

بررسی حذف هیدروکربن از پساب حاوی هیدروکربن‌های نفتی با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته‌ی  
UV/O<sub>3</sub>  
مارال رشیدی‌فرد و مجید امیری

دوره ۴، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۷، صفحات ۱۹۲-۱۸۴

Vol. 4(3), Autumn 2018, 184 – 192

DOI: 10.22034/jewe.2018.108184.1202

**Assessing Hydrocarbon Removal from Oil  
Hydrocarbonous Effluent using UV/O<sub>3</sub>  
Advanced Oxidation**

Rashidifard M. and Amiri M.



[www.jewe.ir](http://www.jewe.ir)

OPEN ACCESS

ارجاع به این مقاله: رشیدی‌فرد م. و امیری م. (۱۳۹۷). بررسی حذف هیدروکربن از پساب حاوی هیدروکربن‌های نفتی با استفاده از اکسیداسیون پیشرفته‌ی UV/O<sub>3</sub>. مجله محیط‌زیست و مهندسی آب، دوره ۴، شماره ۳، صفحات: ۱۹۲ – ۱۸۴.

**Citing this paper:** Rashidifard M. and Amiri M. (2018). Assessing hydrocarbon removal from oil hydrocarbonous effluent using UV/O<sub>3</sub> advanced oxidation. J. Environ. Water Eng., 4(3), 184 – 192. DOI: 10.22034/jewe.2018.108184.1202

[www.SID.ir](http://www.SID.ir)

## بررسی حذف هیدروکربن از پساب حاوی هیدروکربن‌های نفتی با استفاده از روش

### اکسیداسیون پیشرفته ی $UV/O_3$

مارال رشیدی فرد<sup>۱\*</sup> مجید امیری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>گروه فن آوری‌های محیط زیست، پژوهشکده‌ی علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

<sup>۲</sup>گروه محیط زیست، دانشکده‌ی مهندسی منابع طبیعی و بیابان، دانشگاه یزد، یزد، ایران

\*نویسنده مسئول: maral.rashidi.fard@gmail.com

#### مقاله اصلی

تاریخ دریافت: [۱۳۹۶/۰۹/۰۲]

تاریخ بازنگری: [۱۳۹۶/۱۱/۱۸]

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۷/۰۶/۱۵]

#### چکیده

هدف از پژوهش حاضر، بررسی آزمایشگاهی تصفیه‌ی فاضلاب آلوده با هیدروکربن‌های نفتی با روش  $UV/O_3$  می‌باشد. برای پیش‌بینی میزان تخریب آلاینده‌ها غلظت اولیه  $O_3$  و آلاینده‌ها، pH، دمای محلول، زمان واکنش و شدت UV، طراحی شد. برای این منظور از یک راکتور 1 ل شیشه‌ای استوانه‌ای استفاده شد. منبع تابش، لامپ UV کم‌فشار جیوه‌ای با طول موج 254 nm ( $UV-C 30W$ ) بود که در بالای فتوراکتور با جریان ناپیوسته جهت انجام آزمایش  $UV/O_3$  قرار داده شد. غلظت‌های مختلف  $O_3$  (5، 10، 15، 20، 25 و 30 mg/l) آزمایش شد. در غلظت 15 mg/l هیدروکربن‌های نفتی و زمان‌های ماند 5، 10، 20، 30، 40، 50، 60، 100 و 120 min راندمان حذف هیدروکربن‌های نفتی در سیستم  $UV/O_3$  به ترتیب برابر با 15، 28، 31، 36، 42، 52، 56، 73 و 59/5٪ به دست آمد حال آن‌که راندمان حذف COD در همین زمان‌های ماند به ترتیب برابر با 22، 38، 45، 61/5، 67/5، 70، 80، 88/5 و 96/5٪ مشاهده شد. هنگامی که pH اولیه 3، 4، 5، 6، 9، 10، 12 بود، به‌طور تقریبی راندمان حذف هیدروکربن‌ها به ترتیب 75/8، 62، 63/4، 58، 44/8، 35/8 و 30٪ درصد به دست آمد. نتایج آزمایشات در این مطالعه نشان می‌دهد که دوز  $O_3$  20 mg/l در pH = 3 و شدت  $UV$  2/8 W/cm ( $254\text{ nm}$ )، شرایط بهینه بهره‌برداری جهت معدنی شدن هیدروکربن‌ها با راندمان حذف 73٪ پس از 100 min زمان واکنش را فراهم کرد.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروکربن‌های نفتی؛ اشعه‌ی  $UV$ ؛  $O_3$ ؛ تصفیه‌ی فاضلاب؛ راندمان حذف.

## ۱- مقدمه

آن‌ها همچنین یک مدل سینتیکی دقیق برای واکنش حذف رنگ‌زاهای آروبی بر اساس نتایج تجربی خود ارائه دادند. با استفاده از UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و UV/TiO<sub>2</sub>، فوتواکسیداسیون متیل ترشیاری بوتیل اتر (MTBE) که توسط Hu et al. 2008 مورد آزمایش قرار گرفته است نشان داد که انتشار مقادیر زیادی از فاضلاب‌های صنعتی آلوده‌کننده‌ی محیط‌زیست نیازمند به توسعه و پیاده‌سازی فن‌آوری‌های تصفیه‌ی مناسب دارد که قادر باشد آلاینده‌های خطرناک موجود در بسیاری از این جریان‌های صنعتی را از بین ببرد (Aleboye and Olya 2008). در صنعت نفت، آب چرب در مراحل تولید، حمل‌ونقل و پالایش و نیز استفاده از مشتقات به وجود می‌آید. فاز تولید به‌مراتب بزرگ‌ترین منبع این آلودگی است. در طول فرایند تولید، نفت به همراه آب و گاز استخراج می‌شود. هنگامی که در آب موجود باشد، نفت می‌تواند ۵۰ درصد حجم مایع را تشکیل دهد و حتی در پایان عمر مفید چاه‌ها به ۱۰۰ درصد نزدیک شود (Abdelwahab et al. 2009). علاوه بر این، روند پالایش شامل استفاده از مقدار زیادی از آب، به‌ویژه برای تقطیر، هیدروژن، نمک‌زدایی و فرآیندهای خنک‌کننده، منجر به مشکلات مهم آلودگی آب می‌شود (Cerqueira and Costa Marques 2012). رشد پیش‌بینی‌شده در تقاضای جهانی نفت در دو دهه‌ی اخیر نشان می‌دهد که تولید و تخلیه پساب‌های آلوده از صنعت پالایش نفت همچنان افزایش می‌یابد (Yavuz et al. 2010). ترکیب این آب آلوده بسیار متغیر و پیچیده است که بسته به منشأ آن، می‌تواند انواع مختلفی از مواد شیمیایی مانند نمک‌های آلی، هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک، روغن و گریس، فلزات و گاهی مواد رادیواکتیو را شامل شود. به‌ویژه، غلظت ترکیبات فنلی می‌تواند در محدوده‌ی ۲۰-۲۰۰ ppm (Cañizares et al. 2008) باشد، درحالی‌که به‌عنوان مثال، EPA حداکثر حد مجاز تخلیه فنل در فاضلاب را در کمتر از ۱ ppm تعیین می‌کند (Diya'uddeen et al. 2011). با توجه به غلظت زیاد روغن، این جریان‌ها دشوار است. چندین روش معمول برای حذف روغن از آب استفاده‌شده است: شناور، انعقاد شیمیایی، تصفیه‌ی بیولوژیکی (از جمله دفع در تالاب)، جذب

پساب‌های آلوده به نفت با ترکیبات معطر و آلیفاتیک که در نتیجه اثر غیرقابل‌انکار صنایع نفت، گاز و پتروشیمی می‌باشد تأثیر زیادی بر انرژی و اقتصاد جهان دارند (Ntuli and Kuipa, 2011). درحالی‌که فاضلاب این صنعت حاوی بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایل (BTEX)، دی اتیل فتالات (DEP) اثرات بسیار مضر را بر محیط‌زیست و همچنین سلامت انسان دارد، حذف این نوع آلاینده‌ها از فاضلاب‌های صنعتی بسیار مهم است (Shih and Li 2008). اگرچه صاف‌سازی، شناورسازی، و جذب برای تصفیه‌ی فاضلاب تاکنون به‌طور مؤثر مورد استفاده قرار گرفته است (Iakovaleva and Sillanp 2013)، فرایند اکسیداسیون پیشرفته (AOP) روش بسیار قدرتمند برای تخریب مواد آلی از محیط‌های آبی است که در آن‌ها نمی‌توان با استفاده از روش‌های سنتی حذف شوند (Oncescu et al. 2010). بر طبق مطالعاتی که در جهان صورت گرفته است نظیر (Oturán et al. 2011) از فرآیند اکسیداسیون شیمیایی، فتوشیمیایی و الکتروشیمیایی بر اساس تولید کاتالیزوری رادیکال‌های هیدروکسید از طریق واکنش فنتون برای حذف دیورون علف‌کش از محلول آبی استفاده‌شده است. نتایج تجربی آن‌ها نشان داد که ترکیب واکنش فنتون با اکسیداسیون فتوشیمیایی/الکتروشیمیایی می‌تواند منجر به افزایش قدرت اکسیداسیون و افزایش قابل‌ملاحظه میزان حذف دیورون حاصل از علف‌کش شود (Allen 2008). تجزیه و تحلیل جنبشی از این راهبردهای تصفیه نشان می‌دهد که واکنش شبه درجه اول می‌تواند برای تصفیه‌ی دیورون اعمال شود. با استفاده از رنگ‌آمیزی رنگ آتریکوونون و C.I. اسید آبی ۲۵ و اکسیدان‌های مختلف این نتیجه را می‌دهد که میزان رنگ‌زدایی ترکیب H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و Fe(II) با استفاده از اشعه ماورای بنفش بیش‌تر باعث حذف رنگ می‌شوند (Oturán et al. 2011). همچنین، (Aleboye and Olya 2008) با توجه به تخریب فتولیتیک رنگ‌های آروبی با تابش اشعه ماورای بنفش و پر اکسید هیدروژن متمرکز شدند. آن‌ها نشان دادند که با استفاده از تنها ۳/۷۵ W/L از دوز UV در مخلوط واکنش ۱۷/۵ mg/l و ۵۲۵ mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، حدود ۹۰ درصد کل کربن آلاینده را می‌توان در ۱۰۰ min حذف کرد.

جهت انجام فرایند اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توأم UV/O<sub>3</sub> در حذف هیدروکربن‌ها مورد مطالعه از یک محفظه شیشه‌ای به حجم 1 ل ۲ استفاده گردید که درون ظرف خنک‌کننده‌ای به حجم 1 ل ۱۰ قرار گرفته بود. جهت همگن بودن از همزن مغناطیسی استفاده شد. لامپ UV مورد استفاده دارای توان 125 W و طول موج 247/3 nm نانومتر (ساخت کارخانه‌ی ARDA کشور فرانسه) بود که در داخل غلاف کوارتز قرار داده شد. جهت تولید ازن، اکسیژن تغلیظ شده که توسط دستگاه تغلیظ کننده اکسیژن (مدل 3F7 ساخت کارخانه‌ی ARDA کشور فرانسه) تولید شده بود، به ژنراتور (مدل COG-OM Type1A ساخت کارخانه‌ی ARDA کشور فرانسه) هدایت شد. میزان ازن تولید شده معادل 1 g/h در فشار 1 atm و دمای 25 °C بود. ازن تولید شده از طریق لوله‌ای از جنس سیلیکون به‌طور مداوم به داخل نمونه وارد گردیده و ازن اضافی داخل نمونه به درون ظرف حاوی پدید است.

به‌منظور بررسی تأثیر pH بر تجزیه هیدروکربن‌ها، آزمایش‌ها در pH های ۳، ۴، ۵، ۶، ۹، ۱۰، ۱۲ انجام و نمونه‌های جمع‌آوری شده با دستگاه TOC متر (مدل 190 - Rosemount Analytical Dohrmann DC) و اسپکتروفتومتر (مدل Unico4802) مورد آزمایش قرار گرفتند.

ازن (30w/w) به‌عنوان اکسیدکننده، سولفوریک اسید (۹۸٪) و سود برای تنظیم pH که همگی از شرکت مرک تهیه شده بود مورد استفاده قرار گرفت. غلظت‌های مختلف هیدروکربن ۲۰، ۳۰، ۴۰ mg/l و دامنه تغییرات pH در محدوده ۳، ۴، ۵، ۶، ۹، ۱۰، ۱۲ و غلظت‌های مختلف ازن به‌عنوان متغیرهای این تحقیق و زمان انجام واکنشی min ۱۲۰ ثابت در نظر گرفته شد. برای ایجاد اختلاط و توزیع هر چه‌بهرتر رادیکال‌های آزاد تولید شده با استفاده از هیدروژن پر-اکسید در هین واکنش، دو مگنت کوچک با استفاده از دو هیتر مگنت مغناطیسی، به‌منظور اختلاط دائم نمونه‌ها به کار گرفته شد. pH با استفاده از دستگاه pH متر اندازه‌گیری شد

بستر آکنده، تبخیر، جداسازی غشاء، اسمز معکوس و مواردی از این قبیل، اما موفقیت این تکنیک‌ها هرگز کامل نبوده است. دلایلی از جمله ملاحظات اقتصادی تا عملکرد ضعیف حذف، به‌ویژه در مورد ترکیبات سمی رقیق وجود دارد. به‌عنوان مثال، اولترافیلتراسیون (UF) برای حذف روغن از آب بسیار امیدوارکننده است، اما به‌دلیل مهار شدید غشا و موانع اقتصادی محدود شده است (Li et al. 2017). همچنین تصفیه‌ی بیولوژیکی متعارف ترکیبات آلی موجود در فاضلاب‌های صنعت نفت به‌طور گسترده‌ای نشان داده شده است. با این حال، در حال حاضر مشخص شده است که ترکیبات بازدارنده ممکن است به سمیت مزمن در محیط تجدیدشونده کمک کند (Asatekin and Mayes 2009). استفاده از روش‌های کاربردی برای تجزیه ترکیب هیدروکربن‌های نفتی اهمیت بسیار زیادی دارد. بنابراین، هدف از این مطالعه، تجزیه ترکیبات هیدروکربن‌های نفتی به-خصوص فنل توسط کاربرد مخلوطی از اکسیدکننده ازن و اشعه‌ی UV در طی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته‌ی UV/O<sub>3</sub> می‌باشد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱ مواد

در این مطالعه از مخلوط بنزین و گازوئیل به‌عنوان معرف کل هیدروکربن‌های نفتی استفاده شد و مقیاس بررسی میزان کارایی کل کربن آلی بود. آماده‌سازی دستگاه و درجه‌بندی داخلی و خارجی با مخلوط بنزین و گازوئیل در غلظت‌های ۲، ۵، ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ mg/l انجام شد. از دستگاه TOC Analyzer (مدل ANATOC SERIES J) برای اندازه‌گیری کل کربن آلی استفاده شد. این دستگاه بر اساس تجزیه ترکیبات آلی در محیط آبی به کربن دی‌اکسید (CO<sub>2</sub>)، آب، پایه‌ی اسیدی و یا نمک عمل می‌نماید. برای تعیین درجه‌بندی خارجی به ترتیب مقدار ۱، ۱۰، ۱۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ µl از مخلوط حجمی ۱:۱ بنزین و گازوئیل در بالن به حجم ۵۰ ml اضافه شد. با توجه به درجه‌بندی داخلی با محلول پتاسیم فتالات هیدروژن، مقدار TOC در هریک از رقت‌های فوق تعیین شد.



نهایت، پس از گذشت زمان‌ماندهای ۵، ۱۰، ۳۰، ۲۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ min، ۲ ml از نمونه جهت بررسی غلظت هیدروکربن‌ها و COD توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر ۵۰۰۰DT مورد بررسی قرار گرفت. کلیه آزمایش‌ها شامل تعیین مقادیر بهینه pH و نیز زمان واکنش در مراحل مجزا و درد مای محیط انجام گرفت. در هر مرحله با ثابت نگه‌داشتن تمامی متغیرها و تنها با تغییر یک متغیر، مقدار برای پارامتر مورد نظر تعیین گردید.

### ۲-۳ آنالیز نمونه‌ها و تحلیل آماری

پس از تزریق محلول‌های استاندارد و رسم منحنی درجه-بندی، غلظت هیدروکربن‌ها مورد سنجش قرار گرفت. به منظور حذف اثر ازن روی COD، به محلول، ۰/۱ g منگنز اکسید به مدت ۱۵ min قبل از اندازه‌گیری COD افزوده شد. COD با روش موجود در کتاب استاندارد بخش، APHA5220 سنجش گردید. جهت اندازه‌گیری غلظت ازن در محلول از روش تیتراسیون با پتاسیم پرمنگنات استفاده گردید. مقدار ۲۵۰ ml نمونه وارد دو بشر شد و به آن به ترتیب ۱۰۰ و ۱۰ ml ۲M HCl افزوده شد و سپس محلول‌ها با استاندارد پتاسیم پرمنگنات ۰/۲۰ M تیترا شد و تیتراسیون تا ظهور رنگ صورتی ادامه یافت. هر آزمایش در سه مرحله تکرار شد و نتایج به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS نسخه ۱۴ آنالیز و در محیط Excel نمودارها ترسیم شدند. مقادیر میانگین برای هر پارامتر محاسبه و پس از مقایسه با استانداردها نمودارهای مربوطه ترسیم شد. با توجه به سنجش مقادیر ورودی و خروجی هیدروکربن از راکتور، نیاز به بررسی اختلاف بین دو متغیر کمی - کمی در ورودی و خروجی خواهد بود. ابتدا از آزمون کلموگروف اسمیرنوف جهت بررسی نرمال بودن داده‌ها استفاده شده و در صورت نرمال بودن داده‌ها ( $p > 0.05$ ) از آزمون آماری ANOVA استفاده گردد.

### ۳- یافته‌ها و بحث

#### ۳-۱ تأثیر UV، O<sub>3</sub> و UV/O<sub>3</sub>

چگونگی تغییرات راندمان حذف هیدروکربن موجود در محلول واکنش نسبت به تغییرات O<sub>3</sub> در نمودار شکل (۱) نشان داده شده است. با توجه به نمودار ملاحظه می‌گردد که با

و برای تنظیم محدوده‌های pH از HCl و NH<sub>4</sub>OH استفاده گردید. در نهایت اطلاعات به دست آمده از بررسی تأثیر عوامل مختلف بر کارایی روش‌های حذف با استفاده از نرم‌افزار Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

در این آزمایشات برای تعیین مقدار درصد حذف فنل مقدار جذب نمونه‌ها توسط دستگاه TOC متر اسپکتروفوتومتر UNICO 4S2 سنجیده شد و مقدار درصد حذف از رابطه (۱) محاسبه شد:

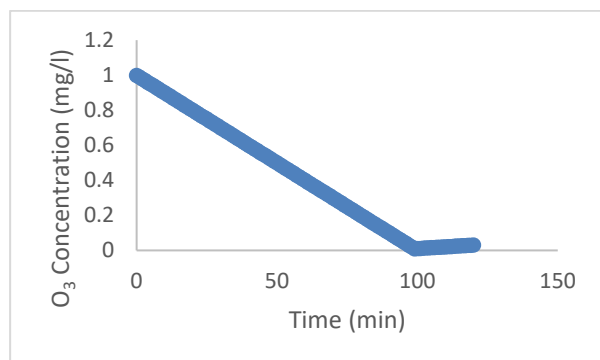
$$\eta = 1 - \text{TOC} / \text{TOC}_{\text{to}} \times (100) \quad (1)$$

که در این رابطه،  $\eta$  راندمان حذف بر حسب درصد، TOC میزان کربن آلی محلول در ابتدای واکنش (to) و TOC میزان کربن آلی محلول پس از گذشت زمان ۹۰ min می‌باشد.

#### ۲-۲ مراحل آزمایش

این تحقیق یک مطالعه توصیفی - تحلیلی و از نوع تجربی - آزمایشگاهی است. مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام گرفت. آزمایش‌های مربوط به فرآیند اکسیداسیون پیشرفته در ظرف راکتور به حجم مفید ۱ l از جنس نسوز و مجهز به همزن، محل تزریق و خروج نمونه و خروجی فاضلاب استفاده گردید. منبع تابش ۲ عدد لامپ UV-C کم فشار جیوه‌ای با طول موج ۲۵۴ nm UV-C30 W، (فیلیپس، هلند) که در بالای فتوراکتور با جریان ناپیوسته برای انجام آزمایش UV/O<sub>3</sub> قرار داده شد بود. غلظت‌های مختلف O<sub>3</sub> (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ mg/l) مورد آزمایش قرار گرفتند. مبنای افزودن حجم‌های ازن بر اساس مطالعات آزمون قبلی بوده است. میزان شار انرژی توسط دو لامپ ۲۸ W/cm<sup>2</sup> بود. تغییر در فاصله‌ی بین لامپ UV و راکتور موجب تغییر در شدت تابش نور می‌شود. لذا، تمام آزمایشات در فاصله‌ی ۱۰ cm از راکتور انجام گرفت. در هر مرحله غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ mg/l از محلول فنل وارد راکتور شده تحت تأثیر تابش UV و غلظت‌های ازن (۳۰-۵) mg/l قرار گرفت. طی تابش پرتو UV، محلول با سرعت ثابت ۸۰ rpm هم زده شد و در

اکسیدکننده در محیط، از راندمان حذف هیدروکربن کاسته می‌شود.



شکل (۲) تجزیه ازن در فرایند UV/O<sub>3</sub> (غلظت اولیه ازن ۲۰ mg/l در حضور پرتو UV)

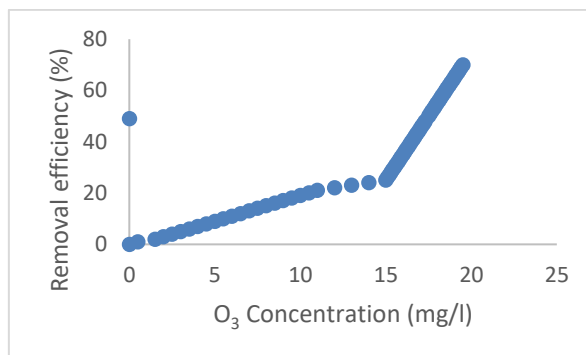
Fig.2 O<sub>3</sub> removal using UV/O<sub>3</sub> process (Initial O<sub>3</sub> concentration = 20 mg/l in the presence of UV)

در زمان ماند ۹۰ min و غلظت ۲۰ mg/l هیدروژن پراکسید، حداکثر راندمان حذف هیدروکربن‌ها ۶۲ درصد به دست آمد. وقتی که هیدروژن پراکسید کافی در محلول وجود دارد تا زمانی که واکنش رادیکال HO<sub>2</sub> از OH کمتر است، رقابت مواد آلی برای واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل وجود دارد.

(Daneshvar et al. 2004) در خصوص حذف مواد آلی با استفاده از اکسیداسیون فتوشیمیایی با ازن نشان دادند که با افزایش ازن، میزان حذف مواد آلی افزایش یافته که با نتایج این مطالعات مطابقت دارد. دلیل این امر آن است که هیدروژن پراکسید در غلظت‌های بالاتر به عنوان یک عامل رایبنده (scavenger) برای رادیکال‌های هیدروکسیل عمل می‌نماید (Karimi et al. 2011).

در مطالعه انجام شده توسط (Kruithof et al. 2007) در زمینه حذف ترکیبات آلی به کمک واکنش نسبت مشابه ای گزارش گردید.

افزایش زمان ماند تا ۳۰ min و افزایش غلظت هیدروژن پراکسید بر راندمان حذف هیدروکربن‌ها افزوده می‌شود. راندمان حذف هیدروکربن‌ها در زمان ماند ۱۲۰ min هم کاهش می‌یابد و به حدود ۴۰-۵۵ درصد می‌رسد. بیشترین کاهش غلظت در زمان ماند ۹۰ min می‌باشد.



شکل (۱) راندمان حذف هیدروکربن‌ها در حضور غلظت‌های ازن (pH=۶-۷)

Fig. 1 Removal efficiency of hydrocarbons in the presence of O<sub>3</sub> (pH=6-7)

نتایج بیان گر آن است که با افزایش مقادیر ازن، میزان حذف هیدروکربن‌ها و COD در نمونه‌ها افزایش یافته است. بیشترین میزان حذف در غلظت ۲۰ mg/l ازن بوده است. در غلظت ۳۰ mg/l ازن، کاهش راندمان حذف مشاهده می‌شود. همان‌گونه که در نمودار شکل‌های (۱) و (۲) دیده می‌شود، با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید و زمان ماند، بر راندمان حذف هیدروکربن‌ها را افزوده می‌شود. ازن به عنوان یک اکسیدکننده قوی، هیدروکربن را به ترکیبات جانبی تجزیه می‌نماید. قدرت اکسیداسیون ازن در محدوده‌ی ۷۸/۱ eV قرار دارد. همچنین این اکسیدکننده به دلیل تولید رادیکال اکسیژن، مانع از ایجاد حفره می‌گردد.

الکترون رها شده از ازن منجر به جذب اکسیژن می‌گردد؛ اکسیژن رادیکالی O<sub>2</sub> ایجاد می‌گردد که خود در برخورد با سایر مولکول‌های ازن رادیکال پراکسید و هیدروکسیل تولید می‌نماید. البته در زمان ماند بیش از ۹۰ min به دلیل اتمام

می‌باشد. لذا راندمان حذف هیدروکربن‌ها در حالت اسیدی محلول حاوی هیدروکربن‌ها بالاتر می‌باشد.

دوز UV در این مطالعه از ۲ لامپ UV با طول موج nm ۲۵۴ استفاده گردید. با توجه به شکل ۲، راندمان فرآیند فتوکاتالیستی برای غلظت اولیه هیدروکربن ۵ mg/l، با افزایش زمان پرتودهی از ۵ به ۱۲۰، راندمان حذف از ۰/۰۸ به ۲۷/۷ می‌رسد. فتواکسیداسیون هیدروکربن‌ها توسط تابش نور UV در pH=۷ در جدول (۲) نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل (۵) دیده می‌شود، در زمان ماند ۵ تا ۱۲۰ min و در غلظت اولیه هیدروکربن‌ها ۲۰ mg/l و pH خنثی راندمان حذف هیدروکربن‌ها بین ۱۵ تا ۷۲٪ می‌باشد. در زمان‌های ماند بیش از ۱۰۰ min، راندمان حذف کاهش یافت طوری که در زمان ماند ۱۲۰ min، راندمان حذف از ۷۲ به مقدار ۵۹/۵٪ کاهش یافت. این بیانگر این مطلب است که با افزایش زمان ماند از مقادیر مؤثر پراکسید هیدروژن کاسته شده است طوری که در واکنش با UV مقادیر مؤثری رادیکال هیدروکسیل تولید نشده است.

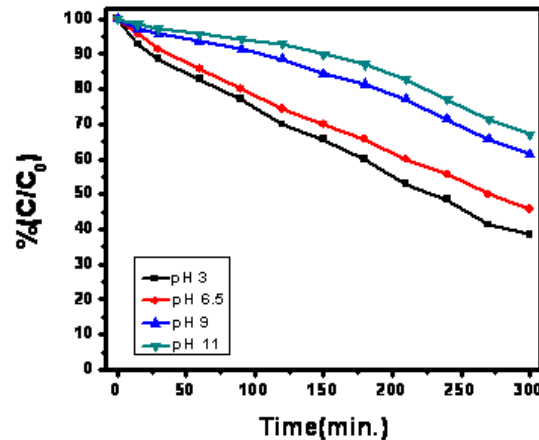
Seid Mohammadi and Movahedian (2010) به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت عامل اکسیدکننده تا حد معینی آهنگ واکنش را افزایش می‌دهد و هنگامی که از حد معینی افزایش یافت اثر معکوس در حذف ماده‌ی آلی دارد. غلظت ۰/۰۵ M هیدروژن پراکسید بیشترین کارایی را در حذف ۴- کلرو فنل نشان داد. (Tizaoui et al. (2007) طی تحقیق بر روی تصفیه‌ی شیرابه‌ی لندفیل با ازن و ترکیب ازن با هیدروژن پراکسید، نشان دادند که با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید، میزان حذف آلاینده افزایش نمی‌یابد (غلظت ۲ g/l با بازده ۹۴٪ بیشترین کارایی را نشان داد) که نتایج به دست آمده از این مطالعه با نتایج مطالعه‌ی حاضر هم‌خوانی دارد. واکنش مستقیم ازن با ترکیباتی است که دارای پیوند دوگانه هستند. ازن در واکنش غیرمستقیم، با تولید هیدروکسیل با تمام ترکیبات موجود واکنش می‌دهد. در نمونه‌ی سنتیک تمامی ازن صرف واکنش هیدروژن با هیدروکربن‌ها می‌گردد. ازن در واکنش مستقیم با ترکیبات آلی، از قبیل دترجنت‌ها و بنزن موجود در فاضلاب، واکنش می‌دهد. در واکنش غیرمستقیم ازن، رادیکال‌های

جدول ۱ اثر pH اولیه محلول در حذف هیدروکربن از محیط آبی در مدت زمان ۳۰ دقیقه

Table 1 Effect of the solution initial pH in the removal of hydrocarbon from aqueous media within 30 min

ردیف	pH اولیه	pH نهایی	درصد حذف	میزان تجزیه (min <sup>-1</sup> )
1	3	2.9	75.8	$1.34 \times 10^{-3}$
2	4	3.56	63.4	$0.72 \times 10^{-3}$
3	5	4.43	62.1	$0.56 \times 10^{-3}$
4	7	6.55	58.4	$0.54 \times 10^{-3}$
5	9	8.91	44.8	$0.42 \times 10^{-3}$
6	10	9.83	35.8	$0.33 \times 10^{-3}$
7	12	11.63	30	$0.2 \times 10^{-3}$

فتولیز مستقیم O<sub>3</sub> در طی فرآیند UV/O<sub>3</sub> در آب خالص در اثر تابش پرتو UV در نمودار شکل (۲) آمده است. فتولیز مستقیم O<sub>3</sub> منجر به تولید رادیکال‌های OH می‌گردد که در نهایت هیدروکربن‌های موجود در نمونه را تجزیه می‌نماید.



شکل (۳) راندمان حذف هیدروکربن‌های آلی در pHهای مختلف

Fig. 3 Removal efficiency of organic hydrocarbons at different pHs

### ۲-۳ اثر pH بر راندمان حذف هیدروکربن‌ها

از پارامترهای دیگر مؤثر بر فرآیند pH می‌باشد. جدول (۱) به بررسی تأثیر pH بر راندمان حذف هیدروکربن‌ها (درصد) در فرآیند UV/O<sub>3</sub> می‌پردازد. همان‌گونه که شکل (۳) نشان می‌دهد ترکیبی از آب و هیدروکربن‌های آلی که دارای ۳ pH= است بیشترین میزان افت غلظت هیدروکربن‌ها را دارا

آن‌ها بر قطعات کوچک‌تر می‌گردد. به طوری که استفاده از فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی می‌تواند تا حداکثر ۷۲٪ موجب تخریب هیدروکربن‌ها گردد.

۳- تابش پرتو U V به تنهایی دارای حداکثر راندمان ۲۸٪ می‌باشد. در این فرایند، سرعت تجزیه‌ی هیدروکربن‌های آلی به عوامل متعددی نظیر pH و غلظت هیدروژن پراکسید (ماده‌ی اکسیدکننده)، زمان تماس و غلظت اولیه‌ی ماده‌ی آلی بستگی دارد.

۴- با توجه به نتایج به دست آمده، این فرایند، روشی مناسب برای حذف هیدروکربن‌های آلی از فاضلاب صنایع نفتی توصیه می‌گردد.

## Reference

- AbdelWahab O., Amin N. K. and El Ashtoukhy E. S. Z. (2009). Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 163, 711–716.
- Aleboye A. and Olya M. E. (2008). Electrical energy determination for an azo dye decolorization and mineralization by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. *Chem. Eng. J.*, 137, 518–24.
- Allen. E.W. (2008). Process water treatment in Canada's oil sands industry: I. Target pollutants and treatment objectives. *J. Environ. Eng. Sci.*, 7, 123–138.
- Asatekin. A. and Mayes. A. M. (2009). Oil industry wastewater treatment with fouling resistant membranes containing amphiphilic comb copolymers. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 4487–4492.
- Cerqueira A.A. and Costa Marques. M.R. (2012). Electrolytic treatment of wastewater in the oil industry, in: J. Salgado Gomes (Ed.), *New Technologies in the Oil and Gas Industry*, INTECH, 2012, pp. 3–27.
- Cañizares P., Jiménez C., Martínez F., Rodrigo M. A. and Sáez C. (2008). Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions. *J. Hazard. Mater.*, 151, 44–51.
- Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N. and Behnajady M. A. (2004). Photooxidative degradation of Acid Red 27 (AR27): modeling of reaction kinetic and influence of operational parameters. *J. Environ. Sci. Health Part A.*, 39(9), 2319–2332.
- Diya'uddeen B. H., Ashri W. M., Daud W. and Abdul Aziz A. (2011). Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review. *Process Saf. Environ. Prot.*, 89, 95–105.
- Iakovaleva E. and Sillanp M. (2013). The use of low-cost adsorbents for wastewater purification in mining industries. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 20, 7878–99.

هیدروکسیل تولیدشده از ازن با تمام ترکیبات موجود در فاضلاب، با فلزات و ترکیبات آلی نیز واکنش می‌دهد که سبب افت بازده در نمونه‌ی واقعی می‌گردد (Malakootian and Asadi 2011).

## ۴- نتیجه‌گیری

۱- با توجه به افزایش غلظت مواد آلی در آب‌های سطحی، در سال‌های اخیر استفاده از مواد اکسیدکننده نظیر هیدروژن پراکسید و ازن و UV به عنوان عوامل گندزدایی در دسترسی، توصیه می‌گردد.

۲- تابش UV و ازن موجب فتولیز ازن از طریق فرآیندهای نوری - القایی شبیه واکنش فوتوفنتون می‌گردد و موجب تولید رادیکال‌های O فتولیز مستقیم مولکول‌های هیدروکربنی تبدیل و تجزیه



- Hu Q., Zhang C., Wang Z., Chen Y., Mao K., Zhang X., Xiong Y. and Zhu M. (2008). Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub>. *J. Hazard. Mat.* 154, 795–803.
- Karimi B., Ehrampoush M. H., Mokhtari M. and Ebrahimi A. (2011). Comparisons of three advanced oxidation processes in organic matter removal from esfahan composting factory leachate. *Iran. J. Health Environ.*, 4(2), 149-158 [In Persian].
- Kruithof J. C., Kamp P. C. and Martijn B. J. (2007). UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment: A practical solution for organic contaminant control and primary disinfection. *Ozone. Sci. Eng.*, 29(4), 273-280.
- Li Y., Mei H. and Fang H. (2017). A review of treating oily wastewater. *Arab. J. Chem.*, 10, S1913–S1922.
- Ntuli F. and Kuipa P. K. (2011). Muzenda, designing of sampling programs for industrial effluent monitoring. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 18, 479–484.
- Malakootian M. and Asadi M. (2011). Efficiency of the oxidation process for the removal of phenol from aqueous solutions. *Water Wastewater*, 3, 46-52 [In Persian].
- Oncescu T., Stefan M. I. and Oancea P. (2010). Photocatalytic degradation of dichlorvos in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 17, 1158–1166.
- Oturan M. A., Oturan N., Edelahi M. C., Podvorica F. I. and Kacemi K. E. (2011). Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. *Chem. Eng. J.*, 171, 127–35.
- Seid Mohammadi A. and Movahediyani H. (2010). P-chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology. *Water Wastewater*, 4, 43-49 [In Persian].
- Shih Y. and Li M. (2008). Adsorption of selected volatile organic vapors on multiwall carbon nanotubes. *J. Hazard. Mat.* 154, 21–28.
- Tizaoui C., Bouselmi L., Mansouri L. and Ghrabi A. (2007). Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *J. Hazard. Mat.*, 140, 316-324.
- Yavuz Y., Koparal A.S. and Ögütveren, Ü.B. (2010). Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desal.*, 258(1–3), 201–205.

## Assessing Hydrocarbon Removal from Oil Hydrocarbonous Effluent using UV/O<sub>3</sub> Advanced Oxidation

Maral Rashidifard<sup>1\*</sup> and Majid Amiri<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Technologies, Institute of Environmental Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Desert Engineering, University of Yazd, Yazd, Iran

\*Corresponding author: maral.rashidi.fard@gmail.com

### Original Paper

Received: November 23, 2017

Revised: February 07, 2018

Accepted: October 07, 2018

### Abstract

The purpose of this study was to experimentally investigate the treatment of petroleum hydrocarbons-contaminated wastewater using UV/O<sub>3</sub> method. To predict the degree of pollutant destruction, the initial concentrations of O<sub>3</sub> and pollutant, pH, solution temperature, reaction time and UV intensity were designed. For this purpose, 1-liter cylindrical glass reactor was used. The radiation source was a low-pressure mercury UV lamp with 254-nanometer wavelength (30 W UV-C) placed on the top of the batch photoreactor in order to perform UV/O<sub>3</sub> experiments. Different concentrations of O<sub>3</sub> (5, 10, 15, 20, 25, and 30 mg/l) were tested. In a concentration of 15 mg/l petroleum and contact time of 5, 10, 30, 20, 40, 50, 60, 100, and 120 minutes, the removal rate of hydrocarbons in the UV/O<sub>3</sub> system was 15, 28, 31, 36, 42, 52, 56, 73, and 59.5%, whereas, the COD removal efficiency at the same contact times was 22, 38, 45, 61.5, 67.5, 70, 80, 88.5, 76.5% respectively. When the initial pH was 3, 4, 5, 6, 9, 10, and 12, the approximately efficiency of hydrocarbon removal was 75, 8, 62, 63, 4, 58, 44, 8, 35, 8, and 30% respectively. The results of this study showed that 20 mg/l O<sub>3</sub> dose at pH = 3 and UV intensity of 2.8 W/cm (254 nm), the optimal utilization conditions for mineralization of hydrocarbon provide 73% removal after 100 minutes of reaction time.

**Keywords:** Petroleum Hydrocarbons; UV Ray; O<sub>3</sub>; Wastewater Treatment; Removal Efficiency.