

مدل سازی فرآیندی و بررسی سینتیکی تصفیه پساب پالایشگاه نفت در یک راکتور فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات TiO_2

فاطمه شاهرزایی^{۱*}، آریتا شافعی^۲ و امیرمحمد منصوری^۳

۱- جهاد دانشگاهی، واحد استان کرمانشاه، ایران

۲- شرکت پالایش نفت، استان کرمانشاه، ایران

۳- دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات اپیدمیولوژی، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۳/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۱۹

چکیده

در این پژوهش اکسیداسیون فتوکاتالیستی و معدنی سازی پساب پالایشگاه نفت در یک سوسپانسیون آبی از دی اکسید تیتانیوم (۲۰٪ روتایل، ۸۰٪ آناتاز) در یک راکتور ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایشات بر اساس طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) طراحی گردید و با استفاده از متدولوژی پاسخ سطح، آنالیز و بررسی شد. به منظور بررسی فرآیند چهار متغیر فرآیندی که نقش اساسی در فرآیند فتوکاتالیستی دارند، انتخاب شدند این چهار متغیر عبارتند از: pH محیط (۲-۱۰)، غلظت کاتالیست (۰-۲۰۰ mg/l)، دما (۵/۲۲ °C-۵/۵۷ °C) و زمان واکنش (۳۰-۱۵۰ min) و حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی کل (TCOD) به عنوان پاسخ فرآیندی انتخاب گردید. بر اساس نتایج ANOV، اثرات درجه اول کلیه متغیرها (pH، دما، غلظت کاتالیست و زمان) و اثرات درجه دوم pH، غلظت کاتالیست و دما بیشترین تأثیر را بر روی فرآیند حذف COD کل داشتند. بیشترین مقدار حذف COD با راندمان حذف ۸۳٪ در شرایط pH=۶، غلظت کاتالیست ۱۰۰ mg/l، دما ۴۵ °C و زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. همچنین نتایج سینتیکی به دست آمده نشان داد که انرژی فعال سازی برای تبدیل TCOD مقدار ۱۹-۳۴ kg/mol می باشد.

کلمات کلیدی: راکتور فوتوکاتالیستی، مدل سازی فرآیندی، تصفیه پساب پالایشگاهی، نانو ذرات، بررسی سینتیکی

مقدمه

که می تواند منجر به آلودگی شدید خاک و آب های سطحی شود. مقدار و ویژگی پساب تولید شده از پالایشگاه نفت به چگونگی فرآیندهای پالایش بستگی دارد. به طور معمول پساب پالایشگاه نفت حاوی ۲۰-۲۰۰ mg/l فنل، ۱-۱۰۰ mg/l بنزن،

پساب پالایشگاه نفت حاوی غلظت بالایی از هیدروکربن های نفتی آروماتیک و آلیفاتیک می باشد

پیشرفته، استفاده از نیمه هادی‌ها در معرض نور که به عنوان واکنش‌های فتوکاتالیکی هتروژن شناخته می‌شوند، توجه محققین را به خود معطوف کرده است.

در فرآیندهای فتوکاتالیکی هتروژن اغلب از TiO_2 همراه با نور UV برای تخریب مواد آلی غیر قابل تجزیه استفاده می‌شود. این فرآیند با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل تحت شرایط واکنشی ملایم، توانایی تبدیل مواد غیر قابل تجزیه بیولوژیکی به مواد بی‌خطر مانند H_2O و CO_2 را دارد.

متدولوژی پاسخ سطح (RSM)^۲ یک روش بسیار کاربردی در طراحی و بهینه‌سازی فرآیندها و بهبود طراحی‌های موجود می‌باشد [۱۵]. این متدولوژی نسبت به روش‌های قدیمی که در آنها همه متغیرها را ثابت در نظر گرفته و تنها یکی را تغییر می‌دادند^۳ بسیار کاربردی‌تر است این روش می‌تواند اثرات برهم‌کنشی متغیرها و در نهایت اثرات کلی آنها را بر روی فرآیند نشان دهد [۱۶]. در سال‌های اخیر متدولوژی پاسخ سطح (RSM) برای بهینه‌سازی و بررسی اثرات برهم‌کنشی متغیرهای مستقل در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی و بیوشیمیایی استفاده شده است [۱۷-۲۰].

در فرآیندهای فتوکاتالیکی متغیرهای زیادی همچون UV، COD، مقدار کاتالیزور، دما و pH بر روی فرآیند تأثیر می‌گذارند. اما به هر حال تاکنون اثرات ویژه هر کدام و همچنین اثرات برهم‌کنشی آنها بر روی فرآیند تصفیه پساب‌های نفتی مورد بررسی قرار نگرفته است. به علاوه روش‌های مرسوم برای تصفیه‌سازی فرآیندهایی که دارای چند متغیر می‌باشد، معمولاً به صورت ثابت نگه‌داشتن تمام متغیرها و تغییر دادن تنها یک متغیر صورت می‌گیرد که این کار وقت‌گیر بوده و نمی‌تواند اثرات متقابل متغیرها را به خوبی نشان دهد.

$10-0/1$ mg/l کروم و $10-0/2$ mg/l سرب با COD $200-600$ mg/l می‌باشد [۱].

فیل و مشتقات فنلی که در خروجی پالایشگاه‌های نفت وجود دارند به دلیل سمیت بالا، پایداری، قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی بسیار پایین و توانایی باقی‌ماندن در محیط برای مدت‌های طولانی، خطر بسیار جدی برای محیط زیست محسوب می‌شوند. بنابراین، توسعه و گسترش روش‌های اقتصادی و مؤثر برای حذف این آلاینده‌ها از خروجی پالایشگاه‌های نفت و احیای چرخه گردش آب در طبیعت امری ضروری است.

روش‌های معمول و کلاسیک تصفیه پساب‌های نفتی بر اساس روش‌های فیزیکی-شیمیایی، روش‌های مکانیکی و تصفیه بیولوژیکی در واحد تصفیه لجن فعال می‌باشد. روش‌های مختلف از جمله استفاده از منعقدکننده‌ها، انعقاد یافته با سانتریفیوژ، جذب، اولترافیلتراسیون، اکسیدان‌های شیمیایی و غشاءها توسط محققین برای تصفیه پساب‌ها به کار گرفته شده است [۲-۱۲]. اما این روش‌ها هر کدام دارای معایبی می‌باشند که از آن جمله می‌توان به تولید لجن شیمیایی، کنترل شدید شرایط واکنش‌ها، کارایی کم، سرعت واکنش پایین و کارایی در محدوده کوچکی از pH اشاره کرد [۱۳ و ۱۴].

در سال‌های اخیر توجه محققین به فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP)^۱ معطوف شده است که اکثر این روش‌ها با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌تواند محدوده گسترده‌ای از مولکول‌های آبی را تخریب و تجزیه نمایند.

رادیکال‌های هیدروکسیل پتانسیل اکسیداسیون شیمیایی بالای $2/8$ ولت نسبت به دیگر اکسیدان‌ها دارند به عنوان مثال پتانسیل اکسیداسیون شیمیایی H_2O_2 ، O_3 و HOCl به ترتیب برابر $2/07$ ، $1/78$ و $1/49$ W می‌باشد که همه آنها نسبت به رادیکال‌های OH، قدرت اکسیداسیون پایین‌تری دارند.

در سال‌های اخیر در میان روش‌های اکسیداسیون

1. Advanced Oxidation Process
2. Response Surface Methodology
3. One Variable

پیکربندی راکتور

شکل ۱ فوتو راکتور استفاده شده در این مطالعه را نشان داده است. این فوتو راکتور به حجم ۱۲۰۰ ml مقطوع مخروطی از جنس کامپوزیت پلیمری می‌باشد که به منظور جلوگیری از خروج پرتوهای فرابنفش، دور آن یک پوشش فلزی قرار داده شد. ابعاد این راکتور (قطر درونی) $10 \times$ (قطر بیرونی) $12 \times$ (ارتفاع) 28 می‌باشد که در داخل آن یک لامپ جیوه (۲۲۰-۵۵۰ nm) 400 w قرار دارد که بالاترین طول موج آن در ناحیه 365 nm می‌باشد. شدت نور UV در اطراف لامپ در حدود 520 mw/cm² می‌باشد. یک پمپ در قسمت پایین راکتور برای ایجاد جریان چرخشی آب نصب شده است همچنین با استفاده از کمپرسور هوا، هوا با سرعت ۳ l/min وارد راکتور می‌شود.

طراحی آزمایشات و مدل‌سازی ریاضی آنها

برای طراحی آزمایشات از روش طراحی ترکیبی مرکزی استفاده گردید و متدولوژی پاسخ سطح برای بهینه‌سازی چهار متغیر مهم فرآیندی (pH، دما، غلظت کاتالیست و زمان واکنش) به کار گرفته شد. بازه این متغیرها برای pH، دما، غلظت کاتالیست و زمان واکنش به ترتیب برابر با $2-10$ ، $20-30$ ، $0-200$ mg/l، $22/5-52/5$ °C و $150-300$ min. کارایی حذف COD به عنوان پاسخ فرآیندی در شرایط عملیاتی مختلف اندازه‌گیری شد. جدول ۱ متغیرهای مطالعه شده و مقدار آنها را نشان می‌دهد.

این طراحی شامل ۳۰ آزمایش براساس ۵ سطح مختلف از متغیرها است پس از انجام آزمایشات، ضرایب هر یک از متغیرها در مدل با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{44} X_4^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{14} X_1 X_4 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{24} X_2 X_4 + \beta_{34} X_3 X_4 \quad (1)$$

بنابراین، در این مطالعه طراحی ترکیبی مرکزی (CCD)^۱ برای بهینه‌سازی و مدل‌سازی فرآیند حذف مواد آلی از پساب پالایشگاه نفت قبل از تخلیه به واحد تصفیه بیولوژیکی با استفاده از فرآیند UV/TiO₂ به کار گرفته شده است.

در این پژوهش، با تغییر ۴ پارامتر pH، غلظت کاتالیست، دما و زمان واکنش فرآیند تجزیه مواد آلی با استفاده از دستگاه GC-Mass مورد بررسی قرار گرفت. همچنین حذف اکسیژن کل مورد نیاز شیمیایی به منظور بررسی میزان معدنی‌سازی مواد آلی توسط فرآیند UV/TiO₂ اندازه‌گیری شد و سپس ضرایب سنتیکی واکنش که در طراحی واحدهای بزرگ فتوکاتالیستی به کار گرفته می‌شود، تعیین گردید.

فعالیت‌های آزمایشگاهی

ویژگی‌های پساب

تست‌های آزمایشگاهی با استفاده از نمونه‌های پساب پیش تصفیه شده (بعد از روش‌های فیزیکوشیمیایی) صورت گرفت. نمونه‌ها از محل ورودی واحد تصفیه بیولوژیکی تصفیه خانه پالایشگاه نفت کرمانشاه جمع‌آوری شد. مقدار TCOD، این پساب برابر 220 mg/l می‌باشد. سایر ویژگی‌های فاضلاب عبارتند از: pH=۷/۱، کدورت 85 NTU و $TDS=560$ mg/l

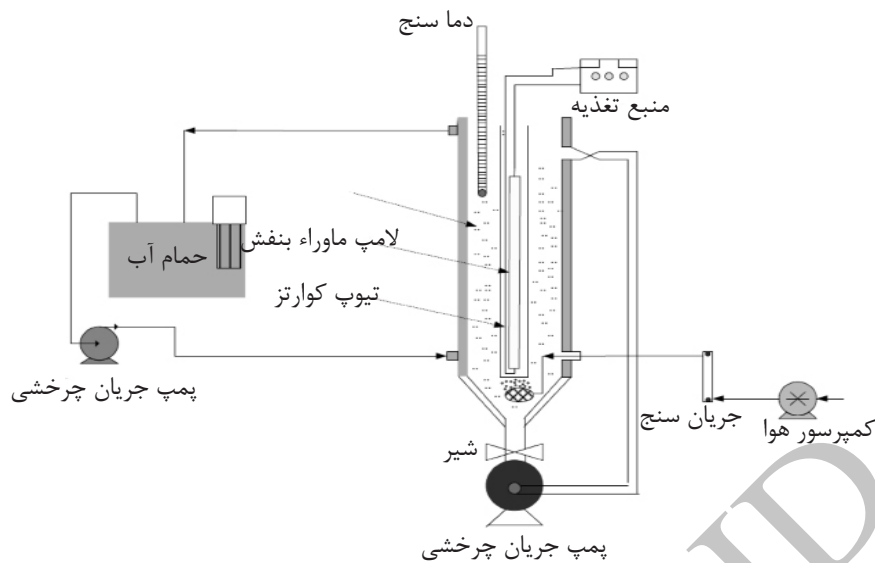
مواد شیمیایی

دی اکسید تیتانیوم استفاده شده در این مطالعه (Degussa p25) شامل 80% آناتاس و 20% روتیل با اندازه ذرات 30 nm و سطح 50 m²/g می‌باشد که از شرکت Plasmachem خریداری شد. همچنین اسید سولفوریک و هیدروکسید پتاسیم برای تنظیم pH استفاده گردید.

روش‌های اندازه‌گیری

غلظت اکسیژن مورد نیاز شیمیایی با روش استاندارد اندازه‌گیری شد [۲۱]. برای اندازه‌گیری TCOD روش کالریمتری به کار گرفته شده و سپس برای اندازه‌گیری مقدار COD یک اسپکتروفتومتر DR5000 – Hach- USA در طول موج 600 nm مورد استفاده قرار گرفت.

1. Central Composite Design



شکل ۱- فوتوراکتور طراحی شده

جدول ۱- سطوح و محدوده آزمایشگاهی متغیرهای مطالعه شده

متغیرها	مقدار و سطح				
	(-۱/۵)	-۱	۰	+۱	
غلظت اولیه COD (mg/l)	۲۰۰	۳۰۰	۵۰۰	۷۰۰	۸۰۰
هیدروژن پروکساید (mM)	۲/۲	۴/۴	۸/۸	۱۳/۲	۱۵/۴
pH	۱/۵	۳	۶	۹	۱۰/۵
زمان واکنش (min)	۴۵	۶۰	۹۰	۱۲۰	۱۳۵

مختلف خطی، دو بعدی و چند بعدی، مکعبی و همچنین آنالیز ANOVA نشان داد که حذف TCOD با مدل درجه ۲ به خوبی مطابقت دارد. ضرایب رگرسیون چندگانه برای حذف TCOD در جدول ۳ نشان داده شده است.

بررسی میزان مؤثر بودن هر متغیر با استفاده از مقادیر F-test و P-value صورت گرفت. بر اساس مقادیر P، متغیرهای A، B، C، D، A²، B³، D²، BD، موثرترین متغیرها بر روی فرآیند می‌باشند. سایر متغیرها اثر زیادی بر روی فرآیند نداشته و به منظور ساده سازی از مدل حذف گردید. اثرات هر یک از متغیرها در (شکل ۲) رسم شده است. همان طور که در شکل مشاهده می‌شود، اثرات درجه اول همه متغیرها و اثرات درجه دوم دما، pH و غلظت کاتالیست بیشترین تأثیر را بر روی فرآیند دارند.

1. ANOVA

که در این فرمول i و B به ترتیب ضرایب خطی، چندگانه و ضریب رگرسیون می‌باشند. همچنین آنالیز واریانس^۱ برای آنالیز گرافیکی داده‌ها و به دست آوردن برهم‌کنش بین متغیرها و پاسخ فرآیندی به کار گرفته شد. نحوه برازش مدل و همچنین بررسی تأثیر متغیرها با استفاده از F-test بررسی گردید. متغیرهای مدل در سطح ۹۵٪ اطمینان مورد بررسی قرار گرفتند.

بحث و نتایج

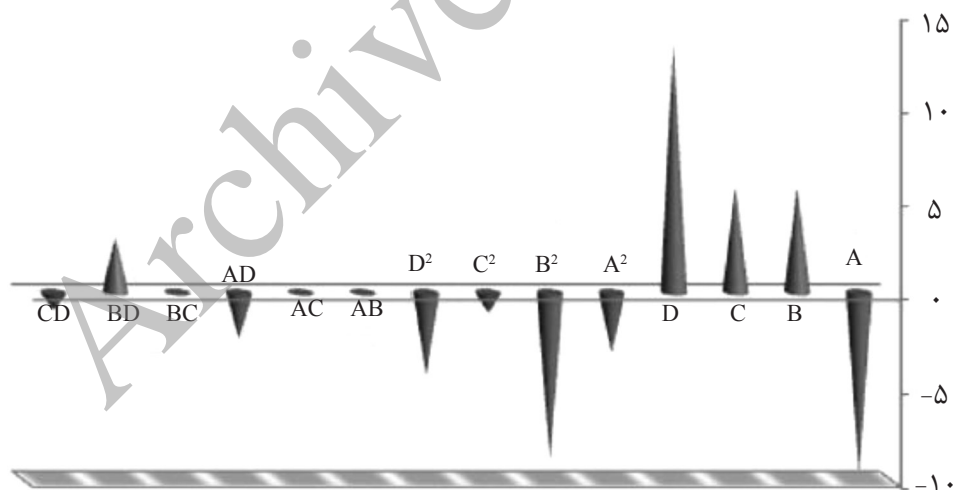
بررسی تطبیق یافتن مدل و آنالیزهای آماری مربوط به داده‌های آزمایشگاهی برای حذف COD از فاضلاب پالایشگاه نفت در جدول ۲ نشان داده شده است. همان طوری که در این جدول نشان داده شده است مقادیر آزمایشگاهی و مقدار پیش‌بینی شده برای کارایی حذف TCOD بسیار به هم نزدیک می‌باشند. بررسی تطبیق یافتن داده‌ها با مدل‌های

جدول ۲- شرایط آزمایشگاهی و نتایج به دست آمده

شماره	متغیرها				پاسخها	
	فاکتور ۱	فاکتور ۲	فاکتور ۳	فاکتور ۴	درصد حذف COD	
	غلظت اولیه COD (mg/l)	هیدروژن پروکساید (mM)	pH	زمان واکنش (min)	واقعی	پیش بینی
۱	۵۰۰	۸/۸	۶	۹۰	۹۱	۲۴/۹۰
۲	۵۰۰	۸/۸	۶	۴۵	۵/۸۱	۱۹/۷۸
۳	۲۰۰	۸/۸	۶	۹۰	۹۸	۷۴/۹۷
۴	۵۰۰	۲/۲	۶	۹۰	۷۲	۱۰/۷۳
۵	۷۰۰	۱۳/۲	۹	۱۲۰	۵/۵۹	۰۳/۶۱
۶	۵۰۰	۱۵/۴	۶	۹۰	۱/۸۹	۴۴/۸۴
۷	۵۰۰	۸/۸	۶	۹۰	۷/۸۰	۲۴/۹۰
۸	۷۰۰	۴/۴	۹	۱۲۰	۴۴	۵۳/۴۰
۹	۷۰۰	۴/۴	۳	۱۲۰	۶۸	۷۱/۷۲
۱۰	۷۰۰	۱۳/۲	۳	۱۲۰	۲/۸۷	۴۲/۸۶
۱۱	۵۰۰	۱۳/۲	۶	۹۰	۸۹	۲۴/۹۰
۱۲	۳۰۰	۸/۸۰	۹	۱۲۰	۷۷	۰۳/۷۸
۱۳	۳۰۰	۱۳/۲	۹	۶۰	۵/۷۵	۴۹/۷۰
۱۴	۷۰۰	۴/۴	۹	۶۰	۵۰	۸۸/۵۵
۱۵	۵۰۰	۸/۸	۱۰.۵	۹۰	۷۵	۶۰/۷۵
۱۶	۳۰۰	۸/۸	۹	۱۲۰	۷۴.۷	۲۴/۷۸
۱۷	۳۰۰	۴/۴	۳	۶۰	۷۸	۱۷/۷۶
۱۸	۵۰۰	۸/۸	۶	۹۰	۸۶	۲۴/۹۰
۱۹	۵۰۰	۸/۸	۶	۹۰	۹۳.۵	۲۴/۹۰
۲۰	۳۰۰	۴/۴	۹	۶۰	۶۶	۰۸/۶۹
۲۱	۳۰۰	۱۳/۲	۳	۶۰	۶۵	۷۷/۷۰
۲۲	۷۰۰	۴/۴	۹	۶۰	۳۳.۲	۱۸/۳۴
۲۳	۵۰۰	۸/۸	۶	۹۰	۹۵	۲۴/۹۰
۲۴	۳۰۰	۱۳/۲	۳	۱۲۰	۸۹.۱	۸۲/۸۷
۲۵	۵۰۰	۸/۸	۶	۱۳۵	۹۶	۷۵/۹۵
۲۶	۷۰۰	۴/۴	۳	۶۰	۵۸.۳	۰۶/۵۷
۲۷	۷۰۰	۱۳/۲	۳	۶۰	۷۳.۳	۹۷/۷۱
۲۸	۳۰۰	۴/۴	۳	۱۲۰	۹۸	۴۲/۹۴
۲۹	۵۰۰	۸/۸	۱۰.۵	۹۰	۵۵.۴	۲۴/۵۱
۳۰	۸۰۰	۸/۸	۶	۹۰	۷۳.۸	۵۰/۷۰

جدول ۳- ضرایب معادله رگرسیون خطی و نتایج به دست آمده از ANOVA قبل از حذف مدل ترم‌های غیر چشمگیر

مدل	ضریب برآورد	خطای استاندارد	مجموع مربع‌ها (SS)	درجه آزادی (DF)	میانگین مربع (MS)	F-value	Prob> F	
A	-۹/۰۸	۱/۸۷	۱۶۸۹/۴۲	۱	۱۶۸۹/۴۲	۶۶/۲۸	۰/۰۰۰۱>	معنی دار
B	۳/۷۸	۱/۱۲	۲۹۲/۶۱	۱	۲۹۲/۶۱	۱۱/۴۸	۰/۰۰۴۱	معنی دار
C	-۸/۱۲	۱/۱۲	۱۳۵۰/۶۸	۱	۱۳۵۰/۶۸	۵۲/۹۹	۰/۰۰۰۱>	معنی دار
D	۵/۸۵	۱/۱۲	۷۰۱/۸۵	۱	۷۰۱/۸۵	۲۷/۵۴	۰/۰۰۰۱>	معنی دار
A ²	-۲/۷۲	۱/۱۲	۸۴/۱۲	۱	۸۴/۱۲	۳/۳۰	۰/۰۵	معنی دار
B ²	-۵/۱۰	۱/۵۰	۲۹۵/۵۷	۱	۲۹۵/۵۷	۱۱/۶۰	۰/۰۰۳۹	معنی دار
C ²	-۱۱/۹۲	۱/۵۰	۱۶۱۶/۳۶	۱	۱۶۱۶/۳۶	۶۳/۴۱	۰/۰۰۰۱>	غیر معنی دار
D ²	-۱/۴۵	۱/۵۰	۲۴/۰۰	۱	۲۴/۰۰	۰/۹۴	۰/۳۴۷۲	غیر معنی دار
AB	۵/۰۸	۱/۵۰	۴۱۲/۰۹	۱	۴۱۲/۰۹	۱۶/۱۷	۰/۰۰۱۱	معنی دار
AC	-۳/۹۵	۱/۲۶	۲۴۹/۶۴	۱	۲۴۹/۶۴	۹/۷۹	۰/۰۰۶۹	معنی دار
AD	-۰/۶۵	۱/۲۶	۶/۷۶	۱	۶/۷۶	۰/۲۷	۰/۶۱۴۱	غیر معنی دار
BC	۱/۷۰	۱/۲۶	۴۶/۲۴	۱	۴۶/۲۴	۱/۸۱	۰/۱۹۸۰	غیر معنی دار
BD	-۰/۳۰	۱/۲۶	۱/۴۴	۱	۱/۴۴	۰/۰۵۶	۰/۸۱۵۳	غیر معنی دار
CD	-۲/۳۲	۱/۲۶	۸۶/۴۹	۱	۸۶/۴۹	۰/۳۹	۰/۰۵	معنی دار



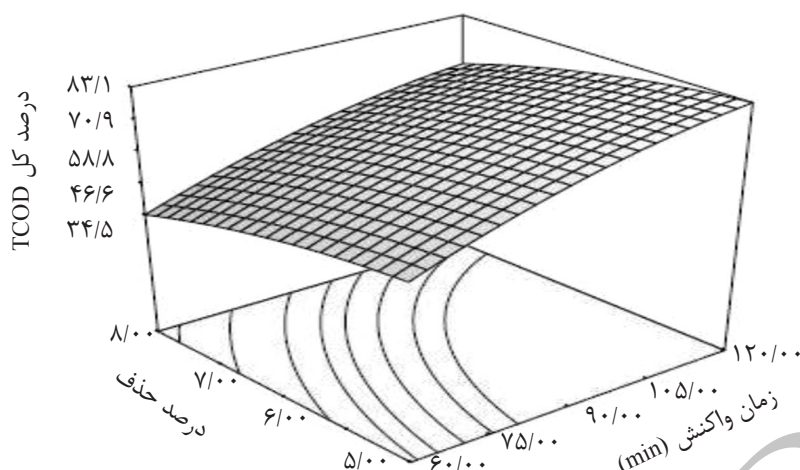
شکل ۲- ضرایب نرمال شده مدل

که مشاهده می‌شود، pH اثر بازدارندگی شدیدی بر روی فرآیند دارد. مطابق شکل با افزایش pH کاهش در TCOD در زمان‌های واکنش زیر ۷۵ min، نسبت به زمان واکنش بیشتر از ۷۵ min کمتر است.

اثر متغیرهای مطالعه شده

تأثیر pH و زمان واکنش

تأثیرات متغیرهای pH و زمان واکنش بر روی فرآیند حذف TCOD در مقادیر ثابت کاتالیز (۱۰۰ mg/lit) و دمای ۲۵ °C در شکل ۳ رسم شده است. همان‌گونه



شکل ۳- میزان حذف TCOD نسبت به pH و زمان واکنش

ناشی از کاهش نفوذ نور UV به داخل محلول به دلیل غلظت بالای کاتالیست باشد [۲۴ و ۲۵]. مقادیر ماکزیمم (۸۳٪) و می نیمم حذف TCOD (۴۳٪) به ترتیب در غلظت های کاتالیست ۱۰۰ و ۵۰ mg/l و در زمان های واکنش ۶۰ و ۱۲۰ min به دست آمد.

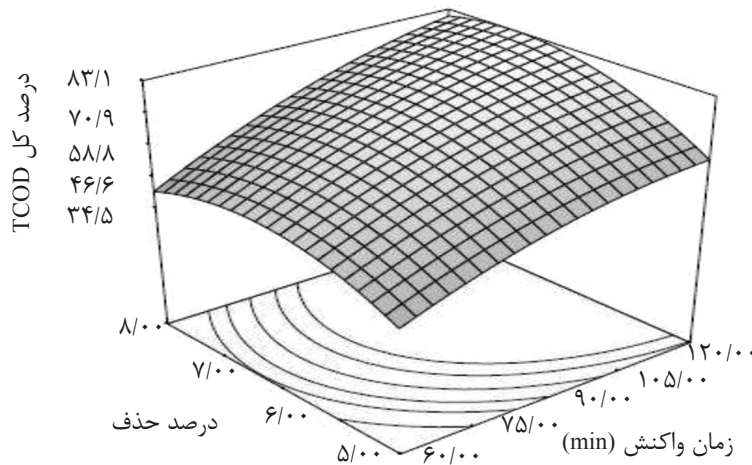
تأثیر دما و زمان واکنش

در شکل ۵ میزان حذف TCOD به صورت تابعی از دما و زمان واکنش در غلظت کاتالیست ۱۰۰ mg/l و pH=۴ رسم شده است. مطابق شکل کارایی حذف TCOD با افزایش همزمان هر دو متغیر افزایش می یابد. دلیل این امر این است که دما یک پارامتر بسیار مهمی است که می تواند بر روی فرآیند جذب فوتوکاتالیست تأثیر بگذارد. نتایج به دست آمده نشان می دهد سرعت واکنش نقش مهم تری نسبت به سرعت جذب در فرآیند دارد. به عبارتی دمای بالاتر باعث انتقال بیشتر الکترون ها شده و تولید الکترون - حفره را تسهیل می نماید. این الکترون و حفره ها به نوبه خود می توانند باعث تخریب مواد آلی و افزایش کارایی حذف TCOD شوند [۲۶].

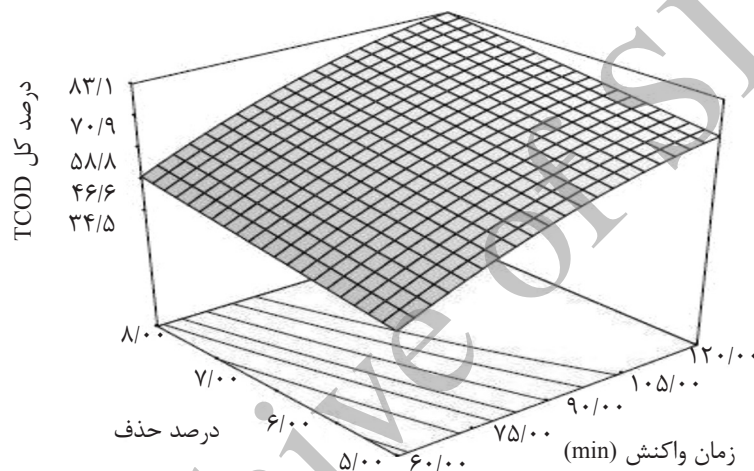
به عنوان نمونه تغییر در حذف TCOD در زمان ۱۲۰ min، ۲۰٪ می باشد، در حالی که این مقدار برای زمان های واکنش کمتر از ۷۵ min فقط ۱۴/۳۵٪ می باشد. این کاهش به این علت می باشد که اغلب مواد موجود در پساب پالایشگاه، مواد فنلی و مشتقات آنها است و این مواد هنگامی که در آب حل می شوند، دارای بار منفی هستند. بنابراین جذب الکترواستاتیک آنها بر روی سطح فتوکاتالیست در pH های پایین بهتر صورت گرفته و در pH های پایین ماکزیمم حذف COD روی می دهد [۲۲]. ماکزیمم حذف TCOD برابر ۸۳٪ در pH حدود ۴ به دست آمد که این نتیجه با یافته های آقای صاین و نجاتی همخوانی دارد [۲۳].

تأثیر غلظت کاتالیست و زمان واکنش

شکل شماره ۴ اثر غلظت کاتالیست و زمان واکنش را بر روی فرآیند حذف TCOD در دمای ۴۵ °C و pH=۴ نشان می دهد. همان گونه مشاهده می شود، با افزایش غلظت کاتالیست تا حدود ۱۰۰ mg/lit، میزان حذف TCOD افزایش می یابد. با افزایش بیشتر غلظت کاتالیست، میزان حذف TCOD کاهش پیدا می کند که دلیل این امر را می توان به برهم کنش های ذرات با هم و در نتیجه کاهش سطح مؤثر کاتالیست نسبت داد. علت دیگر این کاهش می تواند



شکل ۴- تغییرات حذف TCOD نسبت به غلظت کاتالیست و زمان واکنش



شکل ۵- نمودار سه بعدی حذف TCOD نسبت به دما و زمان واکنش

به دست می‌آید (شکل ۷ ب).

بررسی کیفی و شناسایی ترکیبات آلاینده

برای شناسایی ترکیبات آلاینده موجود در پساب، یک نمونه از آن قبل از تجزیه فوتوکاتالیستی و یک نمونه پس از تجزیه، تهیه شد و توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به تکنیک تزریق اتوماتیک از نوع تزریق از فضای خالی بالا، مورد تجزیه قرار گرفت که طیف مربوط به آن در شکل‌های ۸ و ۹ آورده شده است.

این بررسی نشان دهنده حضور ترکیبات آلی آلیفاتیکی شامل هیدروکربن‌های اشباع زنجیری و شاخه دار و یا اشباع نشده الفینی و همچنین ترکیبات آروماتیکی می‌باشد.

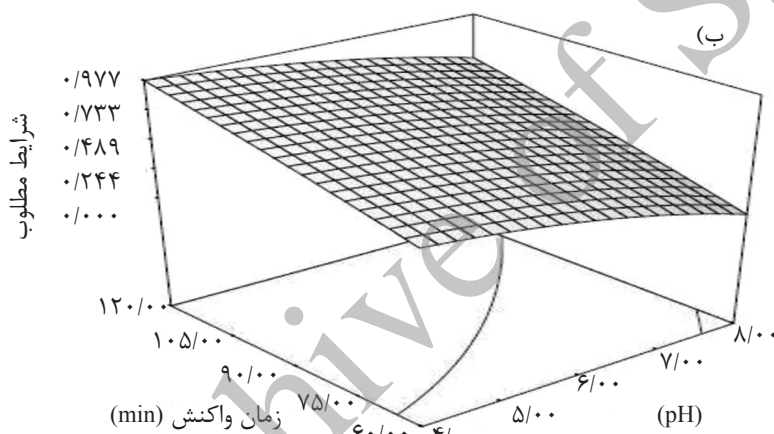
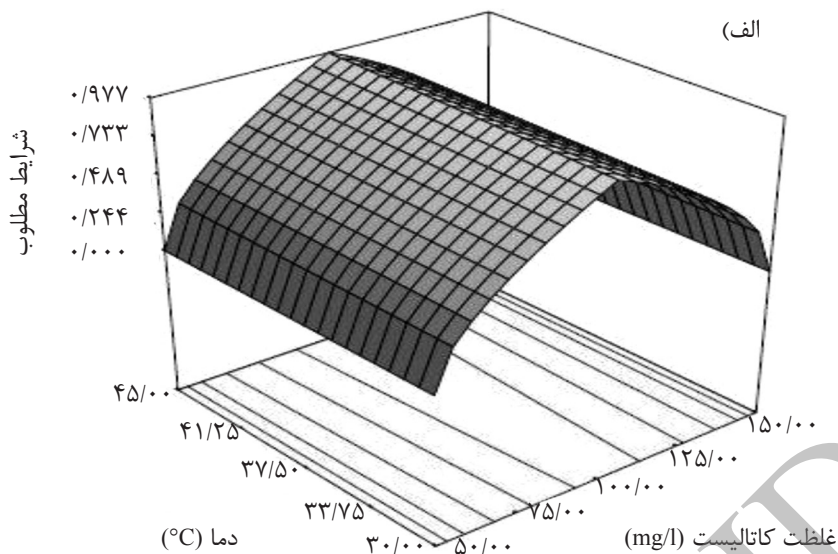
بهینه‌سازی فرآیند

شکل ۶ نمودار شرایط بهینه^۱ را برای رسیدن به بهترین شرایط حذف TCOD نشان می‌دهد. مطابق شکل بیشترین مقبولیت یا رضایت‌مندی، زمانی حاصل می‌شود که دما و زمان واکنش در بالاترین مقدار، pH در پایین‌ترین حد خود و غلظت کاتالیست در میان بازه تغییرات خود باشد.

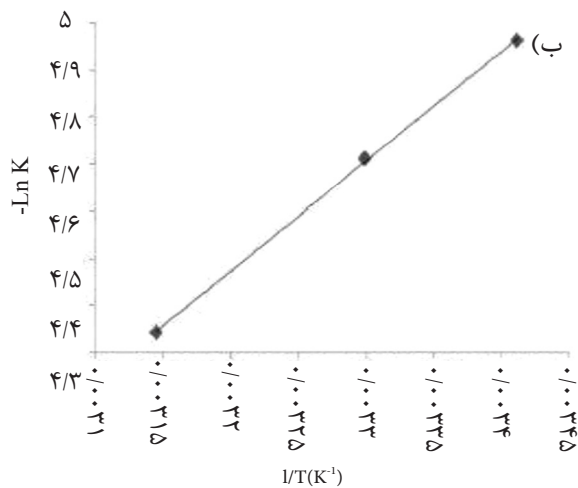
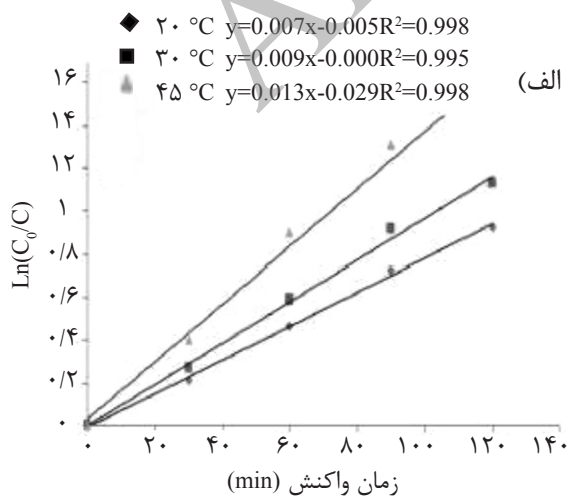
سینتیک واکنش

در شکل ۷ الف سینتیک درجه اول واکنش در ۳ دمای ۲۰ و ۳۰ و ۴۵ °C رسم شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، داده‌ها به خوبی با مدل برازش شده، مطابقت دارد و مقدار k برای هر سه دما در محدوده ۰/۰۰۷-۰/۰۱۳ می‌باشد. میزان انرژی اکتیواسیون برای این واکنش حدود ۱۳/۳۴ kJ/mol

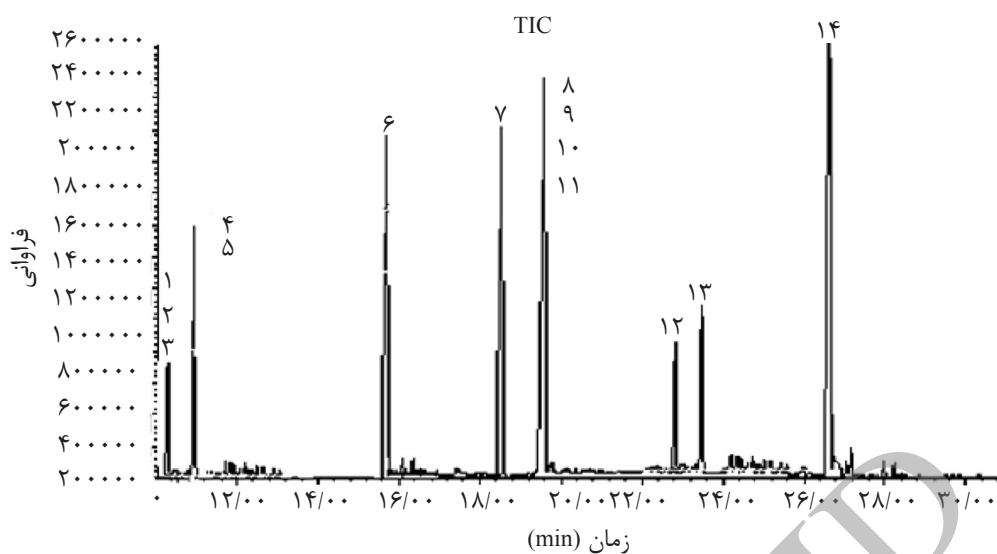
1. Desirability



شکل ۶- Desirability نسبت به (الف) دما و غلظت کاتالیست (f) زمان واکنش و pH

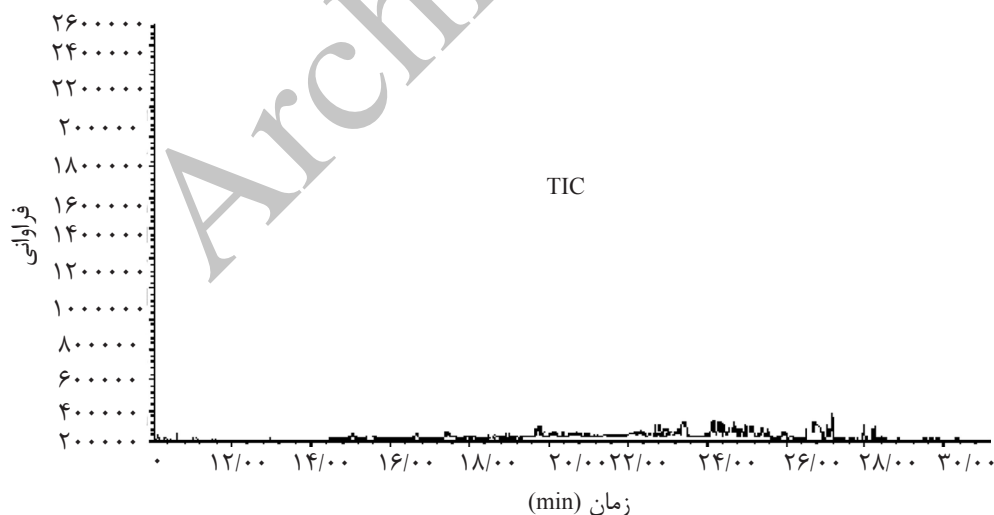


شکل ۷- (الف) سنتیک درجه اول واکنش در دماهای مختلف، (ب) اثر دما بر روی سرعت واکنش



شکل ۸- طیف آنالیز GC قبل از تصفیه پساب

- 1) 2-methoxy 2-methyl propan
- 2) Cyclopropane
- 3) benzaldehyde
- Methyl tetra butyl ether 4)
- Phenol 5)
- Tetramethyl phenol 6) 2,3,5,6
- 7) Naphtalen
- 8) Xylen
- 9) 2-ethyl 4-dimethyl phenol (xylenol)
- 2-methyl 5-methyl ethyl phenol 10)
- 11) Octa methyl Cyclotetrasiloxan
- 12) Tetradecan
- 13) 4-Chloro 3-methyl phenol
- 14) M-tetrabutyl phenol



شکل ۹- طیف آنالیز GC پس از تصفیه پساب

وجود پیک‌های کوتاه‌تر دلیل بر مقدار کم این مواد در پساب نیست. با این وجود مواد شناسایی شده به تفکیک زمان بازداری، مشخص شده است.

1. Selective

با توجه به اینکه روش GC-Headspace خاصیت گزینشی^۱ دارد، استخراج بعضی از مواد توسط حلال مصرفی، بهتر صورت می‌گیرد. بنابراین پیک مربوط به آنها به صورت تیزتری در طیف ظاهر می‌شوند و

روی پسابهای پالایشگاهی انتخاب شده است. در این رابطه واکنشگاه همراه با جریان چرخشی توأم با دمیدن هوا و مجهز به سیستم کنترل کننده دما، کارآیی مناسبی را نشان می دهد. آزمایشات انجام شده در این مطالعه نشان داد که تجزیه فوتوکاتالیستی مواد آلی موجود در پساب پالایشگاههای نفتی امکان پذیر بوده و معادله درجه اول به خوبی این فرآیند فوتوکاتالیستی را توصیف می کند. بر اساس مدل سازی صورت گرفته در این فرآیند، مقدار بهینه متغیرهای مطالعه شده برای رسیدن به ماکزیمم کارایی حذف TCOD برابر $\text{pH}=4$ ، غلظت کاتالیست 100 mg/lit ، دمای 45°C و زمان واکنش 120 min به دست می آمد.

همچنین این بررسی تجزیه نسبتاً کامل ترکیبات شناسایی شده به ویژه ترکیبات آروماتیکی (که در مقابل روش های تجزیه معمولی مقاوم می باشند) را طی فرآیند V/TiO_2 به اثبات می رساند.

نتیجه گیری

از میان این روش ها فرآیند UV/TiO_2 که در آن از تیتانیوم دی اکسید به عنوان کاتالیزور استفاده می شود، به دلیل غیرسمی بوده، ارزانی و داشتن راندمان بالا و نیز امکان انجام فرایند با نور خورشید، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. این پروژه در راستای برآورده کردن بخشی از نیاز موجود در زمینه بررسی کارآیی روش تصفیه یاد شده بر

مراجع

- [1]. Wbg (World Bank Group), "Pollution prevention and abatement handbook: toward cleaner production washington," D.C., USA, , 1999.
- [2]. Kavitha V., and Palanivelu K., "The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol," Chemosphere 55, pp. 1235–1243, 2004.
- [3]. Abdelwahab O., Amin N. K., and El-Ashtoukhy E. S. Z., "Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater," Journal of Hazardous Materials 163, pp. 711–716, 2009.
- [4]. Lathasree S., Rao N., Sivashankar B., Sadasivam V., Rengaraj K., "Heterogeneous photo catalytic mineralization of phenols in aqueous solutions," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 223, pp. 101-105, 2004.
- [5]. Pardeshi S. K. and Patil A. B., "A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy," Solar Energy 82, pp. 700–705, 2008.
- [6]. Yang Sol-gel X., "Synthesized nanomaterials for environmental applications," PhD Thesis, Kansas State University, 2008.
- [7]. El-Naas M. H., Al-Zuhair S., Al-Lobaney A., and Makhlof S., "Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater," Journal of Environmental Management 91, pp.180-185, 2009.
- [8]. Tensel B. and Regula J., "Coagulation enhanced centrifugation for treatment of petroleum hydrocarbon contaminated waters," Journal of Environmental Science and Health 35, pp. 1557-1575, 2000.
- [9]. El-Naas M. H., Al-Zuhair S., and Alhajja M. A., "Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on Date-Pit activated carbon," Journal of Hazardous Materials 173, pp. 750-757, 2009.
- [10]. Elmaleh S., Ghaffor N., "Upgrading oil refinery effluents by cross flow ultra filtration," Water Science and Technology 34, pp. 231-238, 1996.
- [11]. Leiknes T., Semmens M. J., "Membrane filtration for preferential removal of mulsified oil from water," Water Science and Technology 41, pp. 101-108, 2000.

- [12]. Li Y., Yan L., Xiang C., and Hong L. J., "Treatment of oily wastewater by organic– inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes," *Desalination* 196, pp. 76-83, 2006.
- [13]. Laoufi N. A., Tassalit D., and Bentahar F., "The degradation of phenol in water solution by TiO_2 photocatalyst in a chemical reactor," *Global NEST Journal* 10, pp. 404–418, 2008.
- [14]. Kuyukina M. S., Ivshina I. R., Serebrennikova M. K., Krivorutchko A. B., Podorozhko E. A., Ivanov R. V., and Lozinsky V. I., "Petroleum-contaminated water treatment in a fluidized-bed bioreactor with immobilized *Rhodococcus* cells," *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, pp.427-432, 2009.
- [15]. Box G. E. P. and Draper N. R., "Empirical Model—Building and Response Surfaces," Wiley, New York, 1987.
- [16]. Bas D. I. and Boyaci H., "Modeling and optimization I: usability of response surface methodology," *Journal of Food Engineering* 78 (3), pp. 836-845, 2007.
- [17]. Akhbari A., Zinatizadeh A. A. L., Mohammadi P., Irandoust M., and Mansouri Y., "Process modeling and analysis of biological nutrients removal in an integrated RBC-AS system using response surface methodology," *Chemical Engineering Journal* 168, pp. 269-279, 2011.
- [18]. Ghorbania F., Younesi H., Ghasempouri S. M., Zinatizadeh A. A., Amini M., and Daneshi A., "Application of response surface methodology for optimization of cadmium biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*," *Chemical Engineering Journal* 145, pp. 267–275, 2008.
- [19]. Bahadir K. K. and Rauf M. A., "Response surface methodology (RSM) analysis of photoinduced decoloration of toluidine blue," *Chemical Engineering Journal* 136, pp. 25–30, 2008.
- [20]. Aghamohammadi N., Hamidi Bin A. A., Hasnain I. M., and Zinatizadeh A. A., "Powdered activated carbon augmented activated sludge process for treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology," *Bioresource Technology* 98, pp. 3570–3578, 2007.
- [21]. APHA, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 19th ed. American Public Health Association, Washington, Dce., 1999.
- [22]. Chen Y., Sun Z., Yang Y., and Ke Q., "Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water," *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 142, pp. 85–89, 2001.
- [23]. Saien J. and Nejati H., "Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions," *Journal of Hazardous Materials* 148, pp. 491–495, 2007.
- [24]. Ahmed S., Rasul M. G., Martens W. N., Brown R., and Hashib M. A., "Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments," *Desalination* 261, pp. 3-18, 2010.
- [25]. Adesina A. A., "Industrial exploitation of photocatalysis: progress, perspectives and prospects," *Catalysis Surveys from Asia* 8 (4), pp. 265–273, 2004
- [26]. Saien J. and Nejati H., "Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions," *Journal of Hazardous Materials* 148, pp. 491–495, 2007.