

بررسی مقایسه‌ای حذف نیتروفلن از پساب پتروشیمی کارون با فرایند الکتروفتون و الکتروپرسولفات

عارف شکری*

(دکترای شیمی کاربردی) گروه شیمی، دانشگاه پیام نور تهران، ایران

دریافت: فروردین ۹۹ بازنگری: اردیبهشت ۹۹ پذیرش: خرداد ۹۹

چکیده: در این پژوهش، حذف ۴-نیتروفلن در محیط‌های آبی با روش الکتروپرسولفات و الکتروفتون با الکتروده آهن در یک واکنشگاه ناپیوسته الکتروشیمیایی در مقیاس آزمایشگاهی مجهز به چهار الکتروده و منبع برق مستقیم بررسی شد. نتایج نشان داد که درصد حذف ۴-نیتروفلن در فرایند الکتروپرسولفات و الکتروفتون، در زمان ۶۰ دقیقه و شرایط بهینه به ترتیب ۹۹/۲ و ۹۴/۰ درصد بود. شرایط عملیاتی بهینه در pH برابر با ۳، غلظت اولیه ۴-نیتروفلن برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ۰/۵ میلی‌مولار از هیدروژن پراکسید و پرسولفات و با چگالی ۰/۱ آمپر در دسی مترمربع به دست آمد. فرایندهای الکتروپرسولفات و الکتروفتون برای حذف ۴-نیتروفلن بازده حذف یکسانی در محیط اسیدی داشتند. به‌طور کلی تلفیق فرایند الکتروشیمیایی با پرسولفات و هیدروژن پراکسید به منظور تولید الکتریکی آهن و فعال‌سازی پرسولفات و هیدروژن پراکسید توانایی بیشتری از به‌کارگیری جداگانه این فرایندها داشتند. در نمونه واقعی پساب شامل COD برابر با ۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، حذف COD در فرایند الکتروفتون و الکتروپرسولفات به ترتیب ۸۲ و ۸۶ درصد بود.

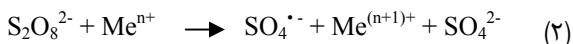
واژه‌های کلیدی: الکتروفتون، الکتروپرسولفات، ۴-نیتروفلن، پساب صنایع پتروشیمی.

مقدمه

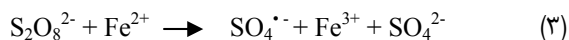
نفت، تولید زغال کک، تولید پلاستیک، کاغذ، صنایع سرامیک، فرایندهای رزین و فولاد صناعی هستند که به‌طور عمده در پساب خروجی آن‌ها نیتروفلن در غلظت‌های متفاوتی وجود دارد. به همین دلیل، سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا خواستار کاهش غلظت آن به کمتر از ۱ میلی‌گرم در لیتر در پساب خروجی از صنایع است [۳]. یکی از آلاینده‌های موجود در پساب شرکت پتروشیمی کارون نیز نیتروفلن است. روش‌های متنوعی برای حذف نیتروفلن از پساب صنایع وجود دارد که شامل

ترکیبات آروماتیکی در اثر رهاشدن به محیط‌زیست بیشتر به‌عنوان آلاینده‌های آب شناخته می‌شوند [۱]. اگر پساب‌های حاوی این ترکیب‌ها بدون تصفیه وارد منابع آبی شوند، می‌توانند برای محیط زیست و انسان‌ها خطرناک باشند [۲]. در میان آلاینده‌های سمی، فاضلاب حاوی نیتروفلن به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری پایین و سمیت بالا از جمله مشکلات جدید محیط‌زیست محسوب می‌شود. صنایع متفاوت از جمله پالایش

سهولت در جابجایی و ذخیره‌سازی از مزایایی است که در استفاده از این ماده نشان داده شده است. صرف‌نظر از این مزایا، پژوهش‌های گسترده در زمینه کاربرد پرسولفات نشان داده است که در دمای اتاق، توانایی پرسولفات لازم است عملیات فعال‌سازی انجام شود. فعال‌سازی پرسولفات به‌عنوان یک فرایند اکسایش پیشرفته با حرارت، نور UV و فلزات واسطه Me^{2+} انجام می‌شود. فرآورده نهایی عملیات فعال‌سازی، تولید رادیکال سولفات $SO_4^{\cdot-}$ با پتانسیل اکسایش $2/6$ ولت است. واکنش‌های ۱ و ۲ فعال‌سازی گرمایی و شیمیایی $S_2O_8^{2-}$ را نشان می‌دهند [۸ و ۹].



در میان فلزات واسطه‌ای که برای فعال‌سازی پرسولفات استفاده می‌شود، بیشترین کاربرد مربوط به آهن دو ظرفیتی Fe^{2+} است. واکنش ۳ این فرایند را نشان می‌دهد. معایب کاربرد این فعال‌کننده نیاز به مقدار زیاد آهن، تولید زیاد لجن، خارج شدن Fe^{2+} از واکنش با پرسولفات پس از اکسایش به آهن فریک Fe^{3+} و مصرف رادیکال‌های $SO_4^{\cdot-}$ در غلظت‌های بالا است [۱۰ و ۱۱].



رنگ و همکارانش در پژوهشی کارایی فرایند پرسولفات فعال شده با یون‌های Fe^{2+} در حذف رنگ آزو اورنج‌جی را مورد بررسی قرار دادند، نتایج نشان داد که شرایط بهینه حذف رنگ در pH برابر با ۳/۵، غلظت ۰/۱ میلی‌مول، مدت زمان ۳۰ دقیقه، غلظت ۴ میلی‌مول $S_2O_8^{2-}$ و Fe^{2+} برابر ۹۹ درصد بوده است [۱۲]. یانگ و همکارانش در پژوهشی تجزیه ۲ و ۴ دی‌نیتروتولون با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در فعال‌سازی پرسولفات را بررسی کردند. pH مورد بررسی در گستره ۳ تا ۳/۲ بود. نتیجه مطالعه حاکی از تاثیرگذاری بیشتر Fe° نسبت به استفاده مستقیم Fe^{2+}

روش‌های زیستی، استخراج، اکسایش مرطوب، جذب با کربن فعال و اکسایش شیمیایی است [۴]. محدودیت‌ها و نواقص موجود در این فرایندها با کاربرد فناوری‌های جایگزین بهبود می‌یابد. یکی از این فناوری‌ها، فرایندهای اکسایش پیشرفته است که با توجه به ویژگی‌های که دارند مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. فرایندهای اکسایش پیشرفته بر پایه تولید اکسندهای قوی مانند رادیکال هیدروکسیل (OH^{\cdot}) عمل می‌کنند، پتانسیل اکسایش (E°) این رادیکال برابر با $2/8$ ولت است که از پتانسیل اکسایش فلوئور کمتر است [۵]. OH^{\cdot} در مدت زمان کوتاه و به‌صورت غیرانتخابی آلاینده‌های آلی را تجزیه و به ترکیب‌های غیرسمی مانند آب و کربن دی‌اکسید تبدیل می‌کند. از دیگر روش‌های جدید حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب می‌توان به فرایند فنتون اشاره کرد. در این فرایند که در گروه فرایندهای اکسایش پیشرفته قرار می‌گیرد، حذف آلاینده در حضور هم‌زمان یون‌های آهن و هیدروژن پراکسید انجام می‌گیرد. ارزان بودن، مصرف کمتر انرژی و در دسترس بودن از برتری‌های این روش در حذف آلاینده‌هاست. فرایند الکتروفنتون فرایندی است که در آن تامین آهن از فرایند یون‌های آهن به‌صورت الکتریکی و از الکتروود آهن تولید می‌شود. در فرایند الکتروفنتون در حضور آهن دو ظرفیتی که از الکترودهای کاتدی تولید می‌شود، هیدروژن پراکسید تحت تاثیر قرار می‌گیرد و رادیکال‌های پر قدرت هیدروکسیل تولید می‌شود که توانایی اکسایش آلاینده‌های متفاوت به اجزای بی‌خطر را دارد [۶]. لازم به ذکر است، ملکوتیان و همکارانش از این فرایند برای حذف COD و رنگ در pH برابر با ۴ و غلظت ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر Fe^{2+} و زمان ماند ۶۰ دقیقه استفاده کردند [۷]. در سال‌های اخیر، ترکیبی به نام پرسولفات $S_2O_8^{2-}$ با پتانسیل اکسایش $2/01$ ولت شناخته و معرفی شده است که قادر است ترکیبات آلی و سمی و مقاوم را اکسید کند. در پژوهش‌های متفاوت ارزان بودن، اکسایش غیرانتخابی ترکیب‌های آلی، پایداری بالای رادیکال تولید شده از آن در شرایط متفاوت، حلالیت بالا، داشتن شکل جامد و در نتیجه

ویژگی‌های سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده و روش کار طرح‌واره واکنشگاه آزمایشگاهی مورد نظر در شکل ۱ نشان داده شده است که از یک واکنشگاه الکتروشیمیایی جریان ناپیوسته از جنس پلکسی گلاس به حجم ۱۲۵۰ میلی‌لیتر حاوی ۱۰۰۰ میلی‌لیتر نمونه، چهار الکتروود آهن شامل دو الکتروود آند و الکتروود کاتد، یک در میان با فاصله ۲۰ میلی‌متر از هم به صورت عمودی داخل واکنشگاه قرار داده شده و در هر مرحله از پژوهش الکتروودها به صورت دو به دو به مولد جریان الکتروسیسته از نوع DC متصل شدند [۱۵]. مقدار چگالی الکتریکی به کارگرفته ۰/۸۷۵ تا ۰/۱۵ آمپر بر دسی مترمربع بود. برای بهبود ویژگی یونی محلول، نمونه‌های حاوی غلظت مورد نظر به همراه سدیم سولفات به مقدار ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در تمام آزمایش‌ها تهیه شد. همچنین، نمونه حاوی غلظت‌های مورد نظر از ۴- نیتروفلن در گستره ۷۵ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر نیز تهیه شد.

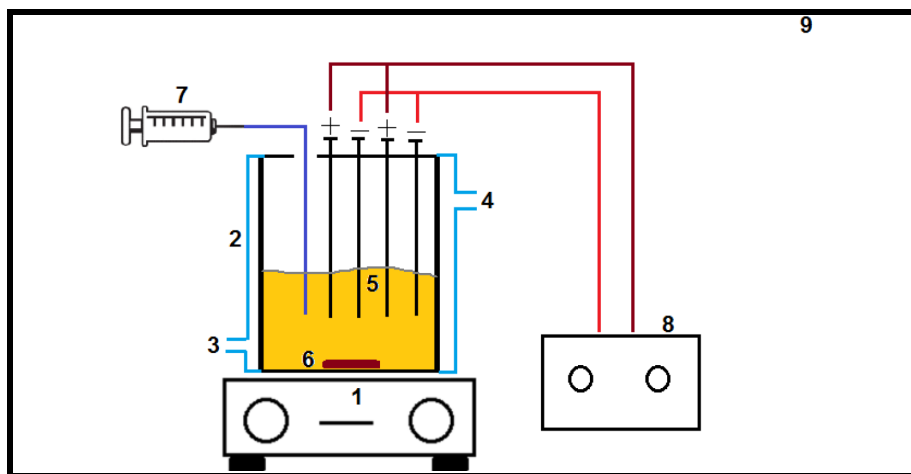
دمای واکنشگاه با یک میدل گرمایی متصل به ترموستات مدل BW20G ساخت شرکت کره‌ای، در مقدار ثابت ۲۵ °C تنظیم شد (شکل ۱). در بازه‌های زمانی مشخص، ۵ میلی‌لیتر از محتویات واکنشگاه بیرون کشیده شد و با دستگاه طیف‌سنجی مدل 5443 ساخت شرکت Agilent آمریکا آزمایش شد. همچنین، غلظت‌های مورد نیاز هیدروژن پراکسید و پرسولفات از ۰/۱ تا ۰/۸ میلی‌مول به صورت دستی و جریان ناپیوسته وارد واکنشگاه شد، پس از شروع به کار، محتویات داخل واکنشگاه، با همزن مغناطیسی با سرعت ۶۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیق هم‌زده شد. مقدار جذب ۴-نیتروفلن باقی‌مانده در نمونه‌ها بر پایه دستورکار کتاب استاندارد (5530D) با روش نورسنجی مستقیم با دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis در طول موج ۳۲۵ نانومتر خوانده شد. به منظور کاهش خطاهای آماری در این پژوهش، هر آزمایش سه بار تکرار شد و مقدار میانگین برای اندازه‌گیری‌ها گزارش شد.

در فعال‌سازی پرسولفات و حذف آلاینده مورد نظر بود [۱۳]. جی و همکارانش در پژوهشی فرایند الکترو / آهن / پرسولفات برای حذف رنگ اسید اورنج ۷ را بررسی کردند. در این پژوهش، همراه کردن فرایند الکترو شیمیایی با معرف $Fe^{2+} / S_2O_8^{2-}$ کارایی را افزایش داد. همچنین، آند و کاتد به ترتیب تیتانیوم / روییدیم-ایریدیم و استیل زنگ‌نزن بود [۱۴]. با توجه به مزایا و ویژگی‌های خاص از فرایندهای الکتروشیمیایی در حذف ترکیبات آلی سمی، هدف از این پژوهش بررسی مقایسه‌ای کارایی فرایند الکتروپرسولفات و فرایند الکتروفنتون با آند آهن در تجزیه ۴- نیتروفلن از پساب سنتزی بود که نتایج آن می‌تواند به‌عنوان الگویی برای کار بر نمونه واقعی استفاده شود. در این پژوهش، حذف نیتروفلن با فرایند الکتروفنتون و الکتروپرسولفات بررسی شد. به‌طور عمده اثر غلظت آلاینده، مقدار اکسند هیدروژن پراکسید و پرسولفات، مقدار چگالی جریان و pH بر ۴- نیتروفلن بررسی شد. نتایج پژوهش بر نمونه واقعی پساب نیز به‌کارگرفته شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

۴-نیتروفلن با خلوص ۹۹/۵ درصد، سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید، پتاسیم‌دی‌هیدروژن فسفات، دی‌پتاسیم‌هیدروژن فسفات، هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد، سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید، سدیم سولفات و پتاسیم پرسولفات از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. همسوکننده جریان برق، دستگاه دیجیتالی مدل PS-405 بود. pH محلول با استفاده از کلریدریک اسید و سود سوز آور یک دهم مولار با دستگاه pH متر مدل PT-10P Sartorius ساخت کشور آلمان تنظیم شد.



شکل ۱ طرح‌واره واکنشگاه آزمایشگاهی به کار گرفته شده: ۱- همزن مغناطیسی، ۲- واکنشگاه الکترو شیمیایی ناپیوسته، ۳ و ۴- آب خنک کننده خروجی و ورودی از پوشش واکنشگاه به سمت ترموستات، ۵- محلول پساب، ۶- میله مغناطیسی، ۷- سامانه نمونه‌گیری، ۸- مولد جریان برق و ۹- مخزن چوبی

نتیجه‌ها و بحث

تاثیر pH اولیه در بازده الکتروفنتون و الکتروپرسولفات

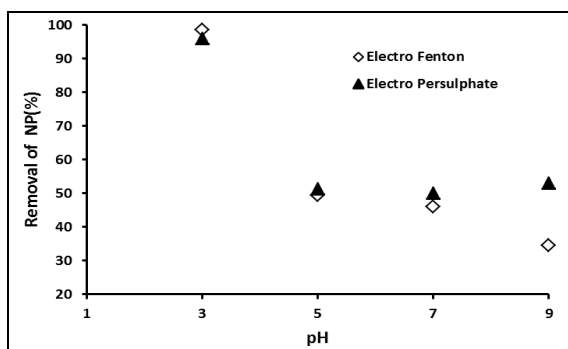
نتایج به دست آمده از تاثیر pH در مقدار حذف ۴-نیتروفلن در شکل ۲ نشان داده شده است. بیشترین بازده هر دو فرایند در حذف ۴-نیتروفلن، در pH برابر ۳ به دست آمد. در این شرایط بازده فرایند الکتروفنتون در شرایط اولیه ۹۸/۶ و فرایند الکتروپرسولفات ۹۶/۰ درصد به دست آمد. با افزایش pH نمونه‌های مورد پژوهش، کارایی حذف در فرایند الکتروفنتون به طور چشمگیری کاهش پیدا کرد و در فرایند الکتروپرسولفات با افزایش pH از ۷ به ۹ بازده فرایند از ۳۴/۳ به ۵۳ درصد افزایش داشت.

در این فرایندها و سایر فرایندهای الکتروشیمیایی، تاثیرگذارترین عامل در کارایی، pH بود که تاثیر مستقیم در مدت پایداری هیدروژن پراکسید، مقدار تولید رادیکال هیدروکسیل و تعیین گونه و حالت آهن موجود در محلول داشت. فرایند فنتون و فرایندهای برگرفته از آن، مانند الکتروفنتون در محلول‌های اسیدی با pH ۲ تا ۴ کارایی بالاتری دارند. در pH‌های بالا به

ویژه بالاتر از ۶ کارایی فرایند به شدت کاهش می‌یابد، زیرا هیدروژن پراکسید در محیط‌های بازی به دلیل ناپایداری در ساختار، سریع به آب و کربن دی‌اکسید تجزیه می‌شود. همچنین، افزایش pH موجب کاهش پتانسیل اکسایش رادیکال هیدروکسیل خواهد شد. در pH‌های بالای ۴ یون‌های Fe^{2+} به گونه فریک Fe^{3+} تبدیل می‌شود. با افزایش بیشتر pH، یون‌های Fe^{3+} به صورت هیدراکسید فریک $(Fe(OH)_3)$ و اوكسی‌هیدراکسید فریک $(FeOOH^{2+})$ رسوب می‌کنند و تولید لجن را افزایش می‌دهند. همچنین، یون‌های آهن دیگر توانایی شرکت در واکنش فنتون را ندارند، زیرا آهن تنها به شکل Fe^{2+} و حالت محلول در فرایند فنتون شرکت می‌کند. همچنین، بازسازی

Fe^{2+} به عنوان عامل مورد نیاز در فرایند، با واکنش ۳ تنها در pH‌های ۲ و ۴ انجام می‌شود. با افزایش pH به حدود ۹ فرایند الکتروفنتون متوقف و فرایند انعقاد جایگزین خواهد شد و در نتیجه بازده، کاهش بیشتری پیدا خواهد کرد [۱۶ تا ۱۸].

در فرایند $S_2O_8^{2-} / Fe^{2+}$ بر پایه واکنش ۳ همانند کاربرد معرف فنتون، واکنش‌های مربوط به تغییر گونه و حالت آهن



شکل ۲ تاثیر pH در مقدار حذف ۴-نیتروفلن در شرایط:

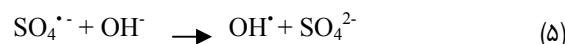
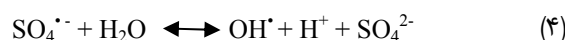
۱۰۰ میلی گرم بر لیتر از ۴-نیتروفلن، زمان ۶۰ دقیقه، شدت جریان برابر با ۰/۱۲۵ آمپر بر دسی مترمربع و غلظت عامل اکسنده هیدروژن پراکسید و پرسولفات برابر با ۰/۴۵ میلی مولار

تاثیر تغییرات چگالی جریان در بازده فرایند الکتروفنتون و الکتروپرسولفات

یکی دیگر از عامل‌های مؤثر در فرایندهای الکتروشیمیایی، چگالی جریان است. تاثیر تغییرات چگالی جریان در گستره ۰/۰۶۵ تا ۰/۱۲۵ آمپر بر دسی مترمربع در بازده این دو فرایند در شکل ۳ نشان داده شده است. در فرایند الکتروفنتون افزایش چگالی جریان از ۰/۰۸۷۵ تا ۰/۱۰ آمپر بر دسی مترمربع، بازده را از حدود ۹۵/۳ به ۹۹/۵۰ درصد افزایش داد. این در حالی است که برای فرایند الکتروپرسولفات بازده از ۴۲/۶ به ۹۷/۵ درصد افزایش یافت و با افزایش بیشتر چگالی جریان از ۰/۱۰ به ۰/۱۵ آمپر بر دسی مترمربع، بازده فرایند به ۵۶/۷ درصد کاهش یافت. درحالی که با افزایش چگالی جریان، فرایند الکتروفنتون کاهش قابل توجهی نداشت [۲۳].

مهم‌ترین دلیل حذف بیشتر ۴-نیتروفلن با افزایش چگالی جریان، به افزایش مقدار آهن اکسیدشده در فرایند الکتروشیمیایی و تولید بیشتر مقدار آهن اکسیدشده و تولید بیشتر مقدار رسوبات و لخته‌های هیدراکسید فریک برای حذف آلاینده‌ها مربوط است و همچنین، با افزایش چگالی جریان، چگالی حباب‌های تشکیل شده در فرایند، افزایش یافته و اندازه آن‌ها کاهش می‌یابد که این روند حذف سریع‌تر و بیشتر آلاینده‌ها را به دنبال خواهد

صادق است. در این شرایط نیز با افزایش بیشتر pH به حدود ۹، گونه‌های اوکسی هیدراکسید فریک $Fe(OH)_3^{4+}$ و $Fe(OH)_3^0$ تولید می‌شود که این گونه‌ها از آهن توانایی بسیار ناچیزی در فعال‌سازی $S_2O_8^{2-}$ دارد. فرآورده فعال‌سازی $S_2O_8^{2-}$ با Fe^{2+} که به تولید رادیکال $SO_4^{\cdot-}$ منجر می‌شود، با تغییر pH تا حدودی تغییر می‌کند و واکنش به سوی تولید OH^{\cdot} می‌رود که این واکنش‌ها در شرایط بازی بیشتر اتفاق می‌افتد (واکنش ۴ و ۵). بنابراین، عامل اصلی تعیین رادیکال بیشتر در فرایند $S_2O_8^{2-} / Fe^{2+}$ به‌طور کامل به pH مرتبط است. در pHهای کمتر از ۷ حضور هر دو رادیکال برپایه واکنش ۴ مشاهده می‌شود. در شرایط بسیار بازی به‌ویژه pHهای بالای ۱۲، رادیکال OH^{\cdot} برپایه واکنش ۵ برتری دارد. از آنجایی که در شرایط بازی پتانسیل اکسایش OH^{\cdot} به‌شدت کاهش پیدا می‌کند، کارایی فرایند حتی در حضور بیشتر این رادیکال کاهش می‌یابد و از جنبه مقدار پایداری رادیکال در محیط آبی، پایداری رادیکال‌های $SO_4^{\cdot-}$ از OH^{\cdot} بسیار بیشتر است [۱۹ و ۲۰].

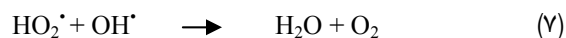


در پژوهش‌های ختایی و همکارانش نیز مشخص شد با افزایش pH از ۳ به ۵ بازده حذف رنگ اسید بلو ۹ از ۹۰ درصد به ۳۸ درصد کاهش پیدا کرده است. با افزایش بیشتر pH به بالای ۹، گونه‌های اوکسی هیدروکسید فریک شامل $Fe(OH)_3^{4+}$ ، $Fe(OH)_3^0$ ، $Fe(OH)_3^+$ و $Fe(OH)_4$ تولید می‌شوند، این گونه‌های آهن توانایی بسیار ناچیزی در فعال‌سازی $S_2O_8^{2-}$ دارد. رأو و همکارانش در بررسی تجزیه کاربامازین با فرایند $S_2O_8^{2-} / Fe^{2+}$ ، به این نتیجه رسیدند که pH بهینه در فرایند برابر ۳ است [۲۱ و ۲۲].

اثر غلظت واکنشگرها در بازده فرایند الکتروفنتون و الکتروپرسولفات

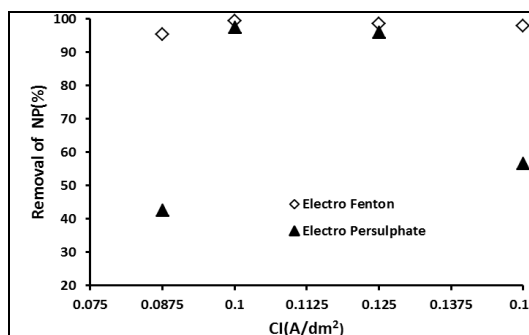
شکل ۴ تاثیر تغییرات غلظت H_2O_2 و $K_2S_2O_8$ در گستره $0/2$ تا $0/8$ میلی مول را نشان می‌دهد. بیشترین بازده هر دو فرایند در غلظت $0/5$ میلی مولار از ماده اکسنده به دست آمده است، در گستره کمتر و بیشتر از این مقدار، کارایی فرایند الکتروفنتون و فرایند الکتروپرسولفات کاهش یافته است.

در مورد تاثیر هیدروژن پراکسید باید به این موضوع اشاره کرد که تنها منبع تولید OH^* در فرایند فنتون و الکتروفنتون هیدروژن پراکسید است، این ماده یا به صورت دستی به واکنشگاه افزوده می‌شود و یا از طریق انتشار اکسیژن در سطح کاتد تولید می‌شود. افزایش مقدار این ماده تا حد ویژه‌ای، موجب افزایش غلظت OH^* و در نتیجه افزایش بازده فرایند خواهد شد. افزایش بیش از حد این ماده کارایی را کاهش می‌دهد زیرا در غلظت‌های بالا نقش رابنده رادیکال دارد. این ویژگی موجب مصرف رادیکال‌ها خواهد شد که در واکنش‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. واکنش ۶ اثر مستقیم افزایش هیدروژن پراکسید را نشان داده است. فرآورده این واکنش تولید رادیکال هیدروپراکسید HO_2^* است و به طور غیرمستقیم در واکنش ۷ مصرف کننده OH^* است و در نتیجه کارایی بیشتر کاهش پیدا می‌کند.



زمانی که غلظت یون پرسولفات افزایش می‌یابد، رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل بیشتری قادر به حمله به ترکیبات آروماتیک هستند. بنابراین، بازده حذف افزایش می‌یابد. افزایش غلظت ماده اکسیدکننده به بیش از حد بهینه، منجر به تولید آنیون‌های پرسولفاتی می‌شود که بدون رادیکال فعال هستند. همچنین، برپایه واکنش ۸ و ۹ واکنش‌های رادیکال-رادیکال، پیش از واکنش‌های رادیکال - ترکیب‌های آلی رخ می‌دهد

داشت. دلیل استفاده از چگالی جریان ثابت در پژوهش حاضر این است که با کنترل چگالی جریان وارد بر سطح الکتروود آند قربانی مورد استفاده کنترل تولید یون آهن مورد نیاز به طریق الکتروشیمیایی انجام می‌شود. بنابراین، مقدار تولید آهن تحت تاثیر چگالی جریان عبوری از سلول‌های الکتروشیمیایی است.

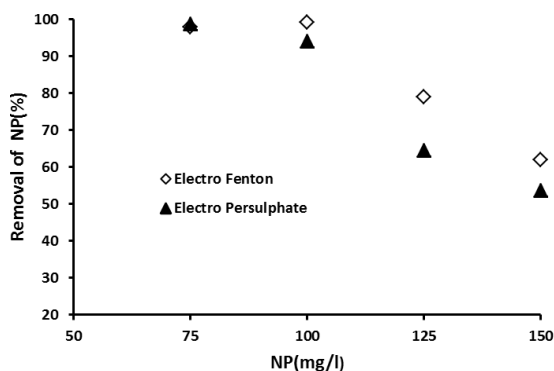


شکل ۳ تاثیر تغییرات چگالی جریان در بازده فرایند الکتروفنتون و

الکتروپرسولفات در شرایط: ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر از ۴-نیتروفنل، زمان ۶۰ دقیقه، $pH=3$ و غلظت عامل اکسنده آب اکسیژنه و پرسولفات برابر با $0/45$ میلی مولار

برای کنترل اثر غلظت آهن در کنترل سرعت واکنش، چگالی جریان ثابتی به سطح الکتروودها وارد می‌شود تا تولید آهن از طریق آند قربانی با سرعتی ثابت و در چگالی جریان ثابتی انجام شود و راهبری سامانه تحت شرایط کنترل شده انجام شود. نتایج سایر پژوهش‌ها نشان می‌دهد که بازده حذف و سرعت واکنش با افزایش چگالی جریان افزایش می‌یابد که نتایج آن با این پژوهش همخوانی دارد و رابطه مستقیم افزایش بازده حذف با افزایش چگالی جریان توجیه می‌شود [۲۴ و ۲۵].

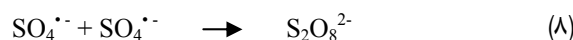
افزایش غلظت ۴-نیتروفلن، به‌عنوان آلاینده در این پژوهش، کاهش کارایی را به دنبال داشت و علت آن بالابودن غلظت ماده آلی در محیط است که موجب مصرف بیشتر ماده اکسنده و افزایش زمان انجام تصفیه کامل می‌شود.



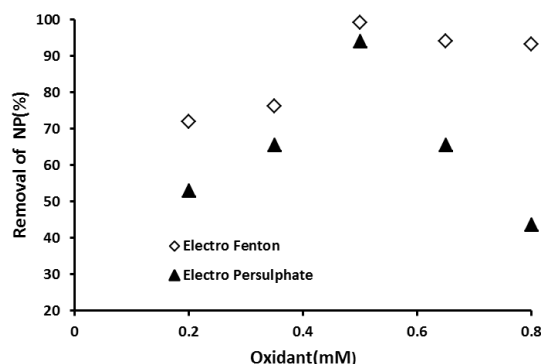
شکل ۵ اثر غلظت اولیه آلاینده در فرایند الکتروفنتون و الکتروپرسولفات در شرایط: غلظت هیدروژن پراکسید و پرسولفات برابر با ۰/۵ میلی‌مولار، مدت ۶۰ دقیقه، شدت جریان برابر با ۰/۱ آمپر بر دسی مترمربع و pH برابر با ۳

بنابراین، با افزایش غلظت، بازده فرایند کاهش می‌یابد. از طرفی، پایین‌بودن غلظت ماده آلی در محیط نیز موجب کاهش بازده فرایند می‌شود. در این حالت وجود مقدار بیشتر ماده اکسنده در محیط تاثیر منفی بر بازده فرایند دارد و در حالتی که غلظت یون‌های پرسولفات و هیدروژن پراکسید در محیط نسبت به غلظت ۴-نیتروفلن افزایش یابد، با رادیکال‌های هیدروکسیل کمپلکس پایداری را تشکیل می‌دهد. بنابراین، مقدار رادیکال‌های آزاد محیط کاهش یافته و در نتیجه بازده فرایند کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، افزایش غلظت آلاینده در شرایط ثابت عملیاتی، به دو دلیل عمده کارایی را کاهش می‌دهد و در مقدار ثابت OH^\bullet با افزایش غلظت آلاینده مقدار تماس و مواجهه کاهش می‌یابد. گزارش سایر پژوهش‌های مرتبط حاکی از همین نتایج بوده است. ملکوتیان و همکارانش نیز در پژوهش‌های خود به کاهش بازده

و SO_4^{2-} با یون پرسولفات نقش خورنده رادیکال^۱ را دارد که مانع تولید OH^\bullet و در نتیجه موجب کاهش بازدهی فرایند می‌شود [۲۷ و ۲۸].



در کار پیشین، در بررسی همزمان امواج فراصوت و هیدروژن پراکسید در حذف ارتوتولوییدین به‌عنوان یکی دیگر از آلاینده‌های موجود در پساب پتروشیمی کارون، نتیجه گرفته شد که افزایش غلظت ماده اکسنده تا حد معینی سرعت واکنش را افزایش می‌دهد [۲۹].



شکل ۴ اثر غلظت واکنشگرها در بازده فرایند الکتروفنتون و الکتروپرسولفات در شرایط: ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از ۴-نیتروفلن، مدت ۶۰ دقیقه، شدت جریان برابر با ۰/۱ آمپر بر دسی مترمربع و pH برابر با ۳

اثر غلظت اولیه آلاینده در فرایند الکتروفنتون و الکتروپرسولفات

شکل ۵ مقایسه تاثیر تغییرات غلظت ۴-نیتروفلن در بازده فرایند الکتروفنتون و فرایند الکتروپرسولفات را نشان می‌دهد. در هر دو فرایند با افزایش غلظت ۴-نیتروفلن موجود در نمونه، بازده فرایند کاهش یافته است. همچنین، با افزایش مقدار پرسولفات و هیدروژن پراکسید از ۰/۲ به ۰/۵ میلی‌مولار در فرایند الکتروپرسولفات و الکتروفنتون به ترتیب بازده از ۹۴/۰ و ۹۹/۲ به ۷۲/۰ و ۵۳/۳ درصد کاهش پیدا کرده است.

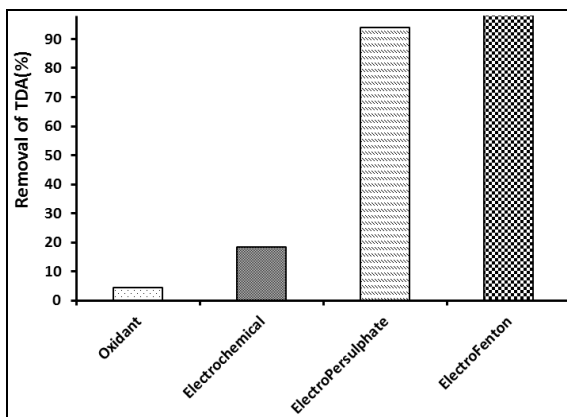
پساب واقعی موجب شد که در آزمون اکسیژن مورد نیاز شیمیایی مزاحمت ایجاد کرده و مقدار COD کاذب گزارش شود. این مزاحمت موقع اندازه‌گیری COD برطرف شد. همچنین، اثر مزاحمت کلر نیز با جیوه سولفات و ایجاد رسوب و جداسازی جیوه کلرید حذف شد. در این بررسی، فرایند پرسولفات با جریان الکتریسیته فعال شده است که مقدار TDS باقی‌مانده آن بسیار کمتر از حالتی است که پرسولفات با فلزات واسطه فعال شده باشد. با به‌کارگیری GC-HPLC توسط واحد آزمایشگاه شرکت پتروشیمی کارون، مشخص شد که پساب این شرکت حاوی آلاینده‌های آروماتیکی همچون ارتولوییدین، ۴-نیتروفلن، تولوئن دی‌آمین، مونونیتروتولوئن، دی‌نیتروتولوئن و نیتروکروزول بود. در حین فرایند تصفیه نمونه واقعی پساب تجزیه تک‌تک ترکیبات فوق و حدواسط‌های ایجادشده بسیار مشکل بود. با اندازه‌گیری اکسیژن موردنیاز شیمیایی (COD) به‌طور غیر مستقیم بار آلودگی پساب و حدواسط‌ها و مقدار تبدیل حدواسط‌ها به ترکیبات معدنی بی‌ضرر همچون نیتروژن، آب و کربن دی‌اکسید اندازه گرفته شد. در این پژوهش، مقدار COD پساب واقعی حدود ۲۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود که حدود چهار بار رقیق‌سازی شد و مقدار COD آن به حدود ۵۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر رسید. غلظت عامل اکسند هیدروژن پراکسید و پرسولفات برابر با ۱۰ میلی‌مولار در نظر گرفته شد و شدت جریان برابر با ۵/۰ آمپر بر دسی‌مترمربع بود. در pH برابر با ۳، و در مدت ۶۰ دقیقه مقدار حذف اکسیژن موردنیاز شیمیایی در فرایند الکتروفنتون و الکترو پرسولفات به ترتیب به ۹۰۰ و ۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت و درصد حذف اکسیژن موردنیاز شیمیایی نیز به ترتیب برابر با ۸۲ و ۸۶ درصد بود.

باتوجه به قیمت واکنشگرها در دو فرایند (هیدروژن پراکسید نسبت به پرسولفات) و همچنین، نسبت مولی رادیکال هیدروکسیل تولیدشده نسبت به واکنشگر مصرفی، روشن است که فرایند الکتروپرسولفات بسیار ارزان‌تر از الکتروفنتون است. باتوجه به اینکه کار بر پساب واقعی مشکل بود و موجب تشکیل

فرایند الکتروفنتون در برابر افزایش غلظت آلاینده رنگ راکتیوبلو ۱۹ اشاره داشته‌اند [۷].

بررسی تاثیر مجزا و ترکیبی واکنشگرها و فرایند الکتروشیمیایی در حذف ۴-نیتروفلن

برای مشخص کردن تاثیر هم‌زمان فرایند الکتروشیمیایی با H_2O_2 و $K_2S_2O_8$ ، نمونه‌هایی با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر از ۴-نیتروفلن تهیه و استفاده شد که نتایج در شکل ۶ قابل مشاهده است. فرایند الکتروشیمیایی بدون حضور H_2O_2 و $K_2S_2O_8$ تنها ۱۸/۴ درصد ۴-نیتروفلن را پس از ۶۰ دقیقه حذف می‌کند. در شرایط بهینه حداکثر مقدار تخریب ۴-نیتروفلن در فرایند الکتروپرسولفات و الکتروفنتون به ترتیب برابر با ۹۴/۰ و ۹۹/۲ درصد بوده است.



شکل ۶ تاثیر مجزا و ترکیبی واکنشگرها و فرایند الکتروشیمیایی در حذف ۴-نیتروفلن در شرایط: ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از ۴-نیتروفلن، زمان ۶۰ دقیقه، pH برابر با ۳، شدت جریان برابر با ۰/۱ آمپر بر دسی‌مترمربع و غلظت عامل اکسند هیدروژن پراکسید و پرسولفات برابر با ۰/۵ میلی‌مولار

بررسی فرایندهای الکتروفنتون و الکتروپرسولفات در حذف بار آلاینده‌های نمونه واقعی پساب پتروشیمی کارون

در بافت پساب واقعی، رسوبات لجنی زیاد و فراورده‌های خوردگی وجود داشت. حضور یون‌های آهن اضافی موجود در

تولید الکتریکی آهن و فعال‌سازی این واکنشگرها، توانایی بیشتری نسبت به کارگیری جداگانه هریک از این فرایندها داشت. به‌طور کلی بازده حذف ۴-نیتروفلن با روش‌های الکتروپرسولفات و فرایند الکتروفنتون، به‌طور تقریبی مشابه محیط اسیدی بود. فرایند الکتروپرسولفات بسیار به‌صرفه‌تر از الکتروفنتون بود. بررسی اقتصادی این فرایندها در مقیاس صنعتی در پژوهش‌های آینده بررسی خواهد شد. برای نمونه واقعی پساب با COD برابر با ۵۰۰۰ میلی‌گرم برلیتر، در فرایندهای الکتروفنتون و الکتروپرسولفات به ترتیب ۸۲ و ۸۶ درصد از COD حذف شد.

سیاسگزاری

بدین‌وسیله از دانشگاه تفرش به خاطر حمایت از این طرح تقدیر و تشکر می‌شود.

رسوب روی الکترودها نیز شد. از این‌رو، بررسی و بهینه‌سازی عامل‌ها در مقیاس آزمایشگاهی و بررسی‌های بیشتر به پژوهش‌های آینده موکول شد.

نتیجه‌گیری

نتیجه‌ها نشان داد که فرایندهای موردبررسی در این پژوهش برای تخریب ترکیبات مقاوم و زیست‌تخریب‌ناپذیر کارایی مناسب دارد و بازده هر دو فرایند، با افزایش pH، کاهش می‌یابد و فرایند الکتروپرسولفات و الکتروفنتون قادر به حذف ۴-نیتروفلن با بازده ۹۹/۲ و ۹۴/۰ درصد در شرایط عملیاتی به‌کارگرفته‌شده (pH برابر با ۳، غلظت اولیه ۴-نیتروفلن در ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت هیدروژن پراکسید و پرسولفات در ۰/۵ میلی‌مولار و چگالی برابر با ۰/۱ آمپر در دسی‌مترمربع در مدت ۶۰ دقیقه) هستند. ترکیب پرسولفات و هیدروژن پراکسید با فرایند الکتروشیمیایی، برای

مراجع

- [1] Shokri, A.; Russ J Appl Chem. 88, 2038–2043, 2015.
- [2] Shokri, A.; Mahanpoor, K.; Soodbar, D.; J Environ Chem Eng 4, 585–598, 2016.
- [3] Kermani, M.; Gholami, M.; Gholizodeh, A.; Farzadkia, M.; Iranian Journal of Health and Environment, 5(1), 107– 120, 2012.
- [4] Shokri, A.; Mahanpoor, K.; Soodbar, D.; Fresen Environ Bull 25, 500-508, 2015.
- [5] Shokri, A., “Industrial wastewater treatment by classical and advanced oxidation processes”, Amirkabir University of Technology Press, Tehran, 2019.
- [6] Shokri, A.; Russ. J. Appl. Chem. 90, 452–457, 2017.
- [7] Malakootian, M.; Asadi, M.; Mahvi, A.; Iranian Journal of Health and Environment, 5(4), 433– 444, 2013.
- [8] Khataee, A.; Polish Journal of Chemical Technology 11(4), 38– 45, 2009.
- [9] Li, S.X.; Hu, W.; Procedia Environmental Sciences 10, 1078– 1084, 2011.
- [10] Ghauch, A.; Ayoub, G.; Naim, S.; Chemical Engineering Journal 228(0), 1168– 1181, 2013.
- [11] Ghauch, A.; Tuqan, A.M.; Chemical Engineering Journal 183(0), 162– 171, 2012.
- [12] Xu, X.R.; Li, X.Z.; Separation and Purification Technology 72(1), 105– 111, 2010.
- [13] Oh, S.Y.; Kang, S.G.; Chiu, P.C.; Science of the Total Environment 408(16), 3464– 3468, 2010.
- [14] Wu, J.; Zhang H.; Quin, J.; Journal of Hazardous Materials 215-216(0), 138– 145, 2010.
- [15] Shokri, A.; Water Treat 111, 173–182, 2018.
- [16] Wang, C.T.; Chou, W.L.; Chang, M.; Kuo, Y.; Desalination 253(1), 129– 134, 2010.
- [17] Nidheesh, P.V.; Gandhimathi, R.; Desalination, 299(0), 1– 15, 2010.
- [18] Shemer, H.; Linden, K.G.; Journal of Hazardous Materials, 136(3), 553– 559, 2006.
- [19] Masomboon, N.; Ratanatamskul, C.; Lu, M.; Journal of Hazardous Materials 176(1– 3), 92– 98, 2010.

- [20] Zhou, L.; Zheng, W.; Journal of Hazardous Materials 263, 2(0), 422– 430, 2013.
- [21] Khataee, A.; Polish Journal of Chemical Technology 11(4), 38– 45, 2009.
- [22] Rao, Y.F.; Qu, L.; Yang, H.; Chu, W.; Journal of Hazardous Materials 268, 23– 32, 2014.
- [23] Li, C.W.; Chen, Y.M.; Chiou, Y.C.; Lin, C.K.; Journal of Hazardous Materials 144(1-2), 570– 576, 2007.
- [24] Daneshvar, N.; Aber, S.; Vatanpour, V.; Rasoulifard, M.H.; Journal of Electroanalytical Chemistry 615(2), 165– 174, 2008.
- [25] Shokri, A.; Iran j chem chem eng. 38(2), 113– 119, 2018.
- [26] Long, Y.; Feng, X.; Li, N.; Suo, H.; Chen, Z.; Wang, Y.; Chemosphere 219, 1024– 1031, 2019.
- [27] Kim, C.; YooKim, T.; Hwang, I.; Journal of Hazardous Materials 388, 2020, in Press.
- [28] Rahmani, A.; Rezaeivahidian, H.; Almasi, M.; Shabanlo, A.; Almasi, H.; Res Chem Intermed. 42, 1441–1450, 2016.
- [29] Shokri, A.; J Applied Res. Chem. 3, 67–78, 2016.

Comparative study of nitrophenol removal from Karoon Petrochemical by electro-fenton and electro-persulfate process

Aref Shokri*

(Ph.D in Applied Chemistry)

Department of Chemistry, Tehran Payame Noor University, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, the degradation of 4-nitrophenol in aqueous environments was studied by Electro Fenton and Electro Persulphate in electrochemical batch reactor equipped with four iron electrodes and a direct power source. The results showed that the removal of 4-nitrophenole in Electro-Persulphate and electro Fentone were 99.2% and 94% at optimum operation condition including operational pH at 3, the initial concentration of 4-nitrophenol at 100 mg / l, hydrogen peroxide and persulphate at 0.5 mM, with the density of 0.1 A/dm² and 60 min of reaction. The research results showed that the processes of electro-persulfate and electro-fenton had the same elimination efficiency in acidic media for 4-nitrophenol removal and, in general the combination of electrochemical with persulfate and hydrogen peroxide for electrical production of iron and activation of persulfate and hydrogen peroxide had more ability compared to separate use. The removal percent of COD in real wastewater samples with the initial COD of 5000 mg/l were 82 and 86% in ElectroFenton and Electro-persulfate processes, respectively.

Keywords: Electro Fenton, Electro Pessulphate, 4-Nitophenol, Petrochemical wastewater.