

## بررسی فرآیندهای تصفیه پساب کاستیک دورریز پالایشگاه نفت بندرعباس

رقیه علمی<sup>۱</sup>

آرزو نجائی<sup>۲\*</sup>

[arezoonejaei16@gmail.com](mailto:arezoonejaei16@gmail.com)

امیر فرشی<sup>۳</sup>

محمد ابراهیم رضائی<sup>۴</sup>

ابراهیم علائی<sup>۵</sup>

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۵/۱۸

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۳/۱۳

### چکیده

**زمینه و هدف:** رهاسازی پساب‌های کاستیک دورریز واحدهای پالایشگاهی بدون اعمال روش‌های تصفیه به دلیل دارا بودن ترکیبات سمی فراوان و اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) زیاد، آثار سوء محیط‌زیستی به دنبال دارد. در این پژوهش دو فرآیند اکسیداسیون هوای مرطوب (WAO) و خنثی‌سازی با اسید سولفوریک (DAN) به منظور تصفیه فاضلاب کاستیک دورریز پالایشگاه نفت بندرعباس در جنوب ایران مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفتند.

**روش بررسی:** این فرآیندها در آزمایشگاه به ترتیب بوسیله‌ی یک راکتور شیشه‌ای و یک راکتور با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر به صورت نیمه پیوسته، به مدت ۱۸ ماه، از شهریور ۱۳۹۸ انجام شد. آزمایش‌های فرآیند تصفیه مربوط به دو روش بر روی تعدادی از فاکتورهای مهم انجام شد و برای بهینه‌سازی نتایج آزمایش‌ها از نرم‌افزار Design Expert استفاده شد. برای طراحی آزمایش‌ها از روش باکس-بنکن (BBD) استفاده شد.

**یافته‌ها:** نتایج حاکی از آن بود که فرآیند WAO کاهش ۴۳ درصدی COD را نشان داده، پارامترهای دما و فشار، بیشترین تاثیر را در کاهش COD کاستیک دورریز داشته و فرآیند DAN موجب کاهش ۶۸ درصدی COD گردیده و پارامترهای pH و دما بیشترین تاثیر را داشته‌اند.

۱- دانشجوی دکتری محیط زیست، گروه محیط زیست، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

۲- استادیار، گروه محیط زیست، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران. \* (مسئول مکاتبات)

۳- استادیار، پژوهشگاه صنعت نفت (RIPI)، تهران، ایران.

۴- استادیار، گروه محیط زیست، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

۵- دانشیار، پژوهشگاه صنعت نفت (RIPI)، تهران، ایران.

**بحث و نتیجه‌گیری:** فرآیند WAO روشی محیط‌زیست دوست‌تر بوده و فرآیند DAN به دلیل رایج بودن، آسانی انجام آزمایش‌ها، نیاز کمتر به تجهیزات و هزینه کمتر، پیشنهاد می‌گردد.

**واژه‌های کلیدی:** کاستیک، COD، نمودار رویه پاسخ، باکس-بنکن، اکسیداسیون هوای مرطوب.

## **Investigation of spent caustic treatment processes in Bandar Abbas oil refinery**

**Roghaye Elmi<sup>1</sup>**

**Arezoo Nejaei<sup>2</sup> \***

[arezoonejaei16@gmail.com](mailto:arezoonejaei16@gmail.com)

**Amir Farshi<sup>3</sup>**

**Mohammad Ebrahim Ramazani<sup>4</sup>**

**Ebrahim Alaie<sup>5</sup>**

Admission Date: August 9, 2021

Date Received: June 3, 2021

### **Abstract**

**Background and Objective:** Release of wastewater from spent caustic of refinery without the application of treatment methods will have adverse environmental effects due to its high toxic compounds and high chemical oxygen demand (COD). In this study, two processes of wet air oxidation (WAO) and neutralization with sulfuric acid (DAN) were investigated and optimized for treatment of wastewater from spent caustic of the Bandar Abbas oil refinery in southern Iran.

**Material and Methodology:** These processes were performed in the laboratory by a glass reactor and a 500 ml semi-continuous reactor for 18 months, from September 2019, respectively. Treatment process experiments involving two methods were performed on a number of important factors. Design Expert software was used to optimize the test results and Box- Benken (BBD) method was used to design the experiments.

**Findings:** The results showed that the WAO process showed 43% reduction in COD. Temperature and pressure parameters had the greatest impact on the reduction of spent caustic COD. The DAN process reduced the COD by 68%. pH and temperature parameters had the most impact.

**Discussion and Conclusion:** WAO has been a more environmentally friendly method, and the DAN process is recommended because of its popularity, ease of testing, lower equipment requirements, and lower cost.

**Key words:** Caustic, COD, Response Procedure Diagram, Box-Benken, Wet Air Oxidation.

---

1- Ph.D. Student of Environment, Department of Environment, Tabriz branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

2- Assistant professor, Department of Environment, Tabriz branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.  
\*(Corresponding Author)

3- Assistant professor, Research Institute of petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.

4- Assistant professor, Department of Environment, Tabriz branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

5- Associate Professor, Research Institute of petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.

## مقدمه

امروزه، توسعه صنایع نفت، گاز و پتروشیمی و به دنبال آن افزایش حجم تولید، موجب تولید و افزایش آلاینده‌ها و پساب‌های خطرناک جدیدی می‌شود که می‌توانند در برابر تجزیه زیستی در طبیعت مقاومت نمایند (۵-۱). حفاظت از محیط‌زیست در برابر این آسیب‌ها، یک اصل ضروری است (۶-۱۱). از آنجا که این فاضلاب‌ها دارای بار آلاینده‌گی بالایی هستند می‌بایست پیش از رهاسازی در محیط به طور موثری تصفیه گردند (۱۴-۱۲). بنابراین نیاز به روش‌های تصفیه کارآمدی می‌باشد که بتوانند این مواد را حذف کنند و یا حداقل به موادی با مولکول‌های کوچکتر، قابل تصفیه و ضرر کمتر تبدیل نمایند (۱۵ و ۱۶). پساب تولید شده در صنایع نفت و پتروشیمی مجموعه عظیمی از انواع مواد آلاینده می‌باشد که باید با تصفیه فاضلاب حاصل از این صنایع نسبت به حذف آنها اقدام نمود (۱۷ و ۱۸). اما با توجه به کیفیت بسیار متغیر فاضلاب و پساب تولیدی، انجام مطالعات تصفیه‌پذیری در مورد هر نوع فاضلاب و پساب صنعتی به منظور انتخاب مناسب‌ترین فرآیند تصفیه ضروری است. انواع مختلفی از روش‌های رایج تصفیه پساب صنعتی شامل فرآیندهای شیمیایی (۲، ۷، ۹ و ۱۱)، الکتروشیمیایی (۹)، حرارتی (۲، ۳ و ۱۹) و بیولوژیکی (۹) در تصفیه پساب این صنایع کاربرد دارند. در این واحدها معمولاً از محلول‌های تمیزکننده شیمیایی سدیم هیدروکسید (کاستیک) برای حذف ترکیبات سولفوری مانند سولفید هیدروژن، اسیدهای کربوکسیلیک، مرکاپتان و اسید نفتنیک استفاده می‌شود. محلول فاضلابی بدست آمده از این فرآیند، کاستیک دورریز (Spent Caustic) نامیده می‌شود (۱۰ و ۱۸). فاضلاب فوق مایعی تیره رنگ با بوی تند و نامطبوع، سمی، با میانگین pH بالاتر از ۱۲ و خاصیت بازی زیاد است که معمولاً مجموعه‌ای از آلاینده‌های خطرناک را در بر دارد و دارای محتوی گوگرد زیاد است (۱۱، ۱۲ و ۱۹). این فاضلاب بسته به منشأ خود، به انواع سولفیدیک (Na<sub>2</sub>S, NaHS)، کریسیلیک (RONa) و نفتنیک (RCOONa) تقسیم می‌شود (۱۷، ۲۰ و ۲۱).

از روش‌های مختلفی برای تصفیه کاستیک دورریز استفاده می‌شود؛ از جمله تزریق در چاهای عمیق؛ سوزاندن (Incineration)؛ انعقاد الکتروشیمیایی (Electrocoagulation)، اکسیداسیون کلاسیک، اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته (AOP)؛ اکسیداسیون هوای مرطوب (WAO Wet air oxidation)، خنثی‌سازی مستقیم به کمک اسید (Direct acid neutralization) (DAN)، روش‌های زیستی؛ و روش‌های فیزیکی (۲۴-۲۲). هر کدام از این روش‌ها دارای مزایا و معایبی هستند. فرآیند تصفیه کاستیک دورریز به کمک مواد اسیدی چون سولفوریک اسید و هیدروکلریک اسید (خنثی‌سازی با اسید)، یک فرآیند ساده در بین سایر روش‌های تصفیه، کم هزینه و تکنولوژی شناخته می‌شود (۷، ۲۱ و ۲۵). این فرآیند به صورت متداول در پالایشگاه‌های ایران استفاده می‌شود (۱۱، ۱۲ و ۱۷). در مقابل بسیاری از واحدهای پتروشیمی و پالایشگاهی معمولاً یک واحد تصفیه کاستیک دورریز دارند که ترکیبات موجود در این پساب توسط روش اکسیداسیون با هوای مرطوب اکسید می‌شوند (۲۶). مطالعات چندی در ایران و دنیا به منظور تصفیه پساب کاستیک دورریز با فرآیندهای DAN و WAO انجام شده است. مرتضویان و همکاران (۱۳۹۷)، حقیقی اصل و همکاران (۱۳۹۷)، احمدپور و همکاران (۲۰۱۶)، پژوهش عربیان و همکاران (۱۳۹۶)، مطالعه Farzi و Moslemi Byrami و Chen (۲۰۱۵) از جمله مطالعات انجام شده در ایران و مطالعه Cheng و (۲۰۱۳)، در خارج از ایران می‌توان اشاره نمود. در حال حاضر در کشور ایران مدیریت جامع و مطالعات کاربردی کمی در ارتباط با پساب کاستیک دورریز وجود ندارد. در این مطالعه به منظور بررسی تصفیه پساب کاستیک دورریز پالایشگاه نفت بندرعباس در جنوب ایران، با هدف متمرکز کاهش COD و کاهش مواد سمی فاضلاب تا حد مجاز استاندارد کاستیک دورریز محیط‌زیست ایران، از روش خنثی‌سازی مستقیم با اسید سولفوریک (DAN) و اکسیداسیون هوای مرطوب (WAO) استفاده شده است. در مورد فرآیند خنثی‌سازی پارامترهای دمایی اولیه، فاکتور سرعت

۱- تعیین مشخصات نمونه کاستیک دورریز اولیه و واکنش‌های شیمیایی

مشخصات آنالیز نمونه پساب کاستیک دورریز پالایشگاه نفت بندرعباس و آنالیز کاستیک دورریز بعد از ورود به راکتور و انجام دو فرآیند در نقاط بهینه در جدول ۱ آورده شده است.

دوره‌مزن و pH و در فرآیند WAO متغیرهای دما، فشار، زمان ماند و مقدار استوکیومتری هوا بهینه‌سازی شدند تا کارآمدترین پارامترها از لحاظ راندمان کاهش میزان COD بدست آید. در نهایت اعتبار نتایج و مدل‌های ساخته شده مورد بررسی قرار گرفته و کارایی دو روش مقایسه گردید.

مواد و روش‌ها

جدول ۱- مشخصات آنالیز کاستیک دورریز اولیه پالایشگاه نفت بندرعباس و کاستیک تصفیه شده از دو فرآیند مطالعه  
Table 1. Specifications of initial caustic wastewater analysis of Bandar Abbas oil refinery and refined caustic by two study processes

مقادیر (ppm) روش	مقادیر (ppm) روش	مقدار پایه (ppm)	محتوی
WAO	DAN		
<۱	<۱	۸۲۱۲	Na <sub>2</sub> S Sulfide S <sup>2-</sup>
<۱	<۱	۱۶۷۳۳	Sulfur content in RS mercaptide
۵۱۱۹±۲۰۴	۱۲۶۸۱±۵۰۷	۲۸۸۷۳±۹۵۵	Cl <sup>-</sup> Chloride
۱۱۹۱±۴۷	<۱	۲۸۹۲±۱۱۵	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Sulfite
۳۶۳۶±۱۴۵	۱۰۸۴۵۵±۶۸۳	<۱	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Sulfate
wt%<۴/۸۹±۰/۱۹	wt%<۱	wt%<۵/۵	OH <sup>-</sup> (NaOH)
۳۳۱۱۴	۲۰۴۳۳	۶۴۱۰۰	COD

۲-۲- تجزیه و تحلیل‌های آماری و مدل‌سازی طراحی آزمایش

در این مطالعه برای طراحی و مدل‌سازی ریاضی، همچنین به منظور تعیین شرایط بهینه برای کاهش COD به عنوان متغیر وابسته (پاسخ) و عوامل موثر بر فرآیندهای مورد مطالعه از روش طرح باکس-بنکن (BBD) و نرم‌افزار Design Expert 11.0.3.0 استفاده شد (۴-۲). فاکتورها و بازه مقادیر اصلی و کد شده متغیرهای مستقل در سطوح مختلف این طرح تجربی تعریف شد. متغیرهای ورودی به کار رفته در روش DAN دما، سرعت دوره‌مزن و pH و در روش WAO دما، فشار، زمان ماند و مقدار استوکیومتری هوا انتخاب شدند (جدول ۲).

۲- روش انجام تحقیق

۲-۱- آزمایش‌های تجربی و سیستم راکتوری

برای انجام فرآیند DAN، خوراک در سه دمای اولیه متفاوت (۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد) با دوره‌مزن‌های متفاوت (۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ دور بر دقیقه) مورد آزمایش قرار گرفت. برای انجام فرآیند WAO، با توجه به طراحی آزمایش، خوراک در سه دمای اولیه متفاوت (۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد) تنظیم گردیده، بعد از رسیدن سیستم به دمای مورد نظر، مقدار مشخصی جریان هوا (۳، ۶ و ۹ لیتر بر ساعت) به مدت زمان لازم (۲، ۳ و ۴ ساعت) برقرار و فشار درونی راکتور (روی ۱۲، ۱۵ و ۱۸ بار) تنظیم گردید. به منظور اندازه‌گیری COD نمونه‌ها از روش اسپکتروفتومتری و برای اندازه‌گیری آنیون‌ها و کاتیون‌ها از روش کروماتوگرافی یونی (IC)، استفاده شد (۱۲).

## جدول ۲- ویژگی فاکتورها و بازه مقادیر اصلی و کد شده متغیرهای مستقل در سطوح مختلف

Table 2. Specifications of factors and range of the main and coded values of independent variables at different levels

روش	فاکتور	نام	واحد	نوع	حداقل	حداکثر
DAN	A	دما	°C	عددی	۳۰/۰۰	۵۰/۰۰
	B	pH		عددی	۲/۰۰	۷/۰۰
	C	سرعت دورهمزن	rpm	عددی	۲۰۰/۰۰	۶۰۰/۰۰
WAO	A	دما	°C	عددی	۱۰۰/۰۰	۱۵۰/۰۰
	B	فشار	bar	عددی	۱۲/۰۰	۱۸/۰۰
	C	زمان ماند	hr	عددی	۲/۰۰	۴/۰۰
	D	مقدار استوکيومتری هوا	l/hr	عددی	۳/۰۰	۹/۰۰

## ۲- نتایج تجزیه و تحلیل داده‌ها و مدل‌سازی طراحی آزمایش

نتایج آنالیز واریانس جدول ۳ اثرات معنی‌داری متغیرهای فرآیند بر روی متغیر پاسخ و میزان تاثیر و اهمیت فاکتورها در مدل را نشان می‌دهد. بر این اساس، متغیرهای دما، pH، برهمکنش دما و pH و توان دوم pH و سرعت دورهمزن تاثیر معنی‌داری در فرآیند DAN دارند. موثرترین فاکتور pH بوده و پارامتر سرعت دورهمزن در کاهش مقدار COD بی تاثیر می‌باشد. مطابق این جدول تمامی پارامترها به غیر از پارامتر برهمکنش فشار و زمان ماند دارای تاثیر معنی‌داری در فرآیند WAO می‌باشند. دما و فشار بیشترین تاثیر را بر روی میزان COD می‌گذارد. برای پیش‌بینی میزان متغیر پاسخ از مدل رگرسیونی چند جمله‌ای درجه دوم که مناسب‌ترین مدل طراحی در این آزمایش می‌باشد، استفاده شد (جدول ۳). مقادیر بالای  $R^2$  و  $Adjusted R^2$  در هر دو فرآیند نشان‌دهنده برازش مناسب مدل با داده‌های آزمایش است. اختلاف کم  $Adjusted R^2$  با  $Predicted R^2$  نیز تطابق بالای داده‌های پیش‌بینی شده با داده‌های به دست آمده و اعتبار بالای مدل‌های به دست آمده از هر دو روش را نشان می‌دهد.

از آماره‌های میانگین داده‌ها، انحراف معیار، ضریب تغییرات،  $R^2$ ،  $Adjusted R^2$  و  $Predicted R^2$  برای تجزیه و تحلیل داده‌ها، بررسی صحت آزمایش‌ها، مدل و تطابق داده‌های پیش‌بینی شده با داده‌های تجربی استفاده شد. بر اساس نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) اثرات معنی‌داری متغیرهای فرآیند بر روی متغیر پاسخ بررسی شد (۳، ۴، ۹ و ۲۴). در نهایت معادله نهایی طراحی این پژوهش به صورت معادله کد شده استخراج شد (۵-۲). نمودارهای تشخیصی آماری شامل توزیع نرمال داده‌ها و نمودار داده‌های واقعی و پیش‌بینی شده مدل در این مطالعه جهت بررسی اطمینان از کفایت مدل ساخته شده، استفاده شده است (۳، ۴، ۵ و ۷). بعد از تأیید مدل نهایی، نحوه تغییر پاسخ با متغیرهای مربوطه را می‌توان با نمودارهای سه بعدی رویه پاسخ میزان COD نشان داد (۲، ۳، ۴ و ۱۵). در مرحله آخر تحقیق، به دلیل شرایط محدود انجام آزمایش‌ها، بهینه‌سازی با تنظیم مقدار فاکتورها اعمال شد (۳ و ۴).

## یافته‌ها

## ۱- نتایج طراحی آزمایش متغیرهای مستقل و پاسخ

نتایج حاصل از طراحی آزمایش با استفاده از روش BBD برای متغیرهای مستقل (فاکتورها) و متغیر پاسخ (مقدار COD) در حالت داده‌های واقعی و برای دو فرآیند DAN (سه فاکتور) و WAO (۴ فاکتور) به دست آمد که به دلیل مفصل بودن از آوردن جدول مربوطه در این قسمت خودداری شد.

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس فاکتورهای موثر بر روی کاهش COD و اطلاعات آماری معادلات برازش شده

Table 3. Results of analysis of variance of effective factors on COD reduction and statistical information of fitted equations

فرآیند	منبع	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	Significance
DAN	Model	4.209E+08	9	4.676E+07	300.49	< 0.0001	significant
	A	2.312E+07	1	2.312E+07	148.56	< 0.0001	
	B	3.823E+08	1	3.823E+08	2456.30	< 0.0001	
	C	2.450E+05	1	2.450E+05	1.57	0.02562	
	AB	1.103E+06	1	1.103E+06	7.08	0.0374	
	AC	3.025E+05	1	3.025E+05	1.94	0.2127	
	BC	2500.00	1	2500.00	0.0161	0.9033	
	A <sup>2</sup>	1.056E+05	1	1.056E+05	0.6787	0.4415	
	B <sup>2</sup>	1.314E+07	1	1.314E+07	84.44	< 0.0001	
	C <sup>2</sup>	6.006E+05	1	6.006E+05	3.86	< 0.0971	
	Residual	9.338E+05	6	1.556E+05			
Adjusted R <sup>2</sup> : 0.9945, Predicted R <sup>2</sup> : 0.9680, R <sup>2</sup> : 0.9978, Std. Dev.: 394.49, Mean: 27768.75, C.V.%: 1.42							
<b>Final Equation of COD</b>	$R = +27056.25 + 1700.00 \times A + 6912.50 \times B - 175.00 \times C + 525.00 \times A \times B + 1812.50 \times B^2 - 387.50 \times C^2$						
WAO	Model	7.268E+07	14	5.192E+06	154.93	< 0.0001	significant
	A	1.441E+07	1	1.441E+07	430.03	< 0.0001	
	B	1.064E+07	1	1.064E+07	317.55	< 0.0001	
	C	1.763E+06	1	1.763E+06	52.62	< 0.0001	
	D	5.535E+06	1	5.535E+06	165.18	< 0.0001	
	AB	2.025E+05	1	2.025E+05	6.04	0.0288	
	AC	3.025E+05	1	3.025E+05	9.03	0.0101	
	AD	2.256E+05	1	2.256E+05	6.73	0.0222	
	BC	5625.00	1	5625.00	0.1679	0.6887	
	BD	5.256E+05	1	5.256E+05	15.69	0.0016	
	CD	9.151E+06	1	9.151E+06	273.07	< 0.0001	
	A <sup>2</sup>	5.876E+06	1	5.876E+06	175.34	< 0.0001	
	B <sup>2</sup>	1.204E+07	1	1.204E+07	359.35	< 0.0001	
	C <sup>2</sup>	4.002E+06	1	4.002E+06	119.42	< 0.0001	
	D <sup>2</sup>	1.094E+06	1	1.094E+06	32.66	< 0.0001	
Residual	4.356E+05	13	33509.62				
Adjusted R <sup>2</sup> : 0.9876, Predicted R <sup>2</sup> : 0.9684, R <sup>2</sup> : 0.9940, Std. Dev.: 183.06, Mean: 37250.00, C.V.%: 0.4914							
<b>Final Equation of COD</b>	$R = +36900 - 1095.83 \times A - 941.67 \times B - 383.33 \times C - 679.17 \times D - 225 \times A \times B - 275 \times A \times C - 237.5 \times A \times D + 362.5 \times B \times D - 1512.5 \times C \times D - 989.58 \times A^2 + 1416.67 \times B^2 + 816.67 \times C^2 - 427.08 \times D^2$						

گردید. در شکل ۲ d نمودار سه بعدی برهمکنش فاکتورهای دما و زمان ماند برای متغیر پاسخ COD با فشار و مقدار استوکيومتری هوای بهینه نشان داد که برای دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد به بالا و زمان ماند ۳/۵ ساعت به بالا حداقل میزان COD و با کاهش دما به زیر ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماند به زیر ۳ ساعت، بیشترین میزان COD مشاهده شد. نمودار سه بعدی تاثیر همزمان فاکتورهای دما و مقدار استوکيومتری هوا برای متغیر پاسخ COD با فشار و زمان ماند بهینه نشان داد که برای دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد به بالا و مقدار استوکيومتری هوا از ۸ لیتر بر ساعت به بالا حداقل میزان COD و با کاهش دما به زیر ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد و مقدار استوکيومتری هوا به زیر ۷ لیتر بر ساعت، بیشترین میزان COD مشاهده شد (شکل ۲ e). برهمکنش همزمان فاکتورهای فشار و مقدار استوکيومتری هوا برای متغیر پاسخ COD با دما و زمان ماند بهینه را نشان می‌دهد که برای فشار ۱۴ بار به بالا و مقدار استوکيومتری هوا از ۸ لیتر بر ساعت به بالا، حداقل میزان COD و با کاهش فشار به زیر ۱۴ بار و مقدار استوکيومتری هوا به زیر ۷ لیتر بر ساعت، بیشترین میزان COD مشاهده گردید. در (شکل ۲ g) که نمودار سه بعدی تاثیر همزمان فاکتورهای زمان ماند و مقدار استوکيومتری هوا برای متغیر پاسخ COD با دما و فشار بهینه را نشان می‌دهد، نتایج نشان داد که برای زمان ماند ۳ ساعت به بالا و مقدار استوکيومتری هوا از ۷ لیتر بر ساعت به بالا حداقل میزان COD مشاهده گردید و برای زمان ماند کمتر از ۳ ساعت و مقدار استوکيومتری هوا کمتر از ۷ لیتر بر ساعت بیشترین میزان COD مشاهده شد.

### ۳- نتایج تجزیه و تحلیل نمودارهای تشخیصی بررسی کفایت مدل

شکل ۱ (a و b) نمودار داده‌های واقعی آزمایش با داده‌های پیش‌بینی شده مدل در دو فرآیند را نشان می‌دهد که خطای داده‌های محاسبه شده از مدل و داده‌های تجربی با تقریب خوبی قابل قبول است. شکل ۱ c و d نشان‌دهنده توزیع خطاها به صورت نرمال است که دلیلی بر افزایش اعتبار مدل است همچنین نمودار پراکندگی باقی مانده‌ها با مقادیر پیش‌بینی شده نیز دیگر نمودار نشان‌دهنده صحت آزمایش‌ها می‌باشد (شکل ۱ e و f).

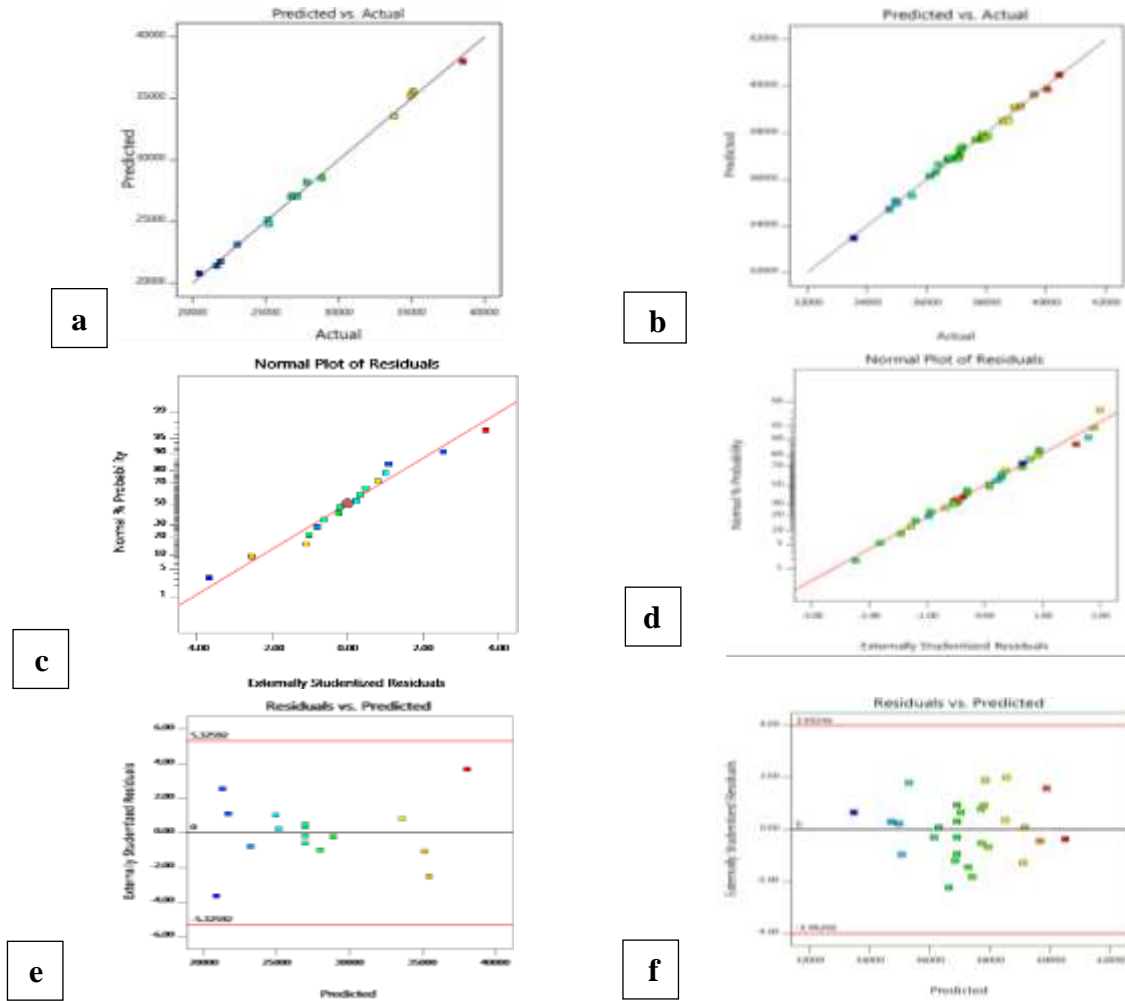
### ۴- نتایج نمودارهای روبه پاسخ میزان COD کاستیک دورریز

بعد از تائید مدل نهایی، وضعیت تغییرات پاسخ با فاکتورها با نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی در نرم افزار Design Expert بررسی و نشان داده شد.

نمودار سه بعدی برهمکنش فاکتورهای دما و pH در فرآیند DAN نشان داد که برای دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و pH=2 حداقل میزان COD مشاهده شده و با افزایش دما به ۵۰ درجه سانتی‌گراد و مقدار pH=7، بیشترین میزان COD مشاهده گردید (شکل ۲ a). نمودار سه بعدی برهمکنش فاکتورهای pH و سرعت دورهمزن برای متغیر پاسخ COD با دمای مرکزی نشان داد که pH با یک شیب بالا از ۲ به ۷ رفته است (شکل ۲ b).

(شکل ۲ c) نمودار سه بعدی برهمکنش فاکتورهای دما و فشار برای متغیر پاسخ COD با زمان ماند و مقدار استوکيومتری هوا در نقطه بهینه در روش WAO را نشان می‌دهد. برای دمای ۱۴۲ درجه سانتی‌گراد به بالا و فشار ۱۸-۱۵ بار حداقل میزان COD و با کاهش دما به زیر ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد و مقدار فشار به زیر ۱۴ بار، بیشترین میزان COD مشاهده

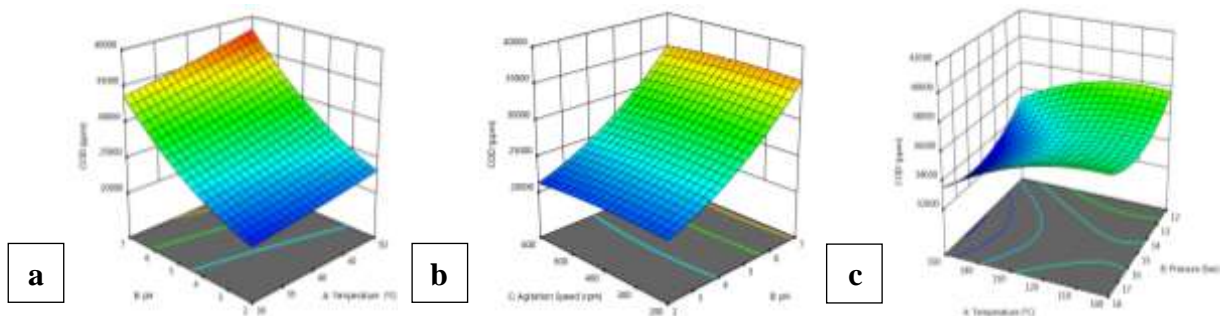


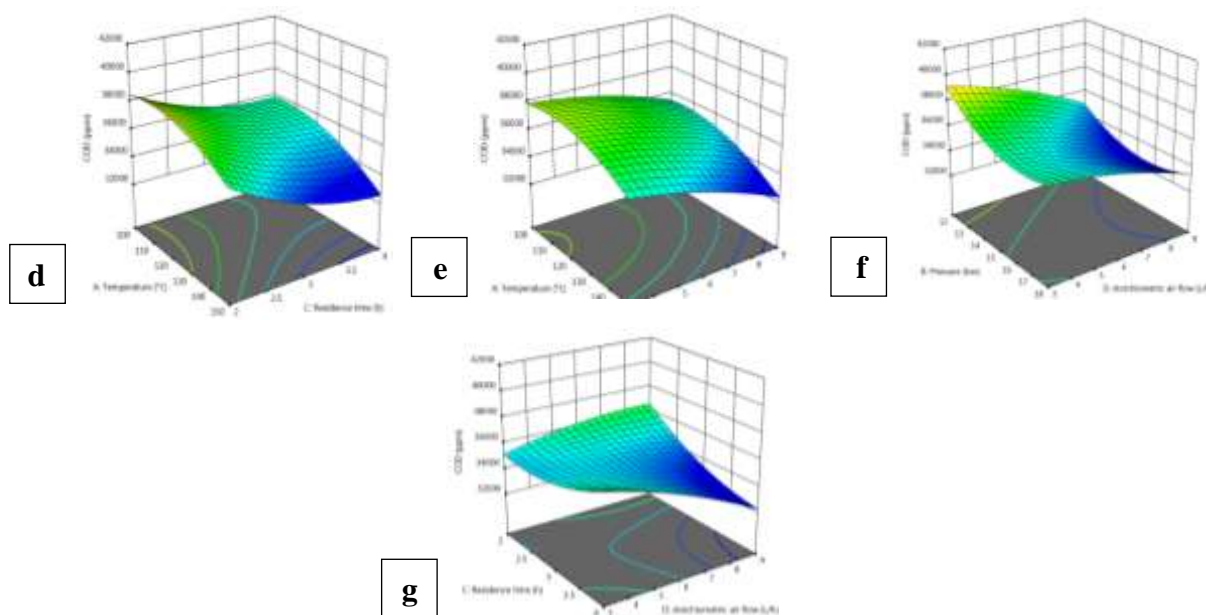


شکل ۱- نمودار داده‌های واقعی آزمایش با داده‌های پیش‌بینی شده مدل در دو فرآیند a: DAN ( $R^2: 0.9978$ ), b:

WAO ( $R^2: 0.9940$ ), نمودار توزیع نرمال c: DAN, d: WAO, نمودار پراکندگی باقی مانده‌ها e: DAN, f: WAO

Figure 1. Real data of the experiment with predicted data of the model in two processes a: DAN ( $R^2: 0.9978$ ), b: WAO ( $R^2: 0.9940$ ), Normal distribution c: DAN, d: WAO, residual scatter diagram e: DAN, f: WAO





شکل ۲- نمودارهای سه بعدی بررسی تاثیر همزمان فاکتور ها و رویه پاسخ (میزان COD) کاستیک دورریز در دو فرآیند

(a, b: DAN, c, d, e, f, g: WAO)

Figure 2. Three-dimensional diagrams of the simultaneous impact of factors and response procedure (COD) of caustic wastewater in two processes (a, b: DAN, c, d, e, f, g: WAO)

## ۵- بهینه‌سازی

است. نتایج آزمایش‌ها نشان دادند که دمای اولیه ۳۰ درجه سانتی‌گراد و  $\text{pH}=2$  حداکثر کاهش مقدار COD از پساب معادل ۶۸٪ دیده شد. مدل ساخته شده دارای دقت بالایی بوده و بهترین شرایط عملیاتی برای متغیرهای موثر به دست آمد. این در حالی است که آزمایش‌های Farzi و Moslemi Byrami (۲۰۱۵) نشان داد که دمای اولیه بیشترین تأثیر را در راندمان حذف COD داشته و در مطالعه Rai و همکاران (۲۰۱۲) فاکتور سرعت دور همزن و دما دارای تأثیر تقریباً تأثیر ناچیزی روی مقدار pH بوده است.

نتایج در فرآیند WAO نشان دادند که دما و فشار بالا، بیشترین تأثیر را در کاهش میزان آلاینده‌گی (COD) کاستیک دورریز دارند. پارامترهای برهمکنش مقدار استوکيومتری هوا و زمان ماند از لحاظ راندمان کاهش COD کارآمدی چندانی نشان ندادند. دما و فشار با مقدار COD رابطه‌ی معکوس دارد. دمای بالا و زمان ماند بیشتر از یک ساعت تأثیر مثبت در کاهش میزان COD دارد. با افزایش زمان ماند بالاتر از ۳ ساعت، زمان دیگر تأثیری در کاهش COD پساب ندارد. نتایج

برای تعیین شرایط بهینه به منظور کمینه کردن مقدار COD، نتایج حاصل از نرم‌افزار Design Expert برای متغیرهای دما، pH و سرعت دورهمزن در فرآیند DAN به ترتیب  $^{\circ}\text{C}$  ۳۰/۰۸۲، ۲/۰۰۸ و ۲۰۳/۶۷۲ rpm را نشان داد و پیش‌بینی می‌کند که اگر مقدار COD برابر ۲۰۴۳۳/۸ ppm به دست آید، میزان مطلوبیت برای این بهینه‌سازی ۱ می‌باشد. نتایج بهینه‌سازی برای متغیرهای دما، فشار، زمان ماند و مقدار استوکيومتری هوا در روش WAO به ترتیب  $^{\circ}\text{C}$  ۱۴۸/۲۶۹، ۱۵/۷۱۶ bar و ۳/۵۶۳ hr و ۸/۴۱۶ l/hr به دست آمده و پیش‌بینی می‌کند اگر مقدار COD، ۳۳۱۱۴/۸ ppm بدست آید، میزان مطلوبیت برای این بهینه‌سازی ۱ می‌گردد.

## بحث

نتایج آزمایش‌ها و مطالعه انواع نمودار سه بعدی برهمکنش فاکتورهای سه گانه نشان داد که کارآمدترین پارامترها از لحاظ راندمان کاهش میزان COD در فرآیند DAN، pH و سپس دما بودند. رابطه دما با pH بر مقدار COD رابطه‌ی مستقیم

- and Technology (JMEST), 4(6): 7459-7464.
- Nasr Esfahani, K., Farhadian, M. and Nazar, A.S., 2019. Interaction effects of various reaction parameters on the treatment of sulfidic spent caustic through electro-photo-Fenton. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(11): 7165-7174.
  - Ahmadpour, A., Haghghiasl, A. and Fallah, N., 2018. Investigation of spent caustic wastewater treatment through response surface methodology and artificial neural network in a photocatalytic reactor. *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)*, 15(1): 46-72. (In Persian).
  - Haghighi Asl, A., Ahmadpour, A., Fallah, N., 2018. Modeling of Petrochemical industries wastewater COD Removal with DOE & ANN. *Journal of modeling in engineering*, 16 (54): 295-307. (In Persian)
  - Karimi, A., Savari, C., Bazyar, C., Rafiei, M., 2020. Study of Spent Caustic Wastewater Treatment Methods in Petrochemical Plants and Simulation of Optimum Process. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 50(3): 59-67. (In Persian)
  - Chen, C., and Cheng, T., 2013. Wet air oxidation and catalytic wet air oxidation for refinery spent caustics degradation. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 35(2): 244-250.
  - Farzi, A. and Moslemi Byrami, S., 2015. Treatment of ethylene spent caustic pollutant using sulfuric acid. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 6(10): 382-386.
  - Barge, A.S. and Vaidya, P.D., 2018. Wet air oxidation of cresylic spent

همچنین نشان دادند که مدل ساخته شده دارای دقت بالایی بوده و در شرایط عملیاتی بهینه مقدار COD به ppm ۳۳۱۱۴ کاهش داشته و غلظت اکثر مواد سمی نیز به کمتر از ppm ۱ رسیده است. Zhu و همکاران (۲۰۰۲) دما را عامل کلیدی حذف ۸۶٪ COD شناسایی نمودند. نتایج مطالعه مرتضویان و همکاران (۱۳۹۷) نشان داد که انجام فرآیند در دمای °C ۲۰۰ و pH برابر ۱۰ تا ۱۲ پس از گذشت سه ساعت، منجر به کاهش ۸۲ درصدی COD پساب می‌شود. نتایج مطالعه Chen و Cheng (۲۰۱۳) در چین، میزان کاهش (COD) را در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۲ مگاپاسکال و سرعت دور به همزن با ۳۰۰ دور بر دقیقه و بعد از ۳ ساعت زمان ماند، ۳۰ درصد نشان داده است. نتایج بهینه‌سازی با استفاده از فرآیند WAO در هند نشان داد که دمای °C ۱۷۵، فشار ۶ بار و زمان ماند ۳۰ دقیقه، کاهش ۴۰ درصدی COD را در پی داشته است (۲۴).

در این پژوهش نتایج مدل‌سازی هر دو روش در نرم افزار طراحی آزمایش نشان از معتبر بودن نتایج و مدل ارائه شده از آن داد. همچنین فرآیند DAN کاهش ۶۸ درصدی میزان COD را در مقابل کاهش ۴۳ درصدی فرآیند WAO نشان داده است. بنابراین کارایی بالاتری در راندمان حذف COD داشته است. فرآیند WAO با جمع بندی مطالعه اجزاء مختلف پیامدهای محیط‌زیستی، روشی مفید و دوستدار محیط‌زیست بشمار می‌آید. اما هزینه‌های عملیاتی بالاتر و الزامات ایمنی بیشتر و هزینه سرمایه گذاری اولیه بالاتری لازم دارد. فرآیند DAN از لحاظ جا افتادگی این روش در تصفیه خانه‌های ایران به علت نیاز کمتر به زیر ساخت‌ها، تجهیزات و آسانی انجام روند فرآیند حائز اهمیت است ولی اثرات آلوده‌کنندگی محیط‌زیستی بیشتری نسبت به فرآیند WAO دارد.

## References

- Hasanzadegan Roudsari, M., Soltani, M., Seyedin, S.H., Chen, P., 2017. Investigation on New Method of Spent Caustic Treatment. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science*

- oxidation. *Arabian Journal of Chemistry*, 10: S769-S776.
15. Karimi, A., Fatehifar, E., Alizadeh, R. and Ahadzadeh, I., 2016. Regeneration and treatment of sulfidic spent caustic using analytic hierarchy process. *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 3(4): 203-208.
  16. Kumari, M. and Saroha, A.K., 2018. Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review. *Journal of environmental management*, 228: 169-188.
  17. Hawari, A., Ramadan, H., Abu-Reesh, I. and Ouederni, M., 2015. A comparative study of the treatment of ethylene plant spent caustic by neutralization and classical and advanced oxidation. *Journal of environmental management*, 151: 105-112.
  18. Ellis, C.E., Lawson, R.J., and Brandenburg, B.L., 1998. Wet Air Oxidation of Ethylene Plant Spent Caustic. *Environmental Progress*, 17(1): 28-30.
  19. Mohammadzadeh, Z., Farshi, A., Royaei, S.J., and Jodaree, N., 2018. An Extensive Review On Spent Caustic Treatment Methods In Oil And Gas Industry. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 17(96): 39-55. (In Persian)
  20. Salimi, S., and Ovaysi, S., 2020. Spent caustic treatment of Kermanshah Oil Refining Company Using wet air oxidation method. 6th National Congress on Strategic Research in Chemical and Chemical Engineering with Emphasis on Iranian caustic—A model compound study over graphene oxide (GO) and ruthenium/GO catalysts. *Journal of environmental management*, 212: 479-489.
  9. Alipour, Z. and Azari, A., 2020. COD removal from industrial spent caustic wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), p.103678.
  10. Pino-Cortés, E., Montalvo, S., Huiliñir, C., Cubillos, F. and Gacitúa, J., 2020. Characteristics and Treatment of Wastewater from the Mercaptan Oxidation Process: A Comprehensive Review. *Processes*, 8(4), p.425.
  11. Samadiafshar, A., 2012. Study on basic methods of spent caustic treatment. In The first international conference oil, gas, petrochemical and power plant, University of Tehran, Tehran. 6pp. (In Persian)
  12. Mortazavian, A., Mortaheb, H.R., and Mafi, M., 2018. Spent caustic wastewater treatment of petrochemical units by wet air oxidation process. *Journal of Applied Research in Chemistry*. 2: 59-67. (In Persian)
  13. Arabian, D., A. Bolhasani and S. Karamian. 2018. Optimization of Spent caustic effluent treatment of Jam Petrochemical by wet air oxidation method. 5th International Conference On Recent Innovations in Chemistry and Chemical Engineering. 2 Feb. Tehran, Iran. 1-15. (In Persian)
  14. Luan, M., Jing, G., Piao, Y., Liu, D. and Jin, L., 2012. Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air

- enhancement and biogas generation potential from complex effluent. *Bioresource technology*, 120: 157-164.
25. Rai, S., Wasewar, K.L., Lataye, D.H., Mishra, R.S., Puttewar, S.P., Chaddha, M.J., Mahindiran, P., and Mukhopadhyay, J., 2012. Neutralization of red mud with pickling waste liquor using Taguchi's design of experimental methodology. *Waste Management & Research*, 30(9): 922-930.
26. Zhu, W., Bin, Y., Li, Z., Jiang, Z. and Yin, T., 2002. Application of catalytic wet air oxidation for the treatment of H-acid manufacturing process wastewater. *Water Research*, 36(8): 1947-1954.
- Native Technologies. 20 Jun, Tehran, Iran. 1-12. (In Persian)
21. Ketu, J., 2013. Treatment and disposal of spent caustic at TEMA oil refinery (TOR) (Doctoral dissertation).
22. Seyedin, S.H. and Hassanzadeganroudsari, M., 2018. The Efficient Process for Spent-caustic Wastewater Treatment. *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*, 5(2): 5284-5288.
23. Arena, F., Italiano, C., Raneri, A. and Saja, C., 2010. Mechanistic and kinetic insights into the wet air oxidation of phenol with oxygen (CWAO) by homogeneous and heterogeneous transition-metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2): 321-328.
24. Padoley, K.V., Tembhekar, P.D., Saratchandra, T., Pandit, A.B., Pandey, R.A. and Mudliar, S.N., 2012. Wet air oxidation as a pretreatment option for selective biodegradability