Archive of SID

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر

فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

ازناسیون ملامین قابل یافت در پساب صنایع پتروشیمی

ساکار مدرس، حامد مژده‌وری*، افسانه تاج‌خلیلی

شرکت مدیریت تولید برق آذربایجان شرقی، تبریز– ایران

Hamed_Mozhdehvari@yahoo.com

چکیده

صنعت پتروشیمی به عنوان یکی از فن‌آوری‌های نوین در عرصه علم شیمی در کنار طیف وسیع و متنوعی از محصولات تولیدی، گستره‌ای از ترکیبات مختلف را به صورت پساب به محیط وارد می‌نماید که غالباً به دلیل ساختار غیرقابل تجزیه و پایداری که دارند به عنوان معضل زیست محیطی شناخته می‌شوند. تولید و فرآوری ملامین در این راستا توأم است با راهیابی ترکیب ملامین و مشتقاتی همچون ملام، ملم، آملاید و آملین به پساب که روش‌های معمول در تصفیه پساب‌های صنعتی در حذف چنین ترکیباتی چندان کارآمد نبوده‌اند. لذا بکارگیری روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)، بر روی این ترکیبات با استفاده از اعمال ازن مورد بررسی قرار گرفته است. با وجود اینکه ملامین یک ترکیب حلقوی است ولی به عنوان یک مولکول آلی محسوب نمی‌شود. لذا یک ترکیب حلقوی آلی متداول در صنایع نفت و پتروشیمی مثلاً ملامین جهت ازناسیون انتخاب می‌شود که نه فقط در پساب‌های بعضی صنایع پتروشیمی بلکه در کشاورزی نیز یافت می‌شود. مقادیر قابل یافت در پساب‌هایی از این ترکیب مثلاً mgL^{-1} ۱۰۰ انتخاب شده‌اند. تأثیر غلظت اکسیدان و pH بر روی شاخص‌های شیمیایی و زیست‌محیطی بررسی شده است. از این مطالعات بیشترین حذف چنین فاکتورهائی در محیط قلیایی و خنثی با مقدار ازن تزریقی حدود mgL^{-1} ۱۹/۱ اتفاق می‌افتد. در شرایط خنثی درصد حذف COD در حدود ٪۸۷ تا مقادیر دوز تزریقی mgL^{-1} ۱۹/۱ از ازن مشاهده می‌شود. تجزیه نسبتاً قابل توجهی برای ملامین در حین ازناسیون مشاهده می‌شود یا به عبارت دیگر افزایش شاخصی در NO_3^- مشاهده می‌گردد. از روی این تغییرات حذف با pH چنین استنباط می‌شود که مکانیزم حذف از طریق گروه‌های هیدروکسیل رادیکالی تولید شده از O_3 بر روی مولکول‌های تحت مطالعه است.

کلید واژه: ازناسیون، ملامین، COD، TOC، NO_3^-

www.SID.ir

Archive of SID

۱- مقدمه

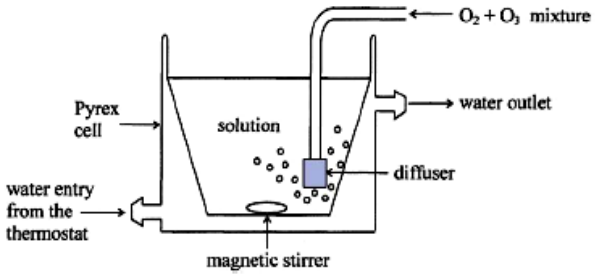
ترکیبات مختلفی در پساب‌های صنایع نفت و یا پساب‌هائی که از مشتقات نفتی استفاده می‌گردند وجود دارند که عمده‌ترین آنها ترکیبات حلقوی و مخصوصاً بعضی آروماتیک‌ها مانند فنل، نفتل و غیره هستند. ملامین (۲ و ۴ و ۶- تری‌آمینو- ۱ و ۳ و ۵ تری آزین) از جمله ترکیباتی است که با وجود اینکه جزو مواد آلی محسوب نمی‌شود ولی شدیداً مقاوم در مقابل حذف به طریق هضم بیولوژیکی است. روش‌های مختلفی برای حذف این آلاینده‌ها بکار گرفته شده است. این روش‌ها به علل ایراد شده در فوق ناموفق بوده‌اند. در صنایع کشاورزی از انواع ترکیبات حلقوی فسفردار و یا ازت‌دار به عنوان علف‌کش و یا آفت‌کش استفاده می‌شود. مقادیر متنابهی از این‌ها بعد از عمل به صورت آزاد در طبیعت باقی می‌مانند که به طور عادی غیرقابل تجزیه می‌باشند. دو ماده اصلی چنین ترکیباتی باز هم از مشتقات پتروشیمی و نفت می‌باشند. یکی خود ساختمان مولکول سم، به صورت ترکیباتی که فوقاً گفته شد نیز ضایعه‌آفرین هستند و دیگر امولسیونه‌کنندهٔ چنین ترکیباتی جهت استفاده به صورت اسپری که اصطلاحاً در صنعت کشاورزی ویتابل گفته می‌شود. مطالعهٔ موجود یکی از سودمندترین روش (AOPs) جهت تخریب ساختمان مولکولی چنین ترکیباتی است. در این زمینه متأسفانه بررسی‌های دامنه‌داری تا به حال انجام نشده است. روش AOPs این‌ها را منهدم نموده و به صورت مولکول‌های قابل حذف بیولوژیکی خطی درمی‌آورد و در مورد ملامین طول عمر واسطه‌های تولید شده از عمل ازناسیون خیلی کم بوده و بیشتر به صورت ترکیبات فرار و گازهای CO_2 و یا بعضی هیدروکربن‌های سبک هستند [۱و۲]. ضمناً ترکیبات احتمالی خطی تولید شده به فرم قابل تجزیهٔ بیولوژیکی می‌باشند. در این روش مطالعات طیف UV به غیر از روش‌های آنالیز روزمرهٔ شاخص‌های شیمیایی محیط زیستی مانند TOC، COD نیز انجام شده است. انتخابی از ترکیبات در حد آلایندگی محیط زیست انجام شده که مقادیر قابل یافت در طبیعت می‌باشند.

۲- روش کار

ملامین ($C_3H_6N_6$) با وزن مولکولی ۱۲۶/۱۲) از شرکت مرک خریداری شده است. محلول‌هایی از ملامین در آب مقطر با غلظت $100 mgL^{-1}$ و در pH اولیه ۷ و ۱۰ جهت مشابه سازی پساب صنایع پتروشیمی تهیه شدند. ازن توسط دستگاه ازناتور (X_{200} باکو) با خلوصیت ۰,۰۵ درصد و سرعت جریان ۱ l/min (۰/۴ g/h) تهیه شده و از طریق دیفیوزر متخلخل شیشه‌ای موجود در ته راکتور وارد آن می‌شود. محلول آبی ازن از طریق ورود پیوسته گاز ازن به آب مقطر و تشکیل پیوسته حباب در راکتور ایجاد می‌شود [۳].

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱ : شماتیک دستگاه مورد استفاده در ازناسیون

واکنش ازناسیون در یک راکتور شیشه‌ای پرکس ۱۰۰۰ میلی‌لیتری انجام شده و یک همزن مغناطیسی همزمان با انتشار گاز برای ایجاد حباب‌های ریز به کار گرفته می‌شود. ازن مازاد از طریق اتصالات شیشه‌ای به ظرف دیگری که حاوی یدید پتاسیم می‌باشد انتقال داده می‌شود. نمونه‌ها در طول زمان ۱۵، ۳۰، ۴۵ و۶۰ دقیقه ازن‌دهی شدند. کل کربن آلی(TOC) محلول از طریق روش استاندارد ASTM با استفاده از روش رفلاکس دی‌کرومات ، COD نیز توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل HACH/DR/4000 U ساخت کمپانی حک آمریکا) و نیترات به روش نورسنجی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- اثر زمان واکنش ازناسیونی

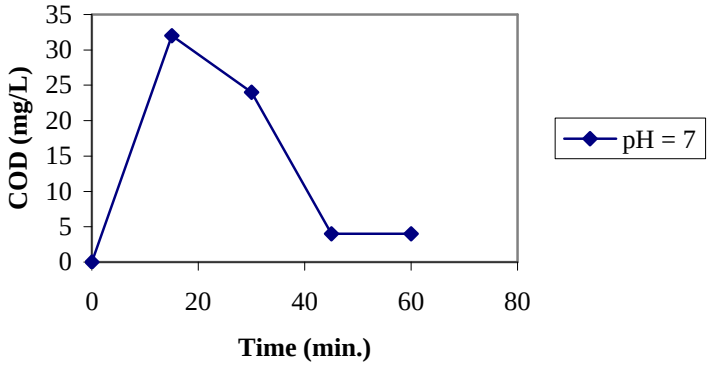
ازن با ترکیبات آروماتیکی که در آب و پساب به عنوان آلوده کننده یافت می‌شود به دو طریق مستقیم مولکولی و غیرمستقیم رادیکالی وارد واکنش می‌شود. واکنش مستقیم اغلب در شرایط شیمیایی خنثی اتفاق می‌افتد در حالی‌که واکنش غیر مستقیم در pHهای بالاتر حاکم است [۴]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که واکنش ازناسیون به شدت به شرایط نمونه مورد اندازه‌گیری برای مثال pH ، دبی ازن ورودی، زمان واکنش ازناسیون، حضور و عدم حضور کاتالیزور بستگی دارد. در این مقاله امکان اندازه گیری مولکول ملامین با استفاده از روش .UV-vis ممکن نشد و در نتیجه اندازه‌گیری جذب UV میسر نگردید، لذا اندازه گیری تغییرات جذب و درصد جذب ملامین در طول واکنش ازناسیونی ممکن نگردید. در این روش همچنین امکان اندازه گیری TOC با استفاده از روش اکسیداسیون دی‌کرومات میسر نگردید، چون دی‌کرومات پتاسیم مؤثر بر ملامین نبود، لذا اندازه‌گیری TOC به همین روش در طول زمان ازناسیون غیرممکن بود. در این تحقیق فقط نتایج COD، نیترات و CO_2 محلول به دست آمد.

نتایج COD

شکل‌های زیر تغییرات COD، درصد COD/COD_0 و درصد حذف COD ملامین در فرآیند ازناسیون را نشان می‌دهد.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۳: نمودار خطی COD ملامین در pH = ۷ در طول ازناسیون

C (Melamine) = 100 mg/L , C (O_3) = 19.1 mg/L

شکل ۴: نمودار خطی تغییرات درصد COD/COD_o ملامین در pH = ۷ در طول ازناسیون

C (Melamine) = 100 mg/L , C (O_3) = 19.1 mg/L

T (min.)	0	15	30	45	60
CO_2 (Melamine)	4	7	12	14	18

جدول ۲: تغییرات CO_2 موجود در محلول ملامین در pH خنثی در طول زمان ازناسیون

C (Melamine) = 100 mg/L , C (O_3) = 19.1 mg/L

www.SID.ir

Archive of SID

شکل ۵: نمودار خطی تغییرات درصد حذف COD ملامین در pH=۷ در طول ازناسیون

C (Melamine) = 100 mg/L , C (O_3) = 19.1 mg/L

بررسی‌های مربوط به یون‌های نیترات (NO^-_3)در سه pH (۳، ۷ و ۱۰) محلول‌های ملامین به غلظت $100\ mgL^{-1}$ تهیه و ازن داده شد. در طول زمان ازناسیون هیچکدام از محلول‌ها یون نیتریت نداشتند. نتایج حاصل از NO^-_3 در طول زمان ازناسیون در جدول (۱) آورده شده است.

T (min.)	pH = 3	pH = 7	pH = 10
0	-	-	-
15	-	4	5
30	-	6	7
45	-	18	20
60	-	20	25

جدول۱: غلظت یون‌های نیترات (NO^-_3)در pHهای مختلف در طول زمان ازناسیون

C (Melamine) = 100 mg/L , C (O_3) = 19.1 mg/L

بررسی‌های حاصل از CO_2 محلول

نتایج حاصل از اندازه‌گیری CO_2 موجود در محلول ملامین در طول زمان ازناسیون در جدول (۲) ارائه شده است.

www.SID.ir

Archive of SID

۳-۲- نتیجه‌گیری

تغییرات COD، درصدCOD/COD_o و درصد COD ملامین نشان می‌دهد که قبل از ازناسیون مقدار COD صفر حاصل شده است. علت عدم مشاهدهٔ COD در حالت اول را می‌توان به عدم واکنش بین ملامین و دی‌کرومات پتاسیم نسبت داد. به عبارت دیگر ملامین به هیچ عنوانی در مقابل اکسیژن تنها قابل اکسیداسیون نیست. بعد از تزریق مقادیری از ازن، قسمتی از مولکول متلاشی و تبدیل به سایر واسطه‌های ملامین می‌گردد [۲ و ۳] این واسطه‌ها برعکس خود ملامین به سهولت اکسید شده و COD آنها قابل اندازه‌گیری است. همچنین پس از اکسیده شدن تولید سایر واسطه‌های سبک‌تر می‌نمایند. این واسطه‌ها متعاقباً در طی ازناسیون تبدیل به مولکول‌های خیلی سبک‌تر مانند NO_x و یا CO_2 می‌گردند که پاره‌ای از آنها در محلول به صورت $\mathbf{NO_2^-}$ یا $\mathbf{NO_3^-}$ ظاهر و یا بعضی به صورت N_2، NO_2 یا CO_2 از محیط عمل خارج می‌گردند. تغییرات CO_2 حاصل در طول زمان ازناسیون برحسب مشاهدات فوق طبیعی و قابل پیش‌بینی است. نتایج به دست آمده افزایش $\mathbf{NO_3^-}$ با افزایش دوز O_3 را نشان می‌دهد که باز مجدداً دلیل بر ادعای فوق و نیز گزارش‌های ارائه شده است. برعکس گزارش‌های قبلی محصولات آلیفاتیک و حلقوی تولید شده تحت عملیات ازناسیون که در مقابل سایر روش‌های AOPs تا اندازه‌ای مقاوم هستند، در مقابل O_3 مقاومت کمتری نشان می‌دهند و سریعاً در مراحل بعدی تجزیه می‌گردند. به طوریکه ملاحظه می‌شود در این مورد نیز برعکس سایر روش‌های AOPs، روش O_3 تنها موجب معدنی شدن ملامین و یا سایر واسطه‌های تولیدشده می‌شود [۱]. تغییرات TOC ملامین به علت عدم تلاشی خود مولکول ملامین و عدم امکان اندازه‌گیری TOC مربوط به ملامین، تنها مقادیر صفر را نشان می‌دهد. نتایج همچنین نشان می‌دهد که در محیط قلیایی پایداری $\mathbf{NO_3^-}$ بیشتر بوده و مقادیر قابل توجهی را نسبت به حالت خنثی و یا pHهای اسیدی نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری کلی

از مطالعات و بررسی‌های حاصل از این موضوع تحقیق می‌توان به طور خلاصه به نتایج ذیل دست یافت:

- در دوزهای نسبتاً بالای ازناسیون تخریب مولکول‌های ملامین اتفاق می‌افتد.
- خود ملامین کمتر از واسطه‌های آلیفاتیک یا حلقوی تولید شده تحت تأثیر روش AOPs قرار می‌گیرد. تأثیر O_3 بر روی ملامین و واسطه‌های تولید شده به صورت مکانیزم رقابتی بین O_3 و OH رادیکالی تولید شده در طول ازناسیون است. در دوزهای بالا انهدام ملامین شدید و حتی توأم با حذف کامل واسطه‌های تولید شده در طول ازناسیون است. روش‌های معمول اندازه‌گیری فاکتورهای شیمیایی محیط زیست در مورد نحوهٔ حذف ملامین و یا واسطه‌های حاصل از آن زیاد کارساز نیست و باید از روش‌های افزاری پیشرفته استفاده نمود.
- از روی داده‌های ارائه شده می‌توان اذعان نمود که جهت حذف چنین آلاینده‌هایی در پساب‌های صنعتی یک مرحلهٔ پیش ازناسیون Pre-ozonation با یک مرحله سادهٔ بعد ازناسیون Post-ozonation کافی خواهد بود که درصد بالائی از چنین آلایندهٔ زیست محیطی حذف گردند.

www.SID.ir

Archive of SID

- عمل انهدام ملامین مورد نظر به طریق مکانیزم غیرمستقیم (حملهٔ OHهای رادیکالی) به گروه‌های مختلف حلقوی و یا بسته(Cyclic) است.

منابع:

[1] Bozzi, A., Dhananjeyan, M., Guasaquillo, I., Parra, S., Pulgarin, C., Weins, C., Kiwi, J., 2004, Evolution of Toxicity During Melamine Photocatalysis with TiO_2 Suspensions, J. Photochemistry and photobiology, Vol. 162, PP. 179-185.

[2] Meijer- Hoffman, Lucia Redempta Maria; De Jonge, Pieter Harmannus, 1978, Removing Melamine from Melamine- containing Liquids, Eur. Pat. Appl. 4, 397.

[3] Saleh, Farida Y., Lee, G. Fred, Wolf, Harold W., 1980, Selected Organic Pesticides, Occurrence, Transformation, and Removal from Demostic Wastewater, J. Water Pollut. Control Fed., Vol. 52, No. 1, PP. 19-28.

[4] Hughes, S., 1992,Breakthrough in the Removal of Organics,Water Waste Treat., Vol. 35, PP. 26-27.

[5] Beltran, F.J., Garcia-Araya, F.J., Alvarez, P., 1997, Ozone Sci. Eng. Vol. 19, PP. 513-526.

[6] Filipovic-Kovacevic, Z., Sipos , L., 1995 , Decolorization of Yeast-production Industry Wastewater by Ozone, J. Environ. Sci. Health, Vol. 30, PP. 1515-1522.

[7] Schmitt, M., Hemple, D.C., 1993, Improvement of Biological Catabolism by Preliminary Treatment with Ozone, Korrespondenz Abwasser, Vol. 40, PP. 1469-1475.

www.SID.ir