

انجام واکنش فنتون بر روی کاستیک مصرف شده پالایشگاههای گازی

معصومه خدیری، کریم کریمی نژاد، حامد حرافی

عسلویه، شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی، آزمایشگاه پالایشگاه فازهای ۹ و ۱۰

چکیده

کاستیک مصرف شده در پالایشگاههای گاز حاوی مقدار زیادی مرکاپتاید (RSNa)، سولفید سدیم (Na₂S) و دی سولفید اویل (DSO) و مقدار کمی فنل، کربنات و نمک های سولفات می باشد. در این مقاله برای کاهش مقدار COD از واکنشگر فنتون استفاده شد، به این صورت که خنثی سازی تا pH=۵ انجام گرفت سپس معرف فنتون (H₂O₂/Fe⁺²) را به نسبت ۱/۱ و به مدت زمان ۵۰ دقیقه و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد اضافه کردیم. نتایج حاصل حاکی از کاهش چشمگیر مقادیر COD و مرکاپتاید و سولفید سدیم و دی سولفید اویل بود و مقدار کل COD بیش از ۸۲٪ کاهش پیدا کرد.

کلمات کلیدی: واکنش فنتون، کاستیک مصرف شده، COD و تصفیه پساب



سرپرست نوبتکاران آزمایشگاه پالایشگاه پنجم پارس جنوبی
سرپرست آزمایشگاه پالایشگاه پنجم پارس جنوبی
سرپرست نوبتکاران آزمایشگاه پالایشگاه پنجم پارس جنوبی

مراکس یک فرایند کاتالیست شیمیایی است که در پالایشگاههای نفت و واحدهای فرایندی گاز طبیعی جهت حذف مرکاپتان از LPG، پروپان و بوتان، نفتاهای سبک، سوخت جت و تبدیل آنها به دی سولفید هیدروکربنهای مایع استفاده میشود. دی سولفید اوایل ممکن است در محصولات شیرین شده باقی بماند. دی سولفید اوایل ممکن است بعنوان سوخت در واحدهای شیرین سازی گاز طبیعی استفاده شوند. [1,3] کاستیک مصرف شده در پسابهای صنعتی بصورت محلول کاستیک می باشد که قابلیت استفاده دیگری ندارد. انواع مختلفی از کاستیک مصرف شده وجود دارد که در این مقاله از کاستیک مصرف شده در پالایشگاه گاز استفاده شده است. کاستیک مصرف شده در پالایشگاه گاز حاوی مقدار زیادی مرکاپتاید و سولفیدها می باشد که دارای بوی بسیار بد و واکنش پذیر خیلی کم می باشند. کاستیک مصرف شده برای محیط زیست بسیار خطرناک می باشد زیرا تصفیه آن با روشهای تصفیه بیولوژیکی بسیار مشکل می باشد تکنیکهای معمول برای تصفیه کاستیک مصرف شده خنثی سازی با اسید و اکسیداسیون با هوای مرطوب می باشد (WAO). خنثی سازی با اسید مقدار زیادی از COD را با حذف مقدار سولفیدها و نفتیک اسیدها کاهش می دهد اما روی فنلها تاثیری ندارد. ۴ در روش اکسیداسیون با هوای مرطوب (۱۱۰-۱۲۰ درجه سلسیوس) سولفیدها اکسید می شوند ولی مرکاپتانها به طور کامل اکسید نمیشوند فقط مقدار آنها کاهش می یابند.

واکنش فنتون یک نمونه از تکنیک های تصفیه کاتالیستی می باشد که هزینه اقتصادی پایینی دارد زیرا واکنشگر فنتون می تواند آلودگیهای مقاوم را در دما و فشار پایین در مقایسه با تکنیک های WAO اکسید کند (لین و همکارانش 1999). ۷

در این مقاله اکسیداسیون به روش فنتون به همراه خنثی سازی با اسید برای تصفیه کاستیک مصرف شده در پالایشگاه گاز استفاده شده است. کاستیک مصرف شده ابتدا با اسید سولفوریک تا $\text{pH}=5$ خنثی شد آنگاه معرف فنتون به نسبت ۱/۱ اضافه گردید.

۲ روش اجرا

نمونه های کاستیک مصرف شده از واحد تصفیه پساب پالایشگاه پنجم مجتمع گاز پارس جنوبی تهیه گردید. پروکسید هیدروژن و فرس آمونیوم سولفات از شرکت Sharlow و اسید سولفوریک از شرکت Merck تهیه گردید.

۲-۱ خنثی سازی با اسید

آزمایش خنثی سازی با اسید در یک بشر شیشه ای انجام گردید که خنثی سازی توسط اسید سولفوریک غلیظ تا $\text{pH}=5$ انجام گرفت. مقدار pH توسط pH متر Metrohm 888 تعیین شده است.

۲-۲ واکنش فنتون

پس از خنثی سازی کاستیک مصرف شده با اسید، محلول فرس آمونیوم سولفات ($\text{Fe}^{2+}=100\text{ppm}$) و هیدروژن پروکسید (30-35%) با نسبت استوکیومتری $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}=1/1$ به آن افزوده شد. خنثی سازی و افزایش واکنشگر فنتون در فشار محیط انجام گرفت در حالیکه نمونه بصورت مداوم توسط یک همزن مغناطیسی همزده می شد. دمای کنترل شده توسط Hotplate روی دمای 90°C تنظیم گردید و مدت زمان واکنش ۵۰ دقیقه بود.

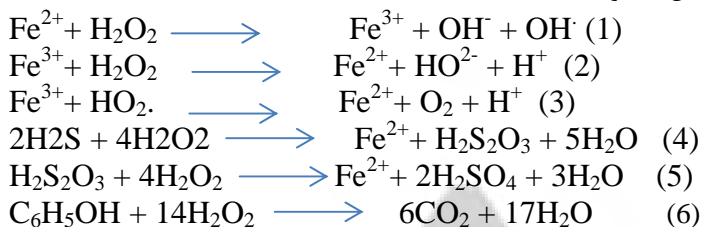
۲-۳ آزمونها

غلظت Na_2S و RSNa در فاز مایع با دستگاه پتانسیومتری Titrando Metrohm 888 که بر پایه روش UOP 209-00 پیکربندی شده بود اندازه گیری گردید. دی سولفید اوایل با ایزو اکتان استخراج شد

و سپس فاز آلی برای تعیین مقدار سولفور به دستگاه سنجش مقدار سولفور کل (Termo TS-۳۰۰۰) تزریق شد.

۱. نتایج

با توجه به نتایج بدست آمده توسط ولنچ (۱۹۷۵) و هوانگ و همکاران (۱۹۹۳)، رادیکال هیدروکسیل یکی از قوی ترین آنتی اکسیدان است که در واکنش فنتون تولید می شود. (طبق واکنشهای ۴ و ۵ یون Fe^{2+} تولید میشود) H_2S تولید شده فنتون طبق واکنشهای ۶ و ۷ تحت تاثیر واکنشگر فنتون به ترتیب به اسید سولفوریک و دی کسید کربن تبدیل میشوند. ۶



جدول شماره ۱ نشان می دهد که پس از فرایند خنثی سازی و انجام واکنش فنتون مقدار ترکیبات سولفور نظیر مرکاپتاید و سولفید سدیم و دی سولفید اوایل شدیداً کاهش می یابد. بعنوان مثال مقدار سولفید سدیم، مرکاپتاید و دی سولفید اوایل در بدترین شرایط به ترتیب ۱۰۰٪، ۹۰٪ و ۹۷٪ کاهش یافته است.

جدول شماره ۱- مقایسه نتایج قبل و پس از خنثی سازی و انجام واکنش فنتون مربوط به ترکیبات Na_2S ، $RSNa$.

DSO

Test NO.	RSNa concentration(mg/l)		Na ₂ S concentration(mg/l)		DSO concentration(mg/l)	
	Before	After	Before	After	Before	After
1	1848	83	138	0	8990	183
2	532	4	43	0	1070	5
3	1204	117	517	0	3650	85
4	531	6	30	0	1660	4
5	2232	36	151	0	19410	63
6	917	43	18	0	6640	2
7	25	0	46	0	4000	2

در محیط اسیدی ترکیبات اسیدی به دام افتاده موجود در محلولهای قلبیابی آزاد میشوند و سولفایدها و مرکاپتایدها بصورت گازهای اسیدی و نفتالیک اسیدها رها میگردند. یک تفاوت عمده بین روش خنثی سازی با اسید با روش WAO در مقایسه با واکنشگر فنتون این است که ترکیبات اسیدی در کاستیک مصرف شده حذف می شوند ولی تخریب نمی شوند. در بعضی موارد از این ویژگی واکنشگر فنتون برای تصفیه بهتر و پیشرفته تر استفاده میکنند. در برخی موارد دیگر، از این ویژگی برای استفاده مجدد و به دام انداختن بعضی از ترکیبات در کاستیک مصرف شده استفاده میشود.

جدول شماره ۲ نتایج آزمایشگاهی واکنش خنثی سازی از هفت نمونه متفاوت از کاستیک مصرف شده را نشان می دهد. این نتایج نشان می دهد که میانگین کل COD حذف شده بوسیله خنثی سازی حدود ۸۱/۸٪ می باشد.

جدول شماره ۲ - مقایسه نتایج قبل و پس از خنثی سازی و انجام واکنش فنتون بر روی کاستیک مصرف شده

Test No.	COD Concentration (mg/l)		COD Removal (%)
	Before	After	
1	14360	3300	77
2	11720	2360	80
3	12260	2572	79

4	11660	2680	77
5	27660	2990	89
6	11230	1493	87
7	8060	610	84

۴- نتیجه گیری

این مقاله ثابت کرد که فرایند تصفیه کاستیک مصرف شده بوسیله خنثی سازی و بدنبال آن اکسیداسیون با معرف فنتون بانسبت $(Fe^{2+}/H_2O_2=1.1)$ برای نمونه های با مقادیر بالایی از مرکپتان و دی سولفید اوایل و مقدار کم سولفیدسدیم مثل نمونه های کاستیک مصرف شده پالایشگاههای گازی موفقیت آمیز بوده است. این فرایند مقدار COD، مرکپتاید، سولفیدسدیم و دی سولفیداوایل را شدیداً کاهش می دهد.

تشکر

این مقاله توسط آزمایشگاه پالایشگاه پنجم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی حمایت شده است. نویسندگان این مقاله از شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی جهت نشر این مقاله سپاسگزاری می نمایند.

مراجع

- [1] Clair N. Sawyer, Perry L. McCarty, Gene F. Parkin [2003]. Chemistry for Environmental Engineering and Science [5th ed.]. New York: McGraw-Hill. ISBN 0-07-248066-1
- [2] Suarez, F. "Pluses and Minuses of Caustic Treating", Hydrocarbon Processing, pp 117-123, Oct 1996.
- [3] Maugans, C.; Ellis, C. "Age Old Solution for Today's SO₂ and NO_x", Pollution Engineering, April 2004.
- [4] Carlos T.; Maugans, C. "Wet Air Oxidation of Refinery Spent Caustic: A Refinery Case Study", NPRA Conference, San Antonio, TX, September 2000. WAO for Refinery Spent Caustic
- [5] Bryan Kumfer, Chad Felch, and Clay Maugans "Wet Air Oxidation Treatment of Spent Caustic in Petroleum Refineries" Siemens Water Technologies 301 W. Military Rd Rothschild, WI 54474
- [6] SHIH-HSIUNGSHEU and HUNG-SHAN WEN "Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralization and fenton reacting "Wat. Res. Vol. 35, No. 8, pp. 2017-2021, 2001.
- [7] Lin S. H., Lin C. M. and Leu H. G. (1999) Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. Water Res. 33(7), 1735-1741.