محیط‌زیست و توسعه، سال ۱۳، شماره ۲۵، بهار و تابستان ۱۴۰۱، از صفحه ۱۷ تا ۳۰

بررسی فناوری‌های تصفیه کاستیک مستعمل به روش‌های اکسایش هوای مرطوب و فرآیندهای اکسایش پیشرفته

سجاد پرهیزگاری[۱]، امیر فرشی*[۲]

۱. کارشناس مهندسی شیمی، شاهرود، دانشگاه صنعتی شاهرود، ایران
۲. استادیار مهندسی شیمی، تهران، دهکده المپیک، پژوهشگاه صنعت نفت، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۰۶ تاریخ تصویب: ۱۴۰۱/۰۴/۲۰)

چکیده

کاستیک مستعمل یکی از پساب‌های شیمیایی پالایشگاه‌های نفت و سایر صنایع نفت و گاز است که امکان تخلیه مستقیم آن به محیطزیست وجود ندارد چرا که این پساب دارای شوری زیاد، اسیدیته بالا، اکسیژن خواهی شیمیایی بالا و بوی بد و همچنین ناخالصی‌های مختلف و زیاد سولفیدی و غیره است. از این رو، برای تخلیه این پساب به محیطزیست لازم است تصفیه‌های شیمیایی، فیزیکی، زیستی روی آن صورت گیرد و خطرات آن به طریق فرآیندهای شیمیایی و غیرشیمیایی دارد کاهش یابد. در این مقاله روش‌های تصفیه کاستیک مستعمل شامل روش‌های اکسایشی، روش اکسایش هوای مرطوب و روش‌های اکسایش پیشرفته مورد بررسی قرار گرفته و میزان تاثیر آنها در تصفیه کاستیک مستعمل با همدیگر مقایسه شده است. کاستیک مستعمل جزء دورریزهای غیر قابل تصفیه یا مشکل برای تصفیه طبقه‌بندی می‌شود. کاستیک‌های مستعمل مختلف حاوی اجزاء متفاوتی می‌باشند که در این مقاله مشخصات فیزیکی و شیمیایی این گونه کاستیک ها ارائه شده است.

کلید واژه‌ها : تصفیه کاستیک مستعمل، اکسیداسیون هوای مرطوب، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته

*نویسنده مسئول: Email: farshia@ripi.ir
Dor: 20.1001.1.2008921.1401.13.25.2.3

سرآغاز

با توجه به توسعه روز افزون و صنایع شیمیایی و در کنار آن افزایش توان بالقوه این صنایع در تولید آلودگی‌های محیطزیست، همواره تصفیه پساب این صنایع به دلیل غلظت بالا، سمیت، مضرت و سختی تصفیه زیستی آنها اهمیت و حساسیت داشته است. یکی از انواع این پساب‌های صنعتی کاستیک مستعمل (SPENT CAUSTIC) نام دارد که مایعی قهوه ای رنگ با بوی تند ترکیبات گوگردی است و به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه آن قابلیت دفع مستقیم به محیطزیست را ندارد. به طور معمول از محلول کاستیک (NaOH) رقیق شده تازه (۵- wt۱۰ %) در صنایع مختلف شیمیایی برای سولفورزدایی و مرکپتان‌زدایی استفاده می‌شود. (رفیعی و فاتحی فر، ۱۳۹۲) به همین دلیل کاستیک مستعمل تولیدی دارای انواع مختلفی از ترکیبات ناخالصی می‌باشد که درصد اجزای هر نوع با دیگری متفاوت است. به طورکلی کاستیک مستعمل دارای شوری زیاد (۱- wt۱۵ %)، اسیدیته (۱) بالا (۱۲- PH-۱۴) و میزان سولفید زیاد (۴- ۰/۱ % wt) می‌باشد (Graaff, 2012). به علت مشکلات ایجاد شده از فاضلاب‌های کاستیک مستعمل بر محیطزیست لزوم یافتن راه حل برای تصفیه این گونه دورریزها اهمیت فرآوانی دارد. لذا بررسی فرآیندها و روش‌های لازم برای تصفیه فاضلاب کاستیک‌های مستعمل ضروری به نظر می‌رسد.

مواد و روش‌ها

مواد

کاستیک مستعمل برحسب واحدی که در آن مورد استفاده قرار گرفته است به سه نوع تقسیم می‌شود که جزئیات ترکیبات این دسته‌بندی‌ها در زیر آورده شده است(Graaff, 2012):

۱. کاستیک مستعمل سولفیدیک:

عمدتا حاوی سولفید (غیر) آلی حاصل از شستشوی جریان گازی هیدرکربن‌های فرآیندهای تصفیه گاز مایع Liquefied PetroleumGas (LPG) و بنزین می‌باشد.

۲. کاستیک مستعمل فنولیکی:

حاوی فنول‌ها، کروزل‌ها (او، ام، پی- متیل‌فنول‌ها)، زایلن‌ها (دی‌متیل فنول‌ها)، آلکیل فنول‌ها (اتیل فنول، پروپیل فنول و. ..) و تیوفنول‌ها می‌باشد که حاصل شستشوی گازها و یا بنزین فرآیند کراکینگ کاتالیستی هستند.

۳. کاستیک مستعمل نفتنیکی:

حاوی نفتنیک اسیدها (آلکالین حلقوی) حاصل از شستشوی نفت سفید و گازوئیل می‌باشد.

جدول (۱): ترکیبات معمول انواع مختلف کاستیک مستعمل تولیدی در صنایع پالایشی نشان داده شده است (Graaff, 2012)

ترکیب	سولفیدیک	فنولیک	نفتنیک
کاستیک (درصد وزنی)	۲-۱۰	۱۰-۱۵	۱-۴
سولفید (درصد وزنی)	۰/۱-۴	۰-۴	۰-۰/۱
مرکاپتید (درصد وزنی)	۰,۱-۴	۰-۴	۰-۰/۵
کرسیلیک اسید (درصد وزنی)	-	۱۰-۲۵	۰/۳
نفتنیک اسید (درصد وزنی)	-	-	۲-۱۵
کربنات (درصد وزنی)	۰-۴	۰/۰۵	-
اسیدیته(PH)	۱۳-۱۴	۱۲-۱۴	۱۲-۱۴

روش‌ها

فناوری‌های تصفیه کاستیک مستعمل

- اکسایش هوای مرطوب[۲]
- اکسایش کاتالیستی هوای مرطوب[۳]
- فرآیندهای اکسایش پیشرفته[۴]
- خنثی سازی و رقیق سازی
- انعقاد و لخته سازی
- تزریق به چاه ها
- سوزاندن
- زیستی

با توجه به گستردگی روش‌های تصفیه کاستیک مستعمل، در این گزارش تنها به بررسی روش‌های اکسایش هوای مرطوب و فرآیندهای اکسایش پیشرفته پرداخته خواهد شد.

اکسایش هوای مرطوب (WAO)

اکسیداسیون هوای مرطوب به عنوان یکی از فناوری‌های موثر در حذف ترکیبات آلی با غلظت بالا، سمی و خطرناک و مواد شامل CO_2 و H_2O و سایر محصولات نهایی بی‌خطر، تحت دما و فشار بالا و اکسنده اکسیژن بدون انتشار گازهای SO_2، NO_x، HCl، دیاکسیون[۵]، فورن[۶] و خاکستر سبک[۷] است. فرآیند فوق به عنوان فرآیند مناسب جهت تصفیه فاضلاب حاوی مواد سمی است که مواد فوق بروش بیولوژیکی و به علت رقیق بودن بروش احتراق قابل تصفیه نمی‌باشد. شرایط درجه حرارت و فشار بالا دایره وسعت کاربرد فرآیند WAO را با محدودیت مواجهه نموده است (Chen et al., 2012) در مقابل اکسیداسیون کاتالیستی به عنوان روش مطرح جهت کاهش درجه حرارت و فشار عملیاتی فرآیند اکسیداسیون هوای مرطوب مدنظر قرار گرفته است. کاتالیست به عنوان عاملی جهت افزایش سرعت واکنش و کاهش زمان واکنش مطرح شده است. محققان فوق (Chen et al., 2012) کاتالیست‌های مختلف جامد و مایع هموژن را به عنوان کاتالیست واکنش تصفیه کاستیک مورد بررسی قرار دادند. به دلیل محدودیت‌های محیطزیست و مواد سمی موجود در فاضلاب کاستیک مستعمل تولیدی امکان تخلیه فاضلاب فوق به محیطزیست وجود ندارد. کاستیک مستعمل معمولا در دسته‌بندی‌های سولفیدی، کروسیلی و نفتنیکی تقیسیم بندی میشود. به طور کلی هدف روش اکسایش هوای مرطوب کاهش اکسیژن خواهی شیمیایی[۸] و مواد جامد محلول[۹] به وسیله تشدید اکسیداسیون می‌باشد. اما به دلیل مقادیر بالای ناخالصیها و مواد جامد محلول در کاستیک مستعمل امکان تصفیه فاضلاب فوق بروش بیولوزیکی وجود ندارد (Barge & Vaidya, 2018). شستشوی بنزین با کاستیک تازه منجر به تولید کاستیک کروسیلیکی می‌شود کاستیک مستعمل این جریان شامل فنل و کروسل ودیگر اسیدهای آلی هست. کروسل متعلق به دسته فنل ها ست که از کک و گاززدایی کک، سموم و صنایع دارویی و شوینده‌ها تولید می‌شود. بر طبق دسته‌بندی سازمان محیطزیست آمریکا کروسل‌ها به عنوان مواد سمی طبقه‌بندی شده‌اند. یکی از روش‌های جداسازی آن از کاستیک مستعمل استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب می‌باشد. به علت هزینه بالای جاذب ها استفاده از آنها زیاد مطلوب نمی‌باشد. یکی از روش‌های قابل کاربرد استفاده از روش اکسیداسیون در حضور هوا می‌باشد در این روش همه مواد آلی و مواد غیرآلی در دمای ۳۲۰°C –۱۲۵ و فشار ۵– ۲۰۰ Barg قرار می‌گیرند. با توجه به هزینه سرمایه‌گذاری و عملیاتی بالای روش فوق سعی شده است روش‌های دیگر با استفاده از کاتالیست‌های مناسب در فرآیند اکسیداسیون مرطوب جایگزین گردد. در این پژوهش فناوری‌های روش اکسیداسیون هوای مرطوب به منظور تصفیه فاضلاب کاستیک دور ریز مورد بررسی قرار گرفته است. علمی و همکاران (Elmi et al., 2021) این فرآیند را در آزمایشگاه در یک راکتور با حجم ۵۰۰mL به صورت نیمه پیوسته انجام دادند و جهت بهینه‌سازی تصفیه نیز، فاکتورهای دما، فشار، زمان اقامت و ضریب استوکیومتری هوا را مورد بررسی قرار دادند. برای طراحی آزمایشات از روش طراحی آزمایشات باکس–بنکن (BBD) استفاده نمودند و بر اساس نتایج حاصل شرایط بهینه برای این فرآیند دمای ۱۴۸/۲۶۹°C، فشار ۱۵/۷۱۶bar، زمان اقامت ۳/۵۶۳hr و ضریب استوکیومتری هوا ۸/۴۱۶l/hr به دست آوردند. که در این شرایط حداکثر میزان کاهش COD کاستیک دور ریز ۴۸٪ گردید. بهینه‌سازی نتایج آزمایشات نیز توسط نرم‌افزار Design Expert 11. انجام گردید. نتایج بهینه‌سازی نشان داد که پارامترهای دما، فشار، زمان ماند و ضریب استوکیومتری هوا بیشترین تاثیر را در کاهش COD کاستیک دورریز دارند.

(علمی و همکاران، ۱۴۰۰)، نیز روش خنثی‌سازی با اسید سولفوریک به منظور تصفیه پساب کاستیک دور ریز پالایشگاه نفت بندرعباس را مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار دادند. روش خنثی‌سازی با اسید سولفوریک فرآیند تجاری شده جهت تصفیه کاستیک دوریز در پالایشگاه‌ها می باشد. برای بهینه‌سازی تصفیه پساب کاستیک دور ریز فاکتورهای تاثیرگذار در راندمان تصفیه شامل دما، دور همزن و PH مورد بررسی قرار گرفت. این فرایند در یک راکتور شیشه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. برای طراحی آزمایشات از روش باکس– بنکن (BBD) استفاده گردید و بهینه‌سازی نتایج آزمایشات نیز توسط نرم‌افزار Design Expert 11. انجام شد. نتایج بهینه‌سازی نشان داد که پارامترهای pH و دما دارای بیشترین تاثیر در کاهش COD دارند و تاثیر دورهمزن

در مقدار COD نیز چندان معنی‌دار نمی‌باشد. همچنین پارامترهای pH، دما و توان دوم دارای برهمکنش معنی‌دار بودند. با توجه به کاهش COD پساب کاستیک دور ریز این پالایشگاه از ۶۴۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۲۰۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بروش تصفیه با روش خنثی‌سازی، حداکثر میزان کاهش ۶۸ درصد در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، pH=2 و دورهمزن ۴۰۰ دور بر دقیقه به دست آمد. شرایط بهینه برای فرآیند خنثی‌سازی با اسید سولفوریک عبارتند از دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، pH=2 و دورهمزن ۲۰۰ دور بر دقیقه می‌باشد. بر اساس روش بهینه‌سازی و طراحی آزمایش به کار رفته باکس بن کن یک معادله مدل درجه دوم برای پیش بینی مقدار COD ارائه گردید. این معادله مدل تاثیر پارامترهای فرآیند در میزان کاهش COD را نسان می‌دهد.

علمی و همکاران (Elmi et al., 2021) در پژوهشی روش اکسیداسیون کاتالیستی هوای مرطوب به منظور تصفیه فاضلاب کاستیک دورریز پالایشگاه نفت بندرعباس را مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار دادند. این فرآیند در آزمایشگاه در یک راکتور با حجم ۵۰۰mL به صورت نیمه پیوسته انجام شد و جهت بهینه‌سازی تصفیه نیز، فاکتورهای غلظت کاتالیست، زمان اقامت و ضریب استوکیومتری هوا مورد بررسی قرار گرفت. برای طراحی آزمایشات از روش طراحی آزمایشات باکس-بنکن (BBD) استفاده گردید و بر اساس نتایج حاصل شرایط بهینه برای این فرآیند غلظت کاتالیست ppm۱۲۳ ، زمان اقامت hr۳ و ضریب استوکیومتری هوا l/hr ۴/۱ به دست آمد. که در این شرایط حداکثر میزان کاهش COD کاستیک دورریز ۴۲/۲٪ شد. بهینه‌سازی نتایج آزمایشات نیز توسط نرم‌افزار Design Expert .11 انجام شد. نتایج بهینه‌سازی نشان داد که پارامترهای غلظت کاتالیست، زمان اقامت و ضریب استوکیومتری هوا بیشترین تاثیر را در کاهش COD کاستیک دورریز دارند. همچنین افزایش زمان اقامت تا حدی منجر به کاهش COD پساب می‌شود و و به طورکلی می‌توان گفت تاثیر چندان زیادی برای حذف COD ندارد. برای پیش‌گویی تغییرات COD کاستیک دوریز معادله چند جمله‌ای بر حسب متغیرهای غلظت کاتالیست، زمان اقامت و ضریب استوکیومتری هوا ارائه گردید.

اکسایش هوایی بر اساس شرایط عملیاتی می‌تواند به سه دسته دما پایین، دما متوسط و دما بالا تقسیم شود. جدول (۲) نشان‌دهنده جزئیات مواد آلی و فشار و همچنین ترکیبات اکسیدشونده توسط هر دسته را نشان می‌دهد. (Sabri, 2017)

جدول (۲): دسته بندی اکسایش هوای مرطوب بر حسب شرایط عملیاتی (Sabri, 2017)

شرایط عملیاتی	فشار (bar)	دما ($^{\circ}C$)	ترکیبات اکسیده شونده
دما پایین	۱,۷۲-۶,۸۹	۱۰۰-۲۰۰	سولفید
دما متوسط	۲۰,۷-۴۱,۴	۲۰۰-۲۶۰	کاستیک مستعمل نفتنیک / سولفید/ مرکاپتان
دما بالا	۴۸,۳-۷۵,۸	۲۶۰-۳۲۰	سولفید/ مرکاپتان/ آلاینده‌های آلی (کرسیلیک اسید)

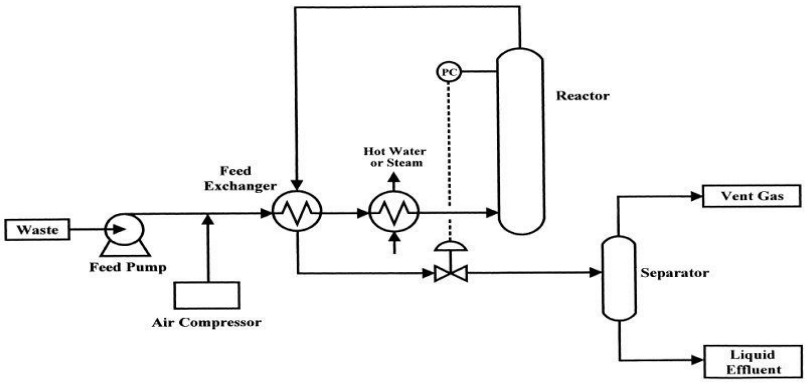
تقسیم‌بندی فناوری‌های معمول اکسایش هوای مرطوب

فرآیند زیمپرو (Zimpro)

فرآیند زیمپرو گسترده‌ترین روش تجاری اکسایش هوای مرطوب است. راکتور این فرآیند یک ستون هم جریان حباب است که می‌تواند بسته به نوع شرایط اختلاط مطلوب دارای تیغه داخلی باشد.. در این فرآیند هوا به منظور افزایش انتقال حرارت به جریان بالا دستی پسماند تزریق می‌شود. سپس این مخلوط به وسیله پسماند داغ خروجی از راکتور به وسیله مبدل حرارتی تا دمای مورد نیاز خوراک گرم می‌گردد. مواد پسماند با طی کردن راکتور واکنش داده و با آزاد شدن گرمای حاصل از اکسایش دمای مخلوط افزایش می‌یابد. قبل از کاهش فشار توسط شیر کنترل، جریان خروجی در مبدل حرارتی خوراک سرد می‌شود و قبل از ورود به فرآیند پایین دستی توسط جداکننده به فاز بخار و مایع تقسیم می‌شود (Kolaczkowski et al., 1999). در شکل (۱) فرآیند کلی این روش نشان داده شده است.

فرآیند وتوکس (Wetox)

در این فرآیند همزدن و تماس با اکسیژن در هر بخش به صورت جداگانه است و مدعی هستند که انتقال اکسیژن به پساب را بهبود بخشیده‌اند. ویژگی اصلی این فرایند، راکتور آن است. راکتور یک اتوکلاو است که از ۴ تا ۶ قسمت تشکلیل شده است که به صورت یک مجموعه راکتور همزن دار سری عمل می‌کنند. اگر تعداد این

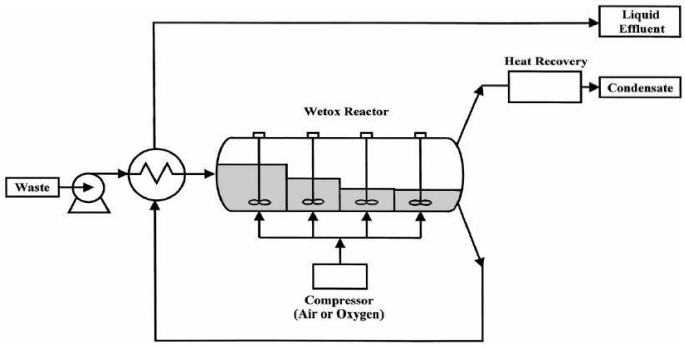


شکل (۱): فرآیند زیمپرو (Zimpro) (مرتضویان، ۱۳۹۵)

بخش‌ها افزایش یابد، اتوکلاو به صورت یک راکتور لوله ای عمل می‌کند. این سامانه با توجه به موارد زیر، طراحی شده است (مرتضویان، ۱۳۹۵):

۱. با کاهش اندازه حباب هوا، سطح مؤثر انتقال جرم افزایش یافته است.
۲. با ایجاد جریان‌های گردابه‌ای که مانع از فرار هوا می‌شود، زمان انتقال جرم افزایش یافته است.
۳. با ایجاد جریان مغشوش که منجربه کاهش ضخامت فیلم ساکن در اطراف حباب هوا می‌شود، مقاومت انتقال جرم کاهش یافته است.

از مزایای این فرایند وجود همزن‌های مکانیکی درون راکتور است که علاوه بر هزینه بالای تعمیرات و نگه داری و مصرف بالای انرژی، نیاز به آب بندی در فشار بالا را نیز افزایش می‌دهد. به علاوه به دلیل افقی بودن راکتور، این فرایند نیازمند سطح بیشتری از زمین جهت قرار گرفتن تجهیز نسبت به راکتور عمودی می‌باشد. (مرتضویان، ۱۳۹۵) شکل (۲) نشان‌دهنده فرآیند کلی این روش است.



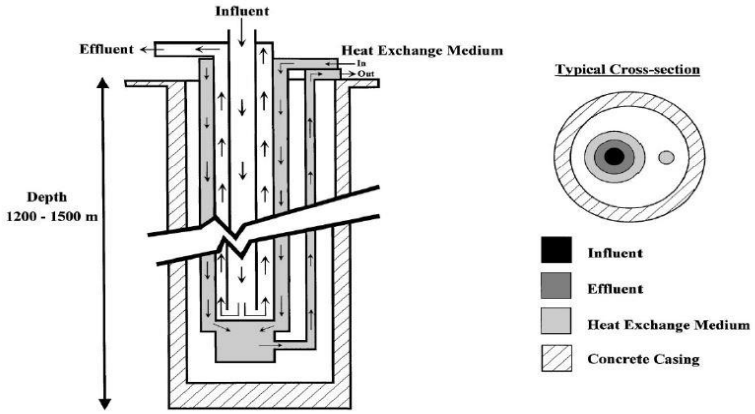
شکل (۱): فرآیند وتوکس (Wetox) (Kolaczkowski et al., 1999)

فرایند ورتک یک فرایند اکسیداسیون در فاز آبی است که در آن از اکسیژن خالص در یک راکتور بسته که در اعماق زمین جای گرفته است و یک سامانه مبدل حرارتی، استفاده می‌شود. قطر این راکتور ۰/۹۵ متر می‌باشد و در عمق ۱۲۰۰ متری زمین جای گرفته است. به دلیل هد هیدرولیکی، فشار در عمق راکتور بالا است، بنابراین در این سامانه نیازی به پمپ فشار قوی نمی‌باشد. نیاز به رسوب‌زدایی هفتگی راکتور با نیتریک اسید، مشکل اصلی این سامانه است (مرتضویان، ۱۳۹۱) شکل (۳) نشان‌دهنده فرآیند کلی این روش است.

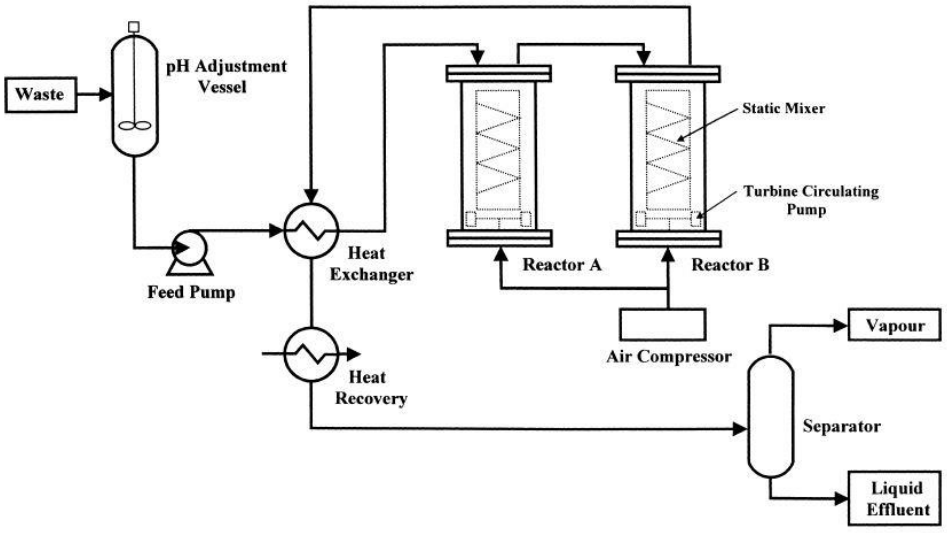
فرآیند کناکس (Kenox)

در این فرآیند از همزدن ایستایی و انرژی مافوق صوت برای همزدن مخلوط درون راکتور استفاده می‌شود. مزیت اصلی این فرایند در کاهش چشم‌گیر هزینه اصلی فرایند همراه با بازده بالا

در کاهش میزان COD و حتی حذف استیک اسید می‌باشد. راکتور این فرایند از دو استوانه متحدالمرکز ساخته شده است. مخلوط پساب و هوا درون استوانه داخلی و به سمت پایین و سپس از بین دو استوانه به سمت بالا جریان می‌یابد. در انتهای راکتور پره‌های پمپ قرار دارد که به چرخش محتویات راکتور کمک می‌کند. درون استوانه داخلی تجهیز همزن ایستا قرار دارد که تماس هوا و پساب را تسهیل می‌نماید. علاوه بر این بر روی سطح همزن ایستا نیز می‌توان از کاتالیست ناهمگن نیز استفاده کرد. میله امواج مافوق صوت نیز در بالای راکتور جایگذاری شده است. امواج مافوق صوت علاوه بر کمک به انحلال ذرات جامد معلق درون پساب، با ایجاد ناحیه میکروسکوپی دما و فشار بالا واکنش‌های شیمیایی را سرعت می‌بخشد. وجود واحد پمپ درون راکتور علاوه بر هزینه‌های بالای مصرف انرژی و تعمیرات، نیازمند آب‌بندی فشار بالا می‌باشد که از معایب اصلی این فرآیند است. (مرتضویان و همکاران، ۱۳۹۵) شکل (۴) نشان‌دهنده فرآیند کلی این روش است.



شکل (۳): فرآیند ورتک (Kolaczkowski et al., 1999) (vertech)

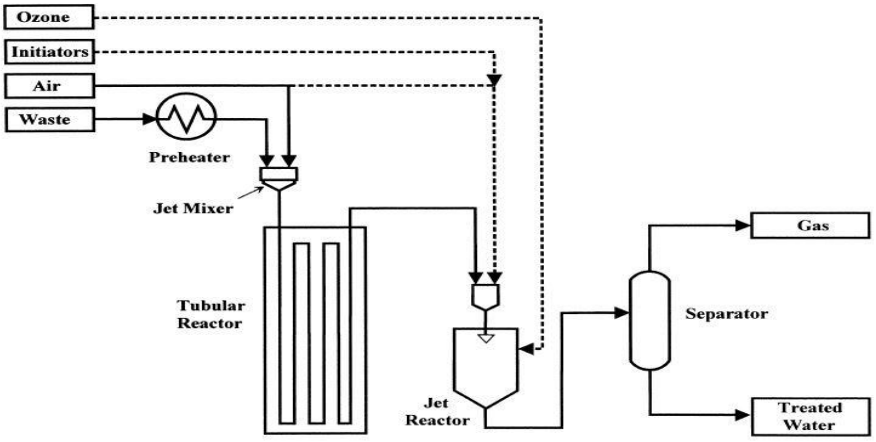


شکل (۴): فرآیند کناکس (Kenox) (Kolaczkowski et al., 1999)

فرآیند اکسیجت (Oxyjet)

این فرایند بر اساس ترکیب جت میکسر و راکتورهای لوله‌ای است. نحوه عملکرد آن ایجاد یک رژیم جریان سطحی بالا است که انتقال جرم اکسیژن به فاز مایع را به حداکثر می‌رساند و منجر به کنترل سینتیکی در دامنه وسیعی از شرایط عملیاتی می‌شود. در سیستم، گاز و مایع از یک میکسر جت استفاده می‌گردد که مایع را به قطرات ریز تبدیل کرده و یک مه دو فازی ایجاد می‌کند که باعث می‌شود واکنش مایع و گاز به راحتی انجام شود

(Kolaczkowski et al., 1999). شکل (۵) نشان‌دهنده فرآیند کلی روش اکسیجت روش استفاده از فناوری اختلاط جت میکسر است.



شکل (۲): فرآیند اکسیجت (Oxyjet) (Kolaczkowski et al., 1999)

یافته‌های روش، تکنولوژی‌های اکسیداسیون هوای مرطوب

خصوصیات عملیاتی این پنج روش به صورت خلاصه در جدول (۳) آورده شده است.

(مرتضویان و همکاران، ۱۳۹۵) در تصفیه کاستیک دور ریز واحد الفین پتروشیمی با استفاده از روش اکسایش هوای مرطوب دما پایین، تاثیر متغیرهای فشار، حجم، دما و اسیدیته را مورد بررسی قرار داده و توانستند در حجم 200mL، دما $200^{\circ}C$، اسیدیته ۱۰ و زمان ماند ۱۸۰ دقیقه میزان COD را تا میزان ۸۲٪ کاهش دهند.

در تصفیه کاستیک مستعمل پتروشیمی جم با روش اکسایش هوای مرطوب تاثیر متغیرهای دما، فشار، زمان و اسیدیته را بررسی دادند و در دمای $25^{\circ}C$، زمان ماند ۶۲ دقیقه، اسیدیته ۷، و فشار $6\ bar$ توانستند تا ۸۷٪ میزان COD را کاهش دهند. (کرمیان و همکاران، ۱۳۹۵).

جدول (۳): خلاصه فرآیندهای اکسایش هوای مرطوب (بدون کاتالیست) (Bhargava et al., 2006)

فرآیند اکسیداسیون هوازی	نوع راکتور	نوع اختلاط	کاربرد روش	دامنه دما (°C)	دامنه فشار (MPa)	زمان ماند (min)
زیمپرو	ستون هم جریان حباب	محوری/ طولی	سمیت‌زدایی/ کاهش COD	~۱۵۰–۳۲۵	۲–۱۲	۲۰–۲۴۰
وتوکس	راکتور افقی چند مرحله‌ای	همزن و افزودن اکسیژن	مقدماتی برای تصفیه زیستی یا تکمیل آن	~۲۰۰–۲۵۰	۴	۳۰–۶۰
ورتک	راکتور عمودی عمقی (عمق زمین)	جریان آشفته در قسمت پایین آورنده	تمام پسابهای صنعتی	~۱۸۰–۲۸۰	۸/۵–۱۱	۶۰
کناکس	دو پوسته هم مرکز	مخلوط‌کن ساکن و پراب مافوق صوت	مقدماتی برای تصفیه زیستی	۲۰۰–۲۴۰	۴/۱–۴/۷	۴۰
اکسیجت	راکتور لوله‌ایی تغذیه شونده با مخلوط‌کن جت	مخلوط‌کن جت	پساب دارویی، شیمیایی و چوب	۱۴۰–۳۰۰	–	< ۵

روش‌ها

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته

راهبرد اصلی در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH°) است. رادیکال هیدروکسیل ذره فعالی است و در مواردی که اکسیدکننده‌های مرسوم همانند اکسیژن اتمی، ازن، آب اکسیژنه و ... قابلیت اکسیدکردن را دارا نمی‌باشند، مورد استفاده قرار می‌گیرند. رادیکال هیدروکسیل بعد از فلورین (OPR=3.06v) با داشتن پتانسیل اکسیداسیون[۹] 2.8v قویترین اکسنده می‌باشد. اکسنده‌های مرسوم اکسیژن اتمی (OPR=2.42v)، ازن (OPR=2.08v)، و آب اکسیژنه (OPR=1.78v) به ترتیب بعد از رادیکال هیدروکسیل قرار می‌گیرند. (شفائیان، ۱۳۹۱؛ احمدپور و همکاران، ۱۳۹۵) با دسته‌بندی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برحسب تابش و عدم تابش نور، این فرآیندها به دو گروه اصلی تقسیم می‌شود. (احمدپور و همکاران، ۱۳۹۵) البته باید گفت که روش‌های اکسیداسیون پیشرفته تنها محدود به جدول (۴) نمی‌باشد.

جدول (۴): روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (احمدپور و همکاران، ۱۳۹۵) با همدیگر مقایسه شدند

عدم تابش نور	تابش نور
آب اکسیژنه/ ازن	فرابنفش/ آب اکسیژنه
فراصوت/ ازن	فرابنفش/ ازن
ریزدانه(۱۰) کربن فعال/ ازن	فرابنفش/ آب اکسیژنه/ ازن
کاتالیست/ ازن	فرابنفش/ فتوکاتالیست
تابش پرتو الکترونی	فرابنفش/ اکسیژن/ فتوکاتالیست
الکتروفنتون	فرابنفش/ آب اکسیژنه/ فتوکاتالیست
فراصوت	فتوفنتون (فرابنفش/ آب اکسیژنه/ یون فروس(۱۱)

فنتون

آلودگی هایی که به سختی توسط روش اکسیداسیون هوای مرطوب تصفیه میگردند را می‌توان به وسیله این روش در دما و فشار پایین اکسید کرد (احمدپور و همکاران، ۱۳۹۵؛ خدری و همکاران، ۱۳۹۵). در این روش از آب اکسیژنه به عنوان اکسیدان و از یون آهن فروس به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود Al (Jabari, 2012) معمولا از روش فنتون به عنوان روش پیش تصفیه برای تصفیه زیستی استفاده می‌شود. (Al Jabari, 2012) مکانیزم واکنش شیمیایی فنتون به صورت زیر است: (احمدپور و همکاران، ۱۳۹۵)

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^{\circ} + OH^{-} \quad (۱)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^{\circ} + Fe^{2+} + H^{+} \quad (۲)$$

$$Fe^{3+} + HO_2 \longrightarrow Fe^{+} + H^{+} + O_2 \quad (۳)$$

مهمترین عامل تاثیرگذار بر این واکنش نسبت آب اکسیژنه به نمک فروس است. سایر عوامل تاثیرگذار عبارتند از اسیدیته، دما، غلظت نمک فروس و زمان واکنش می‌باشد (Al Jabari, 2012) از مزایای این فرآیند می‌توان به کارایی بالا، فناوری ساده، هزینه پایین و سمیت کم واکنش گرها اشاره کرد (رفیعی و فاتحی‌فر، ۱۳۹۲). اما به علت صرف مقادیر زیاد مواد شیمیایی تشکیل مقادیر زیاد لجن آهن سه ظرفیتی و همچنین ذخیره و حمل و نقل آب اکسیژنه غلیظ، این روش با محدودیت مواجه است. (کمره‌ئی و همکاران، ۱۳۹۷).

یافته‌های روش فنتون

رفیعی در تصفیه کاستیک مستعمل پتروشیمی تبریز با روش فنتون، متغییرهای دما، زمان ماند، غلظت H_2O_2 و Fe^{2+} را بررسی کرده و در اسیدیته ۲/۵، دما $86.5^{\circ}C$، نسبت $\frac{[H_2O_2]}{COD} = 0.46$، غلظت $[Fe^{2+}] = 119\, mg/L$ و زمان ماند ۱۱۵دقیقه توانستند تا میزان COD را ۹۱٪کاهش دهند (رفیعی و فاتحی‌فر، ۱۳۹۲)

خدری و همکارانش در تصفیه کاستیک مستعمل پالایشگاه پنجم پارس جنوبی در شرایط اسیدیته ۵، دمای $90^{\circ}C$، نسبت $\frac{[H_2O_2]}{COD} = 1$، غلظت $[Fe^{2+}] = 100ppm$ و زمان ماند ۵۰ دقیقه توانستند به صورت میانگین تا میزان ۸۲٪ COD را کاهش دهند (خدری

و همکاران، ۱۳۹۱).

الکتروفنتون

این فرآیند ترکیبی از دو روش فنتون و الکترو شیمیایی است(شعبانلو و همکاران، ۱۳۹۳)در این فرآیند از آب اکسیژنه به عنوان اکسنده و از یون فروس به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود. آب اکسیژنه از بیرون و یون فروس از طریق آند آهن اضافه می‌شوند. رادیکال هیدروکسیل که دومین اکسیدان قوی محسوب می‌شود، توسط مکانیزم زیر تولید می‌گردد.

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad (۴)$$

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow OH^{\circ} + OH^{-} + Fe^{3+} \quad (۵)$$

و در سطح کاتد فولاد زدزنگ نیز هیدرون تکامل و یون فریک (۱۲) به یون فروس کاهش می‌یابد. (Gameel et al., 2015)

$$2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_2 \uparrow \quad (۶)$$

$$Fe^{3+} + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+} \quad (۷)$$

مزیت‌های این روش نسبت به سایر روش‌ها عبارتند از: (آب‌باریکی و همکاران، ۱۳۹۷):

۱. تولید در محل آب اکسیژنه و جلوگیری از خطرات مربوط به حمل و نقل، ذخیره سازی و مدیریت آن
۲. تطبیق پذیری، راندمان انرژی بالا، کنترل الکتریکی و ایمنی سیستم به دلیل راهبری تحت شرایط کنترل شده.
۳. امکان کنترل سینتیک تجزیه
۴. نرخ تجزیه بالاتر آلاینده‌های آلی به علت احیا مداوم یون فروس در کاتد و نیز به حداقل رساندن تولید لجن
۵. امکان معدنی سازی کامل آلاینده‌های آلی با کمترین هزینه در صورت بهینه سازی عوامل موثر

فراهانیان در بررسی عملکرد فرآیند الکتروفنتون در تصفیه پساب کاستیک مستعمل پالایشگاه اصفهان تحت شرایط اسیدیته ۴/۵، دمای $60^{\circ}C$، زمان ماند ۶۰ دقیقه، دانسیته جریان $15\ mA/cm^2$ و نسبت $\frac{[H_2O_2]}{COD} = 0.6$ به میزان ۹۶٪ کاهش در COD پساب کاستیک رسید. (فرهادیان و همکاران، ۱۳۹۷)

بخشنده و دوارنژاد در تصفیه کاسیتیک مستعمل واحد الفین پتروشیمی شازند با روش الکتروفنتون در شرایط اسیدیته ۲/۹۶، زمان ۷۰/۶ در ۷ دقیقه، دانسیته جریان $58.8\ mA/cm^2$، نسبت $\frac{[H_2O_2]}{SCW} = 1.59\ mL/L$، نسبت مولی $\frac{[H_2O_2]}{Fe^{2+}} = 3.47$، دمای اتاق و فشار اتمسفری میزان COD را تا ۸۱/۲۰٪ کاهش داد (Bakhshandeh & Davarnejad, 2018).

فتوفنتون (فرابنفش، آب اکسیژنه و یون فروس)

یافته‌های روش فتو فنتون

برخلاف سایر فرآیندهای فتوشیمیایی می‌توان از فتوفنتون در چند ناحیه nm 385-400، nm 285-315 و کمتر از nm 285 نور فرابنفش استفاده کرد. عوامل تاثیرگذار بر این فرآیند عبارتند از آب اکسیژنه، غلظت یون فروس، نوع آلودگی، اسیدیته، دما، میزان اکسیژن محلول، شدت و فرکانس تابش نور به محیط اشاره کرد. (زندی، ۱۳۹۶)

Abu Hassan در بررسی تصفیه کاستیک مستعمل با روش فتوفنتون در شرایط عملیاتی اسیدیته 3.5 ± 1، زمان ماند ۴۰ دقیقه، نسبت غلظت پراکسید و $\frac{[H_2O_2]}{COD} = 1.84$، COD و نسبت غلظت آهن به پراکسید $\frac{Fe}{H_2O_2} = 0.07$، دما و فشار محیطی به میزان ۹۷٪ مقدار COD کاهش داده شد (Abu Hassan Aris et al., 2012).

ازن و اشعه فرابنفش

در این فرآیند که توسط نورکافت(نور فرا بنفش) ازن طبق واکنش (۱۰) شروع می‌شودمنجر به تولید آب اکسیژنه می‌شود.

$$O_3 + H_2O \xrightarrow{hv} H_2O_2 + O_2 \quad (۱۰)$$

سپس ازن با آب اکسیژنه طبق واکنش (۱۱)، واکنش می‌دهد تا رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود. (Al Jabari, 2012)

$$2O_3 + H_2O_2 \longrightarrow 2OH^{\circ} + 3O_3 \quad (۱۱)$$

یافته‌های روش ازن و اشعه فرا بنفش

عمل نورکافت ازن زمانی رخ می‌دهد که حداکثر طول موج 254 nm اعمال گردد. دوعامل مهم در این فرآیند انرژی انتقال یافته توسط پرتو فرابنفش و میزان غلظت ازن هستند. از عوامل مهم دیگر در این واکنش میزان اسیدیته و سیستم تمیزکننده لامپ فرابنفش است. (AlJabari, 2012). مهمترین مزیت این روش افزایش تولید نسبت به روش‌های اوزن و یا فرابنفش به تنهایی است. اما عیب اصلی این فرآیند الزام رسیدن نور فرابنفش به ازن است که باعث محدودیت انتقال جرم می‌شود (Al Jabari, 2012).

آب اکسیژنه و اشعه فرابنفش

در این فرآیند رادیکال هیدروکسیل به وسیله دو مکانیزم نورکافت و تجزیه آب اکسیژنه تولید می‌شود. حداکثر طول موج برای نورکافت 250 nm است که به صورت واکنش (۱۵) می‌باشد (Al Jabari, 2012).

$$H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2OH^{\circ} \quad (۱۵)$$

مجموعه واکنش‌های زنجیره‌ایی تجزیه آب اکسیژنه به صورت زیر است (Scheck & FRIMMEL, 1995):

$$H_2O_2 + OH^{\circ} \longrightarrow HO_2^{\circ} + H_2O \quad (۱۲)$$

$$H_2O_2 + HO_2^{\circ} \longrightarrow HO^{\circ} + O_2 + H_2O \quad (۱۳)$$

$$2HO_2^{\circ} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (۱۴)$$

یافته‌های روش آب اکسیژنه و اشعه فرا بنفش

برخی از عوامل مهم این فرآیند عبارتند از شدت لامپ فرابنفش، زمان ماند راکتور، دما و فشار عملیاتی و مقدار آب اکسیژنه. مزیت اصلی این فرآیند عملکرد بهتر آن نسبت به استفاده از آب اکسیژنه و یا فرابنفش به تنهایی است. اما در مقابل میزان کدری خوراک می‌تواند بر نفوذ نور فرابنش تاثیر گذاشته و باعث کاهش بازده شود که ایراد اصلی وارد بر این فرآیند است (Al Jabari, 2012).

ازن، آب اکسیژنه و اشعه فرابنفش

یک روش افزایش پاک سازی آلودگی ها استفاده همزمان ازن، آب اکسیژنه و پرتو فرابنفش می‌باشد. یعنی به جای استفاده از یک اکسنده از دو اکسنده ازن و آب اکسیژنه استفاده شود. که البته باعث افزایش هزینه تصفیه می‌شود. این سیستم بهترین روش برای پساب هایی است که به راحتی اشعه فرابنفش را جذب می‌کنند (Al Jabari, 2012).

یافته‌های روش ازن آب اکسیژنه و اشعه فرا بنفش

جدول (۵) نشان دهنده تفاوت هزینه و بازده روش‌های مختلف در شرایط یکسان خوراک می‌باشد. البته خوراک مورد استفاده برای این جدول کاستیک مستعمل نبوده و صرفا جهت مقایسه روش ها در شرایط یکسان آورده شده است.

جدول(۵): مقایسه بازده و هزینه روش‌های فتوشیمیایی (Azbar et al., 2005)

فرآیند	هزینه تصفیه ۹۰درصد COD ($\$/m^3$)	درصد تصفیه COD در حالت بهینه
ازن/ فرابنفش	۸/۶۸	۹۵
آب اکسیژنه/ فرابنفش	۴/۵۶	۹۱
ازن/ آب اکسیژنه/ فرابنفش	۱۱/۲۵	۹۷

Zheng-zhe در تصفیه کاستیک مستعمل واحد اتیلن با سه روش (UV/H_2O_2)، (UV/O_3) و ($UV/H_2O_2/O_3$) تحت شرایط طول موج 254 nm، دبی جرمی $0.6\ mg\ O_3/min$ و زمان ۱۸۰دقیقه به ترتیب کاهش درصد COD را تا ۶۸٪، ۵۴٪ و ۷۶٪ گزارش کرده است. (Zheng et al., 2004)

بحث و نتیجه گیری

در این مقاله روش‌های اکسایش هوای مرطوب، فنتون، الکتروفنتون، فتوفنتون، ازن/فرابنفش، آب اکسیژنه/فرابنفش و روش ازن/آب اکسیزنه/فرابنفش مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند و طبق مقایسه نتایج به دست آمده از هر روش در تصفیه کاستیک مستعمل که در جدول (۶) آورده شده است. می‌توان نتیجه گرفت که به ترتیب روش‌های فتوفنتون، الکتروفنتون، فنتون، اکسایش هوای مرطوب، ازن/آب اکسیژنه/ فرابنفش، آب اکسیژنه/ فرابنفش و ازن/ فرابنفش بیشترین اثر را در تصفیه و کاهش میزان COD را دارند. شایان ذکر است با توجه به اینکه روش‌های مختلف تصفیه کاستیک مستعمل متاثر از نوع خوراک و ترکیبات کاستیک مستعمل هستند، تاثیر استفاده از هر روش می‌تواند نتایج متفاوتی را در میزان کاهش COD در خوراک‌های متفاوت داشته باشد.

جدول (۶): درصد کاهش COD در روش‌های مختلف تصفیه کاستیک مستعمل

روش	درصد کاهش COD	منبع
اکسایش هوای مرطوب	۸۷	(کرمیان و همکاران، ۱۳۹۶)
فنتون	۹۱	(رفیعی و فاتحی فر، ۱۳۹۲)
الکتروفنتون	۹۶	(Davarnejad & Bakhshandeh, 2018)
فتوفنتون	۹۷	(Abu Hassan et al., 2012)
آب اکسیژنه/ فرابنفش	۶۸	(Zheng-zhe et al., 2004)
ازن/ فرابنفش	۵۴	(Zheng-zhe et al., 2004)
ازن/ آب اکسیژنه/ فرابنفش	۷۶	(Zheng et al., 2004)

علائم اختصارات

AOP:Advanced Oxidation Process
Cod:Chemical oxygen demands mg/lit, mg/mg
CWAO: Catalytic Wet air oxidation
WAO: Wet air oxidation
TDS: Total dissolved solid
ORP: Oxidation Reduction Production

یادداشت ها

1. PH
2. Wet Air Oxidation (WAO)
3. Catalytic Wet Air Oxidation (CWAO)
4. Advanced Oxidation Processes (AOPs
5. Dioxin
6. Furan
7. Fly ash
8. Chemical Oxygen Demand (COD)
9. Total Dissolved Solids (TDS)
10. Total Dissolved Solids (TDS)
11. Oxidation/Reduction Potential (ORP)
12. Granule
13. Fe^{2+}

فهرست منابع

رفیعی، ع. و فاتحی فر، ا. ۱۳۹۲. امکان سنجی تصفیه کاستیک مستعمل به روش اکسیداسیون فنتون، اولین همایش تخصصی محیط زیست، انرژی و صنعت پاک.

محمدی زاده، ز.؛ فرشی، ا.؛ روئیایی، س. ج. و جدیری، ن. ۱۳۹۷. بررسی روش‌های تصفیه کاستیک مستعمل در صنایع نفت/گاز و پتروشیمی، نشریه مهندسی شیمی ایران، 55-39 .pp.

دل سالم، ر. ۱۳۹۶. بررسی روش‌های احیا کاستیک مستعمل به انتخاب روش مناسب، چهارمین همایش بین المللی نفت،گاز و پتروشیمی.

علمی، ر.؛ فرشی، ا.؛ نجائی، ا.؛ رمضانی م. ا. و علائی، ا. و.۱۴۰۰. بررسی فرآیندهای تصفیه کاستیک دورریز پالایشگاه نفت بندرعباس، علوم و تکنولوژی محیطزیست، دوره بیست سوم شماره ده ۱۷۹-۱۹۱.

مرتضویان، ا. ۱۳۹۵. تصفیه پساب کاستیک دورریز با استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته.

مرتضویان، ا.؛ مرتهب، ح. و مافی، م. ۱۳۹۵. تصفیه کاستیک دورریز واحدهای پتروشیمی با استفاده از فرایند اکسایش هوای مرطوب، پژوهش های کاربردی در شیمی (پژوهش های شیمی کاربردی).

کرمیان، س.؛ عربیان، د. و بولحسنی، ا. ۱۳۹۶. بهینه سازی تصفیه پساب Spent Caustic پتروشیمی جم به روش اکسیداسیون مرطوب با هوا (WAO)، پنجمین کنفرانس بین المللی نوآوری‌های اخیر در شیمی و مهندسی شیمی.

شفائیان، ش. ۱۳۹۱. روش‌های نوین بهینه سازی پساب فاضلاب ها با استفاده ار فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی.

حمدپور، ا.؛ حقیقی اصل، ا.ع.؛ فلاح، ن.؛ بهجومنش، م. و عوض پور هیبتلو، م. ۱۳۹۵. بررسی تصفیه پساب صنایع نفتی توسط روش فتوکاتالیستی، ششمین کنفرانس انرژی و محیطزیست.

خدری، م.؛ حرافی، ح. و. و کرمی نژاد، ک. ۱۳۹۱. انجام واکنش فنتون بر روی کاستیک مصرف شده پالایشگاه‌های گازی، سومین همایش ملی مدیریت پساب و پسماند در صنایع نفت و انرژی.

آب باریکی، ع.؛ کمره ئی، ب.؛ جعفری، ع. ا. و حیدری، ر. ۱۳۹۷. بررسی استفاده از فرآیند الکتروفنتون با الکترودهای آهن و گرافیت برای حذف مترونیدازول از محلول‌های آبی، فصلنامه علمی–پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی لرستان.

شعبانلو، ا.؛ رحمانی، ع. ر. و مهرعلی‌پور، ج. ۱۳۹۳. بررسی کارایی فرآیند الکتروفنتون در تجزیه فنل از محیط آبی، مجله سلامت و محیط، فصلنامهی علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، 264-253 .pp.

فرهادیان، م.؛ نصراصفهانی، ک.؛ سلیمانی، ع.؛ و غفاری، ق. ۱۳۹۵. بررسی آزمایشگاهی عملکرد فرآیند الکتروفنتون در کاهش بار آلودگی فاضلاب کاستیک مستعمل پالایشگاه اصفهان، مجله پژوهش نفت، 56-45 .pp.

زندی، ا. ۱۳۹۶. بررسی آزمایشگاهی حذف COD پساب عملیات حفاری نفت و گاز با فرآیند فتوفنتون.

Graaff, C. d. 2012. Biological treatment of sulfidic spent caustics under haloalkaline conditions using soda lake bacteria.

Jing, G.; Luan, M. & Chen, T. 2012. Progress of catalytic wet air oxidation technology, Arabian Journal of Chemistry.

Barge A. S. & Vaidya P. D. 2018. Wet air oxidation of cresylic spent caustic - A model compound study over graphene oxide (GO) and ruthenium/GO catalysts, Journal of Environmental Management, pp. 479-489.

Elmi, R.; Nejaei, A.; Farshi, A.; Ramazani, M.E. & Alaie, E. 2021. Comparison of two methods of neutralization and wet air oxidation for treating wastewater spent caustic produced by oil refineries, Environmental Monitoring and Assessment volume 193, Article number: 193: 854, PP 24.

Elmi, R.; Farshi, A.; Nejaei, A.; Ramazani, M.E. & Alaie, E. 2021. Treatment of Spent Caustic Effluent of Oil Refinery with Catalytic Oxidation and Optimization of Relevant Parameters using Response Surface Methodology, Anthropogenic Pollution Journal, Vol 5 (1),112-127 10.22034/ap.2021.1923341.1093

Sabri, M. A. 2017. Treatment Of Spent Caustic Using Ionic liquids.

Kolaczkowski, S.; Plucinskia, P.; Beltran, F.; Rivas, F. & McLurgh, D. 1999. Wet air oxidation a review of process technologies and aspects in reactor design, Chemical Engineering Journal, pp. 143-160.

Bhargava; S. K.; Tardio, J.; Prasad, J.; Foger, K.; Akolekar, D. B. & Grocott, S. C. 2006. Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation, Industrial & Engineering Chemistry Research, pp. 1221-1258.

Jabari, M. Al. 2012. Spent Caustic Treatment Using Advanced Oxidation Processes.

Gameel, A.; Malash, G.; Mubarak, A. A. & Hussein, M. 2015. Treatment of Spent Caustic from Ethylene Plant

Using Electro-Fenton Technique, American Journal of Environmental Engineering and Science, pp. 37-46.

Davarnejad, R. & Bakhshandeh, M. 2018. Olefin plant spent caustic wastewater treatment using electro-Fenton technique, Egyptian Journal of Petroleum, p. 573–581.

Abu Hassan, M. A.; Sayid Abdulah, S.; Zainon Noor, Z. & Aris, A. 2012. Optimization of Photo-Fenton Oxidation of Sulfidic Spent Caustic by using Response Surface Methodology," NAtional Postgarduate Conferance (NPC).

Scheck, C. F. & FRIMMEL, F. H. 1995. Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen, Water Research.

Yonar, T.; Yonar, G. K.; Kestioglu, K. & Azbar, N. 2005. Decolorisation of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes, Coloration Technology, pp. 258-264.

Zheng-zhe, Y.; De-zhi, S.; Chang-hai, L.; Peng-fei, S.; Xiao-dong, D.; Guo-rong, S. &. Jun-xin, L. 2004. UV-catalytic treatment of spent caustic from ethene plant with hydrogen peroxide and ozone oxidation, Journal of Environmental Sciences, pp. 272-275.

Investigation of Spent Caustic Treatment Methods Using Wet Air Oxidation and Advanced Oxidation Processes

Sajad Parhizgari[1] , Amir Farshi[2]*

1. Graduate Chemical Engineering, Sharood University, Sharood, Iran
2. Assiatant Professor of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry, Iran

(Received: 2023/04/26 Accepted: 2022/07/11)

Abstract:
Spent caustic is one of the chemical wastes of oil refineries and other oil & gas industries that requires intensive and complex treatments before being discharged to the environment. This issue stems from the fact that the spent caustic contains high level of salts, is highly acidic, has high oxygen demand and bad odor and sulfidic and non-sulfidic impurities. Thus, this compound requires chemical, physical and biological treatments to decrease its hazards. In this paper we have reviewed and assessed various methods of treatments applicable to the spent caustic waste including oxidation, wet air oxidation and advanced oxidation and their effects have been compared. Generally, the spent caustic is categorized as not treatable waste or difficult to do so. Different types of the spent caustic have different components and we have reviewed their physical and chemical properties in this paper.

Key words: Spent caustic, Treatment, Wet air oxidation, Advanced oxidation processes

* Corresponding author: Email: farshia@ripi.ir