OH)_3$

فاضلاب کاستیک مستعمل به دلیل خواص خاص خود مانند pH نزدیک به ۱۴، درصد شوری بین ۵٪ تا ۷٪، غلظت بالای موادی سمی مانند یون‌های سولفیدی و وجود مواد آلی سخت تجزیه‌پذیر و سمی مانند ترکیبات فنلی و دی‌اس‌او^۱ از فاضلاب‌های پیچیده در صنعت نفت به‌شمار می‌آید. تصفیه این فاضلاب با روش زیستی به دلیل انجام فرایندهای زیست‌شناختی در دما و فشار جوئی و سازگاری آن‌ها با محیط‌زیست مزایای فراوانی را نسبت به سایر روش‌های فیزیکی و شیمیایی دارد. اگرچه در تمام مجتمع‌های پالایشگاهی نفت و گاز و پتروشیمی سامانه‌های زیستی برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و بهداشتی وجود دارند اما به دلایل زیر امکان استفاده از آنها برای تصفیه کاستیک مستعمل وجود ندارد و برای تصفیه این فاضلاب خاص نیاز به سامانه‌های خاص زیستی است. تغییرات شدید pH، افزایش غلظت نمک‌ها، بار آلی و مواد سمی از جمله این موارد به‌شمار می‌آیند [۸].

از این رو، قبل از ورود فاضلاب غنی از مواد آلی و با سی‌اودی بالا، باید به کمک روش‌های شیمیایی تصفیه مقدار سی‌اودی آن به مقدار حداقل در حدود ۶۰۰۰ پی‌پی‌ام رسانده شود.

در سال ۲۰۱۱، مارکو و همکارانش [۲۰] بیان کردند که برای تصفیه کاستیک مستعمل سولفیدی روش زیستی در شرایط هالوالکالین^۲ امکان دارد که آزمایش‌ها در زیست‌راکتورهای تزریق گاز یکسان تحت شرایط هوازی (۸۰٪-۹۰٪ اشباع) در ۳۵ درجه سلسیوس انجام شد که باکتری اکسیدکننده سولفید هالوالکالیفیک^۳ متعلق به نوع تیوالکالیویبریو^۴ سولفید را به سولفات تبدیل می‌کند [۲۰]. دقیقاً یک سال بعد، مارکو و همکارانش از روش زیستی دو مرحله‌ای برای تصفیه کاستیک مستعمل سولفیدی استفاده کردند که در این روش دو راکتور تزریق گاز به صورت متوالی به هم متصل‌اند و راکتور اولی به عنوان راکتور غیرزیستی با حجم متغیر (۵/۰، ۱ و ۲ لیتر) و راکتور دومی به عنوان راکتور زیستی با حجم ثابت ۲ لیتر است که این روش بازدهی حذف سولفید بالاتری در مقایسه با یک فرایند یک مرحله‌ای دارد و همچنین مدلسازی ریاضی فرایند دو مرحله‌ای نشان می‌دهد که تحت شرایط حاکم ساختار هر راکتور بهینه باید شامل

1. Disulfide Oil (DSO)
2. Haloalkaliphilic
3. Haloalkaliphilic
4. Thioalkalivibrio

۴۰٪ حجم غیرزیستی و ۶۰٪ زیستی باشد. در حالی که حجم راکتور کل^۵ ۲۲٪ کمتر از فرایند یک مرحله‌ای است [۲۱].

۳. فرایند بهینه تصفیه کاستیک مستعمل در صنعت نفت

کاستیک‌های مستعمل در سه دسته طبقه‌بندی شد: ۱. کاستیک مستعمل سولفیدی؛ ۲. کاستیک مستعمل نفتیکی؛ ۳. کاستیک مستعمل کروسیلیکی و فنلی. کاستیک‌های مستعمل در حین شستشوی محصولات نفتی تولید می‌شود و در اثر شستشوی ال‌پی‌جی^۶ با کاستیک، کاستیک مستعمل سولفیدی و در اثر شستشوی نفتای سبک، بنزین با کاستیک، کاستیک مستعمل کروسیلیکی، در اثر شستشوی نفت سفید و میعانات گازی با کاستیک، کاستیک مستعمل نفتیکی و در اثر شستشوی بنزین واحد ویسبرکر با کاستیک، کاستیک مستعمل کروسیلیک فنلی تولید می‌شود. پالایشگاه‌های نفتی ایران، معضل تولید کاستیک مستعمل مواجه‌اند و فرایندهای خنثی‌سازی با اسید سولفوریک و عملیات ته‌نشینی و جداسازی روغن‌ها را انجام می‌دهند و سازمان حفاظت محیط‌زیست ناظر خوبی برای کنترل مجتمع‌های صنعتی به منظور جلوگیری از دفع آن‌ها به محیط‌زیست است. کاستیک‌های مستعمل سولفیدی از طریق فرایند دبلیو آ او براحتی تصفیه می‌شوند. پژوهشگاه صنعت نفت، تلفیق فناوری فرایند اکسایش کاتالیستی (معروف به فرایند سراس^۷ پژوهشگاه) با خنثی‌سازی سولفوریک اسید را به منظور تصفیه کاستیک مستعمل برای پالایشگاه ستاره خلیج فارس ارائه کرد [۸]. شرکت‌های دانش‌بنیان تلفیق فرایندهای اکسایش پیشرفته و فرایندها تصفیه معمولی را برای تصفیه کاستیک مستعمل ارائه کردند. فرایند اکسایش هوازی دبلیو آ او یکی از فرایندهای صنعتی شده در دنیا است؛ همانطور که گفته شد این فرایند برای کاستیک‌های مستعمل کروسیلیک و نفتیکی نیز کاربرد دارد. میزان کاهش سی‌اودی این‌گونه فاضلاب از طریق فرایند بالا در حدود ۶۰ تا ۷۰ درصد است و مراحل لازم برای تصفیه می‌تواند فرایندهای خنثی‌سازی، رقیق‌سازی با فاضلاب و فرایند تصفیه زیستی باشد. از این رو، برای تصفیه کاستیک‌های مستعمل تولیدی ضمن شناسایی ترکیبات آن‌ها، تلفیق فرایندهای مختلف

5. VR₁+VR₂
6. LPG
7. Serox

- یادشده، می‌تواند به تصفیه کاستیک مستعمل انجامد. انتخاب سناریوهای تصفیه بر اساس بررسی‌های فنی و اقتصادی شدنی است. باید گفت که فرایند صنعتی شده در دنیا شامل فرایندهای دبلیو آ او، فرایند اکسایش کاتالیستی، خنثی‌سازی با اسید، فرایندهای انعقاد شیمیایی، شناورسازی و فرایند ازونی است. مصرف برق فرایند ازون‌زنی زیاد است و مصرف ازون با توجه به تأثیر آن در واحدهای فرایندی و سلامت پرسنل چشم‌انداز مناسبی ندارد.
- مراجع**
- [1] Al Jabari, M., "Spent Caustic Treatment Using Advanced Oxidation Processes", A Thesis Presented to the Faculty of the American University of Sharjah, College of Engineering, United Arab Emirates, May (2012).
- [2] Binti, N. A., Ammar, M. "Study of chemical oxygen demand and oil-grease reduction for spent caustic from kerosene treating unit in petroleum industry wastewater treatment plant" Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements For the award of the degree of Bachelor of Chemical Engineering (Pure), Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering University Malaysia Pahang January, (2014).
- [3] Medel, A. Méndez, E. José, L. Lopez, H. José, A. R., Cárdenas, J. Frausto, R. F., Godinez, L. A., Bustos, E. A., Meas Y., "Novel Electrochemical Treatment of Spent Caustic from the Hydrocarbon Industry Using Ti/BDD", Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photo energy Volume, Article ID 829136, 18 pages (2015).
- [4] Sheu, S. H., Weng, H. S. "Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralization and fenton reaction", PII: S0043-1354(00)00466-8, (2000).
- [5] Hawari, A. Ramadan, H. Abu-Reesh, I. Ouederni, M. "A comparative study of the treatment of ethylene plant spent caustic by neutralization and classical and advanced oxidation" Journal of Environmental Management 151, 105-112, (2015).
- [6] "Spent Caustic treatment with OHP Wet Peroxide Oxidation", FMC Foret, Plaza Xavier cugat, 2 edificio c, plant 308174 sant cugat del valles (Barcelona) Espana Email:ohp@fmc.com, www.fmcforet.com.
- [7] Rathore, V. Gupta, S. Thorat, T. S. Rao, P. V. C. Choudary, N. V. Biju, G. "Catalytic oxidation of spent caustic", www.digitalrefining.com/article/1000391, (2011).
- [۸] فرشی، ا. سهیلی، م. روئیایی، س. ج. علیخانی، م. روحانی، ع. ا. حجار، ز. شعبانی، م. ر. "مطالعه و بررسی آزمایشگاهی تصفیه کاستیک‌های مستعمل سولفیدی (Sulfidic Spent Caustic) و انتخاب بهترین روش"، پروژه پژوهشی و تحقیقاتی پژوهشگاه صنعت نفت تهران، (۱۳۹۵).
- [9] Gameel, A. Malash, G. Mubarak, A. A., Hussein, M., "Treatment of Spent Caustic from Ethylene Plant Using Electro-Fenton Technique", American Journal of Environmental Engineering and Science 2(4): 37-46, (2015).
- [10] Cunhua, M. Chen, D. Fupeng, L., Xishang, S., Furong, X., Bin, D., "Oxidative desulfurization of a model fuel using ozone oxidation generated by dielectric barrier discharge plasma combined with $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ catalysis", RSC Adv., 5, 96945, (2015).
- [11] Lavariás, S., Heras H., Pollero, R. J., "Uptake, and Release of the Water-Soluble Fraction of Crude Oil in Different Developing Stages of the Prawn Macro brachium borellii", Arch. Environ. Contam. Toxicol. 47, 215-222, (2004).
- [12] Cunhua, M., Bin D., Ping L. Zhou, N. Shi, A. Ban, L., Hongwei, C., "Deep oxidative desulfurization of model fuel using ozone generated by dielectric barrier discharge plasma combined with ionic liquid extraction", Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20(5), 2769-2774, (2014).
- [13] Waqar, A., "Neutralization of Spent Caustic from LPG Plant at Preem AB Goteborg, Master of Science Thesis in Chemical and Biological Engineering", Department of chemical and biological engineering Chalmers university of technology Goteborg, Sweden, November (2010).
- [14] Izadkhah, B., Nabavi, S. R., Niaei, A., Salari, D., Mahmuodi Badiki, T., Çaylak, N. "Design and Optimization of Bi-Metallic Ag-Zsm5 Catalysts for Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds", J Ind Eng Chem, 18, pp. 2083-2091, (2012).
- [15] Farzi, A., Moslemi Bayram, S., "Treatment of ethylene spent caustic pollutant using sulfuric acid", International journal of scientific and engineering research, Volume 6, Issue 10, October (2015).
- [16] Prakash, N. B., Sockan, V., Jayakaran, P., "Waste Water Treatment by Coagulation and Flocculation", International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT) Volume 3, Issue 2, March (2014).
- [17] Westerhoff, G. P., "Coagulation in wastewater treatment", A Thesis presented in partial fulfillment of the requirement for the degree of master of science in civil engineering at Newark college of engineering, Newyork, New Jersey (1968).
- [18] Farajnezhad, H., Gharbani, P., "Coagulation treatment of wastewater in petroleum industry using poly aluminum chloride and ferric chloride", International journal of recent and applied studies Volumes/ Vol13Issue1/IJRRAS_13_1_25, (2012).

- [19] Hariz, B. I., Halleb, A. Adhoum, N. Monser, L. "Treatment of petroleum refinery sulfidic spent caustic wastes by electrocoagulation", *Separation and Purification Technology* 107 150–157, (2013).
- [20] Graaf, M. D., Bijmans, M. F. M., Abbas, B. Euverink, G. -J. W., Muyzer, G. Janssen, A. J. H., "Biological treatment of refinery spent caustics under halo-alkaline conditions", *Bioresource Technology* 102 7257–7264, (2011).
- [21] Graaffa, M. D., Klok, J. B. M., Bijmans, M. F. M., Muyzer, G. Janssen, A. J. H., "Application of a 2-step process for the biological treatment of sulfidic spent caustics", *water research* 46 723-730, (2012).
- [22] Tezcanum, E. K., Bakir, U., Ogutveren, U., "Electrocoagulation In A Pluhflow Reactor ":The Treatment Of Cattle Abattoir Wastewater By Iron Rod Anodes", 8(2) 461-468, (2014).