

## **Fe<sup>2+</sup>/Persulfate / Clinoptilolite, catalytic oxidative treatment, as a cost effective process for Isocyanate and Meta Toluene Diamine Petrochemical unit wastewater**

**Mohsen Sadani<sup>\*1</sup>, Mehdi Khajeh<sup>2</sup>, Hamideh Tajodini<sup>2</sup>, Asieh Sedghi<sup>2</sup>, Fahimeh Teimouri<sup>3</sup>, Abbas Akbari<sup>4</sup>, Mansour Sarafraz<sup>5</sup>**

1- Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- Karoon Petrochemical Company, Special Economic Zone, Mahshar, Iran

3- Assistant professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

4- PhD candidate, Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

5- PhD candidate, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

### **Abstract**

**Background:** Petrochemical wastewater from isocyanate units contains aromatic and hazardous compounds such as Diaminotoluenes, Mononitrotoluene, Dinitro-toluene, Nitro-phenol, Nitro-cresol. Persulfate and ferrous sulfate can produce sulfate radicals with strong standard oxidation potential. Clinoptilolite, a natural adsorbent; plus sulfate radicals can result in catalytic oxidation of these chemicals. The objective of this study is to evaluate the catalytic oxidation efficiency Fe<sup>2+</sup>/Persulfate/ Clinoptilolite and cost effectiveness of this process for treatment of petrochemical wastewater containing aromatics.

**Materials and methods:** The effect of study variables including persulfate and ferrous sulfate concentrations, zeolite dosages, pH and oxidation time were investigated. The type and amount of aromatic compounds as well as COD and TSS removal efficiencies were determined. All procedures in study were conducted ethically.

**Results:** The COD and TSS removal efficiencies using catalytic oxidative treatment processes by Fe, Persulfate, Clinoptilolite were 96% and 95%, respectively. The corresponding COD and TSS removal efficiencies using Fe and Persulfate, without zeolite were 85% and 80%, respectively.

**Conclusion:** The catalytic processes utilizing Fe<sup>2+</sup>/Persulfate/ Clinoptilolite demonstrates an excellent COD and TSS removal efficiency. Due to its natural nature, low cost compared to chemical oxidants, as well as improvements in the efficiency of advanced oxidation processes, Zeolite can be considered as an efficient and cost-effective alternative to upgrade the catalytic oxidative treatment.

**Keywords:** Sulfate radical, Petrochemical, Catalytic oxidation, Isocyanate

**Corresponding Author:** Assistant professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

**Email:** m.sadani@sbmu.ac.ir

**Received:** 10.Nov. 2017

**Accepted:** 2.Mar. 2018

## فرایند اکسیداتیو کاتالیتیکی آهن دو ظرفیتی / پرسولفات / کلینوپتی لولایت به عنوان یک روش مقرون به صرفه جهت تصفیه پساب واحد ایزو سیانات و متاتولون دی آمین پتروشیمی

محسن سعدانی<sup>۱\*</sup>، مهدی خواجه<sup>۲</sup>، حمیده تاج الدینی<sup>۲</sup>، آسیه صدقی<sup>۲</sup>، فهیمه تیموری<sup>۳</sup>، عباس اکبری<sup>۴</sup>، منصور سرافراز<sup>۵</sup>

- ۱- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- ۲- کارشناس، شرکت پتروشیمی کارون، منطقه ویژه اقتصادی، ماهشهر، خوزستان، ایران
- ۳- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران.
- ۴- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران
- ۵- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

### چکیده

**زمینه و اهداف:** پساب واحد ایزوسیانات پتروشیمی، حاوی ترکیبات آروماتیک خطرناک و متنوع می‌باشد. پرسولفات و آهن دو ظرفیتی، می‌توانند رادیکالهای سولفات با پتانسیل اکسیداسیون بالا تولید نمایند. کلینوپتی لولایت یک جاذب طبیعی می‌باشد که همراه با رادیکالهای سولفات می‌تواند باعث فرایند تصفیه اکسیداتیو کاتالیتیکی شوند. هدف از این مطالعه ارزیابی کارایی و هزینه فرایند اکسیداتیو کاتالیتیکی آهن دو ظرفیتی، پرسولفات، کلینوپتی لولایت برای تصفیه پساب پتروشیمی حاوی ترکیبات آروماتیک می‌باشد.

**مواد و روش‌ها:** تاثیر متغیرهای مختلف شامل غلظت پرسولفات، سولفات آهن و ژئولیت، pH و زمان اکسیداسیون مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت مقدار حذف COD و TSS در نمونه‌های تصفیه شده مشخص گردید. در کلیه مراحل انجام پژوهش، موازین اخلاقی، مراعات گردید.

**یافته‌ها:** مقدار حذف COD و TSS توسط فرایند تصفیه کاتالیتیکی اکسیداتیو با استفاده از سولفات آهن، پرسولفات و کلینوپتی لولایت به ترتیب ۹۶ و ۹۵ درصد بود. در حالیکه مقدار حذف COD و TSS توسط فرایند سولفات آهن، پرسولفات و بدون استفاده از کلینوپتی لولایت حدود ۸۵ و ۸۰ درصد بود.

**نتیجه‌گیری:** در فرایند تصفیه اکسیداسیون کاتالیتیکی که در آن به طور همزمان از آهن دو ظرفیتی / پرسولفات و کلینوپتی لولایت استفاده می‌گردید، بیشترین مقدار حذف COD و TSS نشان داده شد. با توجه به طبیعی بودن ژئولیت و هزینه کم آن نسبت به مصرف مواد شیمیایی و همچنین بهبود قابل توجه راندمان فرایند اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از آن از نظر فنی و اقتصادی توجیه پذیر می‌باشد.

**کلید واژه‌ها:** رادیکال سولفات، پساب پتروشیمی، اکسیداسیون کاتالیتیکی، ایزوسیانات

\*نویسنده مسئول: ایران، تهران، اوین، میدان شهریار، بلوار دانشجو، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، دانشکده بهداشت.

## مقدمه

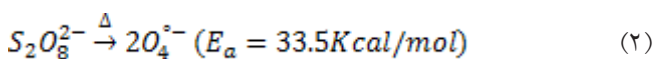
اینکه باعث اکسیداسیون و تجزیه مواد آلی به صورت غیر انتخابی و کلی شده و COD کل پساب آلوده را کاهش می‌دهند [۱۱]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، روشهای شیمیایی، فتوشیمیایی، فتوکاتالیتیک و الکتروشیمیایی می‌باشند که توسط تولید رادیکال اکسید کننده توصیف می‌شوند و می‌توانند برای تصفیه و حذف بسیاری از آلاینده های سمی و مقاوم به تجزیه زیستی یا کم تجزیه پذیر کارایی داشته باشند [۱۲]. این فرایندها قادرند ترکیبات آلی مقاوم را اکسید و به مواد قابل تجزیه و غیر مضر تبدیل نمایند. این فرایندها در نهایت منجر به معدنی سازی و تولید محصولات نهایی نظیر دی اکسید کربن و آب می‌شوند. بنابراین، این فرایندها به عنوان یک گزینه مفید برای تصفیه پسابهای با مقادیر زیاد مواد آلی مقاوم پیشنهاد شده‌اند [۱۳].

پرسولفات ( $S_2O_8^{2-}$ ) یکی از جدیدترین اکسیدانهای است که برای رفع آلودگی آبهای زیرزمینی، تصفیه پسابهای حاوی مواد آلی مقاوم و خاکهای آلوده به مواد شیمیایی به کار برده شده است [۱۴]. نتایج مطالعه لیانگ و همکاران نشان داد که رادیکال سولفات قابلیت تجزیه سریع آلاینده های آلی مقاوم مانند تری کلرو اتیلن (TCE) و تری کلرو اتان را دارا می‌باشد [۱۵]. همچنین در مطالعه هوانگ برای تصفیه پساب حاوی MTBE و مطالعه لی برای پساب حاوی دی فنیل آمین از فرایند رادیکال سولفات استفاده کردند که دو مطالعه نتایج مشابهی را نشان دادند و از نظر راندمان حذف ترکیبات مورد نظرشان، قابل توجه بود [۱۶].

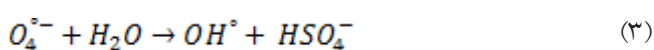
پرسولفات با پتانسیل اکسیداسیون  $2/01$  ولت (معادله ۱) یک اکسیدان قوی می‌باشد و قابل مقایسه با ازن با پتانسیل اکسیداسیون  $2/07$  است [۱۷].



علاوه بر این وقتی به وسیله گرما (معادله شماره ۲)، فلزات، pH بالا یا اشعه UV فعالسازی گردد، می‌تواند رادیکال سولفات با قدرت اکسیداسیون بالاتر ( $E^0 = 2/6 V$ ) را تولید کند.



همچنین رادیکال سولفات می‌تواند دیگر اکسیدانهای قوی دارای اکسیژن مثل رادیکال هیدروکسیل را به عنوان محصولات بینابینی تولید نماید (معادله شماره ۳).



ترکیبات نیتروآروماتیک در سنتز بسیاری از مواد شیمیایی مانند آفت کش‌ها، حشره کش‌ها، رنگ دانه‌ها، واسطه‌های شیمیایی در صنعت، صنایع لاستیک، مواد منفجره و محصولات چرمی و داروها به کار برده می‌شوند. به عنوان مثال، نیترو فنول‌ها در زمینه کشاورزی بسیار کاربرد دارند، همچنین دی نیترو تولوئن‌ها و تری نیترو تولوئن‌ها به ترتیب به عنوان ماده اصلی پلی‌یورتان‌ها و مواد منفجره هستند [۱]. ترکیبات نیتروآروماتیک و آمینوآروماتیک دارای سمیت بالا، پایداری زیاد و خاصیت تجمع در محیط زیست با طول عمر بالا هستند، محصولات حاصل از واکنش تخریبی آنها نیز ممکن است، خطرات زیست محیطی قابل توجهی را به دنبال داشته باشد [۲]. ترکیبات نیترو و آمینو آروماتیک بسیار سمی بوده و بیشتر آنها خاصیت سرطان زایی بالایی دارند [۳-۶].

در سال ۲۰۰۶، کوزمن و همکارانش، آزمایشاتی در مورد اثرات سمی ترکیبات نیتروتولوئن انجام دادند، بر اساس این تحقیقات، موشهایی که برای مدت طولانی در معرض این ترکیبات قرار گرفته بودند، دارای جهش‌های زیاد ژنتیکی گردیدند [۷]. این ترکیبات از شایع‌ترین آلاینده‌های آلی در پساب‌های صنعتی، بخصوص واحدهای تولید پلی‌یورتان و ایزوسیانات و همچنین پسابهای کشاورزی در نتیجه ورود سموم کشاورزی به آنها بوده و از طرف سازمان محیط زیست آمریکا (EPA) در لیست آلاینده‌های اولویت‌دار خطرناک و سمی قرار گرفته‌اند و تصفیه پسابهای حاوی این مواد از اولویت‌های این سازمان اعلام شده است [۸].

تصفیه پسابهای حاوی این مواد بسیار مشکل بوده و دلیل آن، حضور یک گروه نیترو در حلقه آروماتیک عنوان شده است که باعث افزایش پایداری این ترکیبات در برابر تخریب بیولوژیکی می‌گردد [۸]. این نوع آلاینده‌ها تنوع بسیار زیاد و خواص شیمیایی متفاوتی از خود نشان می‌دهند، در نتیجه استفاده از یک روش عام برای تصفیه آنها جوابگو نمی‌باشد [۹].

پساب تولیدی واحد ایزوسیانات پتروشیمی حاوی ترکیبات آمینوآروماتیک شامل MTD (متاتولوئن دی آمین)، OTD (ارتوتولوئن دی آمین)، MNT (مونو نیترو تولوئن) و DNT (دی نیتروتولوئن) می‌باشد. این ترکیبات سمی بوده و قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی بسیار کمی دارند، مثلاً DNT دارای TLV (مقدار مجاز)  $1/5 \text{ mg/m}^3$  بوده و استنشاق طولانی مدت این ماده بر روی سیستم عصبی مرکزی و سلولهای خونی تاثیر منفی داشته و باعث عقیم شدن مردان می‌شود. همچنین تماس طولانی مدت با این ماده باعث ایجاد تومور در کبد، ششها و غدد لنفاوی می‌گردد [۱۰].

در میان فرایندهای قابل استفاده و موثر در تصفیه پسابهای پتروشیمی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بیشتر مورد توجه می‌باشند، به دلیل

فرایند اکسیداسیون استفاده گردید و غلظت بهینه آنها به دست آمد. در مرحله بعدی غلظتهای متفاوت زئولیت اضافه شده و تاثیر آن با شرایط بدون اضافه کردن آن مقایسه گردید.

در مرحله اول ۱۰۰۰ میلی لیتر از پساب پتروشیمی در یک ارلن ۲ لیتری ریخته شده و مقادیر ۰/۵، ۱، ۲، ۴ و ۵ گرم در لیتر سولفات آهن به آن اضافه گردید. جهت اختلاط مناسب سولفات آهن در پساب از همزن مغناطیسی با دور rpm ۸۰ استفاده گردید. سپس مقادیر TSS و COD پساب ورودی و خروجی اندازه گیری شد. در نهایت با تزریق نمونه ها به دستگاه گاز کروماتوگرافی، وجود یا عدم وجود ترکیبات متاتولوئن دی آمین (MTD)، ارتوتولوئن دی آمین (OTD)، مونو نیتروتولوئن (MNT)، دی نیتروتولوئن (DNT) بررسی گردید.

در مرحله بعدی مقادیر ۰/۵ تا ۳ گرم در لیتر پرسولفات آمونیوم به همراه ۰/۵ تا ۵ گرم در لیتر سولفات آهن دو ظرفیتی به پساب اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت rpm ۸۰ با استفاده از همزن مغناطیسی مخلوط شد. بعد از انجام مراحل اکسیداسیون، فرایند ته نشینی فیزیکی انجام گردید. جهت شروع شدن ایجاد رسوبات در ابتدا، pH نمونه تا ۸ بالا برده شده و در مرحله آخر مقدار ۰/۲ گرم در لیتر پلی الکترولیت آنیونی اضافه شده و مدت زمان ۳۰ دقیقه ته نشین گردید. بعد از این مرحله هم TSS و COD پساب خروجی اندازه گیری شده و از نظر وجود یا عدم وجود ترکیبات آلی مورد نظر بررسی شد.

در مرحله نهایی آزمایش، بعد از تعیین مقدار بهینه پرسولفات آمونیوم و سولفات فرو، مقادیر ۰/۵ تا ۳ گرم در لیتر زئولیت کلینوپتی لولایت طبیعی به پساب اضافه گردید و سپس مراحل ته نشینی رسوبات و زلال سازی پساب خروجی انجام شد. پساب تصفیه و زلال شده از نظر وجود یا عدم وجود ترکیبات آلاینده مورد نظر، مقادیر COD و TSS آنالیز شده و تعیین مقدار گردید. این آزمایشها در pH های مختلف انجام شده و نتایج آن ثبت گردید.

### یافته‌ها

پساب واحد ایزوسیانات پتروشیمی مورد استفاده در این مطالعه از ترکیب دو پساب مختلف با نامهای پساب قلیایی واحد تولید کاستیک (WEW) و پساب قرمز (Red water) تشکیل می شود که عمده‌تاً شامل ترکیبات متاتولوئن دی آمین (MTD)، ارتوتولوئن دی آمین (OTD)، مونو نیتروتولوئن (MNT)، دی نیتروتولوئن (DNT) می باشد.

در نتیجه رادیکال سولفات، می تواند تولید مجموعه‌ای از رادیکالها را نموده و واکنشهای زنجیره‌ای را ایجاد کرده که در نهایت باعث تجزیه نسبی یا حتی کامل ترکیبات آلی گردد [۱۸].

از آن جایی که فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، گران قیمت بوده و دارای هزینه بهره برداری بالایی هستند، امروزه اکسیداسیون کاتالیستی به دلیل توانایی اکسیداسیون و کارایی بالاتر در تجزیه آلاینده‌های آلی به طور وسیعی مورد توجه قرار گرفته است [۱۷]. در مطالعه جای هی و همکاران، از فرایند فتون کاتالیتیکی هتروژن برای تصفیه ترکیبات کاتکول و ۴ کلروفنل استفاده شد که بعد از ۴ ساعت غلظت ترکیبات این آلاینده‌ها به صفر رسید [۱۹].

با توجه به نوع ترکیبات موجود در پساب صنعتی پتروشیمی، جهت تصفیه نیازمند به روشی با کارایی بسیار بالا می باشد. با توجه به مزیت‌های ذکر شده برای رادیکال سولفات از نظر پتانسیل اکسیداسیون و مخصوصاً زمان طول عمر طولانی رادیکال ایجاد شده، در این مطالعه تصفیه اصلی با روش رادیکال سولفات همراه با جذب توسط زئولیت طبیعی مورد استفاده قرار گرفته است. هدف از این مطالعه، بررسی میزان کارایی روش اکسیداسیون کاتالیتیکی پرسولفات/ سولفات فرو/ زئولیت کلینوپتی لولایت برای تصفیه پساب و معدنی سازی ترکیبات موجود در پساب پتروشیمی می باشد.

### مواد و روش‌ها

در این تحقیق، کارایی روش اکسیداسیون کاتالیتیکی پرسولفات/ سولفات فرو/ زئولیت کلینوپتی لولایت در حذف مواد آلی آلاینده از پساب واحد تولید ایزوسیانات پتروشیمی مورد ارزیابی قرار گرفته است. در کلیه مراحل انجام پژوهش، موازین اخلاقی، مراعات گردید. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایشات شامل پرسولفات آمونیوم، سولفات آهن از نوع مرک بودند. زئولیت مورد استفاده در این مطالعه از نوع کلینوپتی لولایت با اندازه مش ۲۰۰ بوده که از معادن سمنان تهیه شده بود. فرایند اصلاح سازی سطح، روی زئولیت انجام نشده و در این مطالعه از زئولیت کاملاً طبیعی استفاده شده است که یک مرحله اسید شویی با اسید کلریدریک یک نرمال در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد داشته و در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد خشک شده است. این مراحل جهت خروج ترکیبات و گرد و غبار تجمع پیدا کرده در خلل و فرج زولیت استفاده شد [۲۰]. آزمایشات COD و TSS بر اساس روشهای استاندارد آزمایشهای آب و فاضلاب انجام گردید [۲۱]. برای تعیین نوع مواد آلاینده موجود در پساب پتروشیمی از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Agilent مجهز به دکتور FID استفاده گردید.

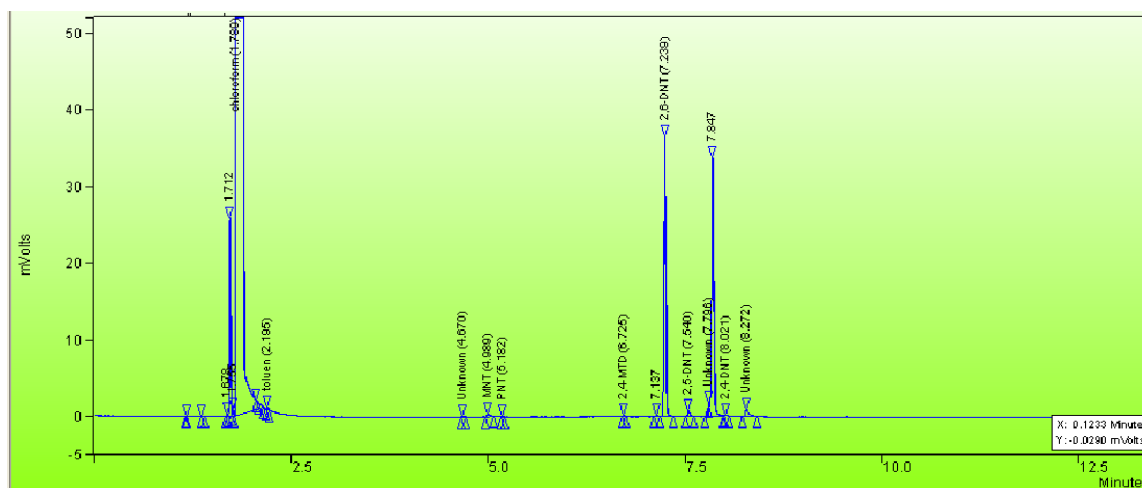
آزمایشات به صورت منقطع انجام شده و در مراحل مختلف، از غلظتهای متفاوت سولفات آهن و پرسولفات آمونیوم جهت انجام

جدول ۱- خصوصیات شیمیایی پساب پتروشیمی

نوع پساب	ترکیبات موجود در پساب	pH	رنگ	COD (mg/L)
واحد تولید محصول متاتولوئن دی آمین	متاتولوئن دی آمین ارتوتولوئن دی آمین	۸-۹	سیاه	۱۲۳۰۰
واحد تولید تولوئن دی ایزوسیانات	مونو نیتروتولوئن دی نیتروتولوئن	۳-۵	قرمز	۲۸۸۰۰
مجموع	متاتولوئن دی آمین ارتوتولوئن دی آمین مونو نیتروتولوئن دی نیتروتولوئن	۶-۷	سیاه	۱۹۵۰۰

موجود در پساب مورد مطالعه می باشد، آورده شده است. همانطور که در کروماتوگرام نشان داده شده است، علاوه بر ترکیبات DNT و MNT که از اجزای اصلی ترکیبات شیمیایی پساب می باشد، ترکیبات دیگری هم در این پساب به مقادیر کم وجود دارد که در مراحل تولید محصول صنعتی تشکیل شده یا در مرحله ذخیره سازی پساب در اثر واکنشهای انجام شده بین ترکیبات اصلی ایجاد شده اند.

پساب استفاده شده در این پژوهش، نمونه مخلوط شده واقعی از پسابهای واحدهای مختلف بود. در بیشتر مواقع ترکیب پساب به صورت ۵۰ درصد از واحد متاتولوئن دی آمین و ۵۰ درصد واحد تولوئن دی ایزوسیانات می باشد که در این مطالعه هم از همین ترکیب جهت آزمایشات استفاده شد. در شکل شماره ۱، نمونه ای از کروماتوگرام حاصل از دستگاه GC که نشان دهنده ترکیبات آلی



شکل ۱- نمونه کروماتوگرام حاصل از دستگاه GC. نشان دهنده ترکیبات آلی موجود در پساب مورد مطالعه

جدول ۲- درصد حذف TSS و COD با روش رادیکال سولفات همراه و بدون ژئولیت کلینویتی لولایت

TSS	COD	ترکیبات اضافه شده
۶۲	۸۵	۵ گرم پرسولفات + ۵ گرم سولفات فرو
۹۵	۹۶	۵ گرم پرسولفات + ۵ گرم سولفات فرو + ۲ گرم ژئولیت
۸۹	۹۴	۳ گرم پرسولفات + ۵ گرم سولفات فرو + ۲ گرم ژئولیت
۸۵	۹۵	۲ گرم پرسولفات + ۵ گرم سولفات فرو + ۲ گرم ژئولیت

نتایج مربوط به آزمایشات انجام شده روی پساب پتروشیمی و در حالتیهای مختلف، شامل غلظتهای مختلف پرسولفات و سولفات آهن و همچنین در شرایط استفاده یا عدم استفاده از ژئولیت کلینویتی لولایت همراه با پرسولفات آمونیوم، در جدول شماره ۲ آورده شده است.

در مرحله دوم از پرسولفات آمونیوم به تنهایی و بدون فعال سازی استفاده گردید و در مرحله بعدی پرسولفات آمونیوم با استفاده از سولفات آهن به عنوان کاتالیزور فعالسازی شد. همانطور که قابل پیش بینی بود، استفاده از پرسولفات آمونیوم به تنهایی با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۰۱ ولت در مقایسه با کاربرد آن همراه با سولفات فرو که می تواند باعث تولید رادیکال سولفات با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۶ ولت همراه با دیگر اکسیدانهای قوی مثل رادیکال هیدروکسیل گردد را می توان دلیل راندمان کمتر استفاده از پرسولفات به تنهایی دانست [۲۵]. در چندین مطالعه میزان تاثیر گذاری دو نوع رادیکال سولفات و هیدروکسیل مقایسه شده است. نتایج این مطالعات نشان داده است که رادیکال سولفات و هیدروکسیل از نظر پتانسیل اکسیداسیون تقریباً شرایط مشابهی دارند؛ اما نکته قابل توجه، عمر بسیار بالاتر رادیکال سولفات در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل می باشد (۱۰-۳ میکرو ثانیه برای رادیکال هیدروکسیل و ۴۰-۳۰ میکرو ثانیه برای رادیکال سولفات). این خصوصیت مخصوصاً برای پسابهای غلیظ که انواع مواد آلی و آروماتیک دارند، بسیار مهم بوده و مصرف مواد اکسیدان را به شکل چشمگیری کاهش می دهد [۲۶]. نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از ژئولیت همراه با پرسولفات و سولفات آهن می تواند تاثیر قابل توجهی در بهبود راندمان حذف COD و درصد مواد آلی داشته باشد. کلینوپتی لولایت یک جاذب طبیعی بوده که همراه با رادیکالهای سولفات می تواند باعث تشکیل فرایند اکسیداتیو کاتالیکی شوند. در مورد افزایش راندمان حذف مواد آلی در شرایط استفاده همزمان مواد جاذب سطحی همراه با اکسیداسیون پیشرفته، عللی مانند عملکرد خلل و فرج موجود در سطح مواد فعال سطحی به عنوان یک میکرو راکتور برای انجام واکنش اکسیداسیون و افزایش قابل توجه راندمان حذف COD ذکر شده است؛ اما مکانیسم کامل عملکرد ژئولیت در واکنشهای اکسیداسیون شناسایی نشده است [۲۷، ۲۸].

### نتیجه گیری

فرایند تصفیه کاتالیتیکی که در آن به طور همزمان از آهن دو ظرفیتی / پرسولفات و کلینوپتی لولایت استفاده می گردید، بیشترین مقدار حذف COD و دیگر پارامترهای شاخص تصفیه را نشان داد. با توجه به اینکه از یک طرف، ژئولیت طبیعی در کشور موجود می باشد و هزینه آن نسبت به پرسولفات و سولفات آهن به مراتب کمتر می باشد و از طرف دیگر استفاده از آن می تواند راندمان حذف مواد آلی را افزایش دهد، فرایند اکسیداسیون کاتالیتیکی با استفاده از آهن دو ظرفیتی / پرسولفات / کلینوپتی لولایت را می توان به عنوان یک فرایند تصفیه مناسب از نظر تکنیکی و اقتصادی برای پسابهای صنعتی حاوی ترکیبات نیتروآروماتیک پتروشیمی در نظر گرفت.

در این مطالعه و به عنوان به دست آوردن مقیاسی جهت مقایسه در یک آزمایش، از سولفات فرو به تنهایی جهت تصفیه پساب استفاده گردید و نتایج نشان داد که استفاده از غلظتهای مختلف سولفات فرو از ۲ تا ۱۰ گرم در لیتر، کارایی حداکثر ۱۰ درصد در کاهش COD نمونه ها و حدود ۱۴ درصد در کاهش TSS دارد. در آزمایشی دیگر از پرسولفات آمونیوم به تنهایی و بدون فعال سازی با غلظتهای ۱ تا غلظتهای بسیار بالا (۲۰ گرم در لیتر) جهت تصفیه پساب استفاده گردید، حداکثر راندمان به دست آمده با این روش برای حذف COD و TSS به ترتیب ۲۲ و ۹ درصد به دست آمد.

نتایج جدول ۲ نشان می دهد که ۵ گرم پرسولفات آمونیوم همراه با ۵ گرم سولفات آهن بدون اضافه کردن ژئولیت، کاهش COD حدود ۸۵ درصدی داشته، ولی با اضافه کردن ۲ گرم ژئولیت راندمان کاهش COD به حدود ۹۵ درصد می رسد. اضافه کردن ۲ گرم ژئولیت، موجب بهبود حدود ۵۰ درصد در راندمان حذف TSS شد. نمونه ای که با ۵ گرم پرسولفات آمونیوم همراه با ۵ گرم سولفات آهن و ۲ گرم ژئولیت مورد تصفیه قرار گرفته بود با دستگاه GC مورد بررسی قرار گرفته و هیچ کدام از ترکیبات آلاینده موجود در نمونه ابتدایی در آن تشخیص داده نشد.

### بحث

هر دو ترکیبات موجود در پساب پتروشیمی مورد مطالعه، در گروه ترکیبات نیتروآروماتیک طبقه بندی می شوند (شکل ۱). این نوع ترکیبات، دارای یک یا چند گروه نیترو در ساختار مولکولی خود بوده و نتایج مطالعات مختلف نشان داده که پسابهای حاوی این ترکیبات مخصوصاً در غلظتهای زیاد به دلیل دارا بودن گروه های نیترو قابلیت تجزیه بیولوژیکی کمی دارند و میکروارگانیسم های هوازی و بی هوازی قابلیت استفاده از این ترکیبات به عنوان سوبسترا را ندارند. در نتیجه در بیشتر مطالعات و طرحهای با مقیاس صنعتی جهت تصفیه این نوع پسابها از انواع روشهای شیمیایی شامل ازن، اکسیداسیون پیشرفته و روش های جذب سطحی استفاده شده است [۲۲، ۲۳]. در این مطالعه هم از یک روش اکسیداسیون پیشرفته بر پایه رادیکال سولفات برای تجزیه ترکیبات نیتروآروماتیک استفاده گردید.

همانطور که در قسمت یافته ها ذکر شد، با استفاده از غلظتهای مختلف سولفات آهن به تنهایی مقدار محدودی کاهش در COD مشاهده گردید، این مقدار کاهش COD را می توان مربوط به امکان انجام انعقاد، لخته سازی و ته نشینی محدود بعضی از ترکیبات موجود در پساب دانست. سولفات آهن به تنهایی می تواند باعث انعقاد و ته نشینی بعضی از ترکیبات درشت موجود در پساب شده و COD را تا حدودی کاهش دهد [۲۴].



**تشکر و قدردانی**

پتروشیمی و از همکاری و زحمات کلیه عزیزانی که ما را در انجام این تحقیق یاری نمودند، تشکر و قدردانی می‌گردد.

این مقاله برگرفته از طرح تحقیقاتی انجام شده در شرکت پتروشیمی کارون می‌باشد. بدینوسیله از مسئولین محترم

**References**

- 1- Kovacic P, Somanathan R. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism. *Journal of Applied Toxicology* 2014; 34(8):810-24.
- 2- Talmage SS, Opresko DM, Maxwell CJ, Welsh CJ, Cretella FM, Reno PH, et al. Nitroaromatic munition compounds: environmental effects and screening values. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 1999; 3(2):150-56.
- 3- Wei ET, Shu HP. Nitroaromatic carcinogens in diesel soot: a review of laboratory findings. *American Journal of Public Health* 1983; 73(9):1085-88.
- 4- Rosenkranz HS, Mermelstein R. The genotoxicity, metabolism and carcinogenicity of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Environmental Science & Health Part C* 1985; 3(2):221-72.
- 5- Beland FA, Kadlubar FF. Metabolic activation and DNA adducts of aromatic amines and nitroaromatic hydrocarbons. *Chemical Carcinogenesis and Mutagenesis* 1990; 2(5):267-325.
- 6- Purohit V, Basu AK. Mutagenicity of nitroaromatic compounds. *Chemical Research in Toxicology* 2000; 13(8):673-92.
- 7- Sinha R, Rothman N, Brown ED, Salmon CP, Knize MG, Swanson CA, et al. High concentrations of the carcinogen 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo-[4, 5-b] pyridine (PhIP) occur in chicken but are dependent on the cooking method. *Cancer Research* 1995; 55(20):4516-19.
- 8- Kuz'min VE, Muratov EN, Artemenko AG, Gorb L, Qasim M, Leszczynski J. The effect of nitroaromatics' composition on their toxicity in vivo: Novel, efficient non-additive 1D QSAR analysis. *Chemosphere* 2008; 72(9):1373-80.
- 9- Wise HE, Fahrenthold PD. Predicting priority pollutants from petrochemical processes. *Environmental Science & Technology* 1981; 15(11):1292-304.
- 10- Hunt RJ, Neubauer NR, Picone RF. An improved procedure for sampling and analysis of dinitrotoluene vapor concentrations in workplace air. *The American Industrial Hygiene Association Journal* 1980; 41(8):592-4
- 11- Diya'uddeen BH, Daud WM, Aziz AA. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review. *Process Safety and Environmental Protection* 2011; 89(2):95-105.
- 12- Vogelpohl A, Kim SM. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2004; 10(1):33-40.

- 13- Oturan MA, Aaron J-J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2014; 44(23):2577-641.
- 14- Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, Mosbæk H, Siegrist RL, Bjerg PL. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2010; 40(1):55-91.
- 15- Liang C, Wang ZS, Bruell CJ. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere* 2007; 66(1):106-13.
- 16- Hong S, Zhang H, Duttweiler CM, Lemley AT. Degradation of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) by anodic Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 144(1):29-40.
- 17- Deng Y, Ezyske CM. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate. *Water Research* 2011; 45(18):6189-94.
- 18- Neppolian B, Choi HC, Sakthivel S. Solar light induced and TiO<sub>2</sub> assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere* 2002; 46 (8):1173-81.
- 19- He J, Yang X, Men B, Bi Z, Pu Y, Wang D. Heterogeneous Fenton oxidation of catechol and 4-chlorocatechol catalyzed by nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: role of the interface. *Chemical Engineering Journal* 2014; 3(9):433-41.
- 20- Hernandez MA, Corona L, Gonzalez AI, Rojas F, Lara VH, Silva F. Quantitative study of the adsorption of aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, and p-Xylene) on dealuminated clinoptilolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005; 44(9):2908-16.
- 21- Greenberg AE, Hoak RD, Rand MC. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington DC: American Public Health Association 1974.
- 22- Oh S-Y, Cha DK, Chiu PC. Graphite-mediated reduction of 2, 4-dinitrotoluene with elemental iron. *Environmental Science & Technology* 2002; 36(10):2178-84.
- 23- Oh SY, Kang SG. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate and steel waste powder. *Geosystem Engineering* 2010; 13(3):105-10.
- 24- Dimoglo A, Akbulut HY, Cihan F, Karpuzcu M. Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies. *Clean Technologies and Environmental Policy* 2004; 6(4):288-95.
- 25- Vilhunen S, Sillanpää M. Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2010; 9(4):323-30.
- 26- Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chemical Engineering Journal* 2013; 15(11):10-16.



- 27- Keenan CR, Sedlak DL. Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen. *Environmental Science & Technology* 2008; 42(4):1262-67.
- 28- Gillies G, Raj R, Kopinke FD, Georgi A. Suspension stability and mobility of Trap-Ox Fe-zeolites for in-situ nanoremediation. *Journal of Colloid and Interface Science* 2017; 5(1):311-20.