**حذف COD از فاضلاب صنعتی اسپنت کاستیک:**

**چکیده**:

کاستیک های مصرف شده حاوی ترکیباتی مانند مرکاپتان ها، سولفیدها و فنل ها هستند. علاوه بر این، پساب­های اسپنت کاستیک بسیار قلیایی هستند و نیاز شیمیایی بالایی به اکسیژن دارند. روش های مختلفی برای تصفیه اسپنت کاستیک­ها وجود دارد. این مقاله برای اولین بار، مقایسه طیف وسیعی از روش‌های تصفیه پسماند کاستیک را از نظر هزینه‌های اقتصادی و کارایی آنها ارائه می‌کند. اکسیداسیون هوای مرطوب، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیندهای الکتروشیمیایی و همچنین سیستم‌های بیولوژیکی و غشایی از جمله فناوری‌هایی هستند که برای درمان محلول‌های اسپنت کاستیک استفاده می‌شوند. این بررسی بر روی مکانیسم‌ها و پارامترهای برجسته‌ای تمرکز دارد که بر فرآیندهای کاهش تقاضای اکسیژن شیمیایی (COD) تأثیر می‌گذارد. فرآیند غشایی از راندمان بالایی برخوردار است (80 تا 98 درصد) و به دلیل مزایایی مانند مصرف انرژی پایین و طراحی آسان در مقایسه با روش‌های دیگر حائز اهمیت است. با این وجود، به دلیل هزینه تمیز کردن غشاها و تولید ضایعات ناشی از مواد شیمیایی مورد استفاده برای تمیز کردن غشاها مقرون به صرفه نیست. فرآیند WAO راندمان بالایی دارد (70-96%) اما به دلیل شرایط عملیاتی شدید توصیه نمی شود. تولید معرف فنتون در سلول الکتروشیمیایی با استفاده از برق به عنوان منبع انرژی یکی از بهترین گزینه ها است. استفاده از برق به عنوان منبع انرژی از آلودگی جلوگیری می کند و راندمان فرآیند را تا (90-99٪) افزایش می دهد.

**مقدمه**:

دسترسی به آب تمیز و سالم یکی از اساسی ترین نیازهای بشر برای زندگی بر روی زمین است. به همین دلیل امروزه فاضلاب یکی از با ارزش ترین منابع آب موجود است. کیفیت آب تحت تأثیر آلودگی های ناشی از فعالیت های انسانی مانند کشاورزی، معدن و تولید انرژی است [1]. سوخت‌های فسیلی یکی از مهم‌ترین شاخه‌های تامین انرژی هستند که سال‌هاست به نفع بشر بوده است. افزایش آلودگی محیط زیست، گرم شدن کره زمین و تغییرات آب و هوایی از مهم ترین عوارض استفاده از این سوخت هاست که باعث می شود مردم به انرژی های سبز و پاک فکر کنند [2-4]. در بین انواع فاضلاب، فاضلاب صنعتی به دلیل مصرف زیاد و تنوع آلاینده ها از اهمیت بیشتری برخوردار است. آلاینده هایی مانند دی اکسید کربن، اکسیدهای نیتروژن، دی اکسید گوگرد، ترکیبات آلی فرار، فلزات سنگین، به راحتی قابل تجزیه نیستند و در صورت تخلیه نادرست در محیط، می توانند آب های زیرزمینی را آلوده کنند [4]. بنابراین لازم است این آلاینده ها قبل از تخلیه نهایی به محیط زیست از پساب حذف شوند. بر اساس شرایط عملیاتی، واحدهای بهره برداری و انواع مواد فرآوری شده، فاضلاب های مختلفی تولید می شود. برخی از فاضلاب ها باید به صورت جداگانه تصفیه شوند زیرا ترکیب آنها با سایر فاضلاب ها تصفیه را دشوار می کند [5،6].

یکی از مهم ترین مواد مصرفی در پالایشگاه های نفت و گاز محلول های هیدروکسید سدیم است. هیدروکسید سدیم که به عنوان کاستیک نیز شناخته می شود، در صنایع نفت و سایر صنایع مانند مواد غذایی، خمیر کاغذ و کاغذ، دباغی، نگهدارنده چوب و بهداشت استفاده می شود [6،7]. واحدهای الفین شامل فرآیندهایی در صنعت نفت و گاز است که از مواد کاستیک استفاده می کنند [7]. در واحدهای الفین، هیدروکسید سدیم اغلب برای حذف ترکیبات سولفور آلی، سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن از جریان های هیدروکربنی مانند گازهای طبیعی و گاز مایع نفتی (LPG) استفاده می شود. علاوه بر این، از محلول هیدروکسید سدیم برای حذف اجزای اسیدی مانند کریسالیس، مرکاپتان ها و اسیدهای نفتنیک از جریان ها استفاده می شود. علاوه بر این، کاستیک همچنین برای جداسازی ترکیبات گوگردی از گازهای خروجی کوره، که یکی از مهم ترین عوامل نامطلوب در فرآیند هستند، استفاده می شود [8-11]. همچنین کاستیک به عنوان جاذب گاز دی اکسید کربن در برش های نفتی سبک، به عنوان جاذب سولفیدی در تصفیه برش های مختلف نفتی و برای آبگیری جریان های هیدروکربنی استفاده می شود. علاوه بر این، در فرآیندهای صنعتی مانند شستشوی گاز و شیرین سازی روغن استفاده می شود [12،13]. از دیگر کاربردهای این محلول می توان به اسکراب بنزین، نفت سفید و روغن های مقطر اشاره کرد [13]. اگرچه کاستیک ماده ای بسیار ارزشمند است، اما مواد باقیمانده و محلول تولید شده از مصرف کاستیک در صنعت نفت و گاز به عنوان دو پساب صنعتی خطرناک شناخته می شوند. کاستیک مصرف شده بسیار سمی است و بوی نامطبوعی دارد. این فاضلاب دارای pH بالا (pH > 12)، غلظت سولفید بالا (1-4 درصد وزنی)، شوری بالا (سدیم 5-12 وزنی درصد) است و طبق قانون حفاظت و بازیابی منابع ایالات متحده، به عنوان خطرناک پسماندها طبقه بندی می شود بنابراین باید قبل از تخلیه تصفیه شوند [11،14-18]. علاوه بر این، بسته به نوع صنعت، کاستیک مصرف شده همچنین می تواند حاوی تیول، آمین، فنل، سولفید هیدروژن و مرکاپتان باشد که ترکیباتی روی سطح پوست نشسته، به راحتی جذب جریان خون می شوند و اثرات نامطلوبی بر بدن ایجاد می کنند [9،19].

کاستیک مصرف شده به دلیل PH بالا بسیار خورنده است، نیاز شیمیایی به اکسیژن (COD) بالایی دارد و حاوی چندین آلاینده خطرناک از جمله سولفیدها، دی سولفیدها، مرکاپتان ها، فنل ها، آمین ها، هیدروکسیدها و سایر هیدروکربن ها است که مانع از درمان های بیولوژیکی معمولی می شود. [20-22].

قبل از تصفیه کاستیک مصرف شده در واحدهای پتروشیمی و پالایشگاه باید نوع فاضلاب را مشخص کرد. سپس بسته به نوع فاضلاب باید روش تصفیه مناسب انتخاب شود. به طور کلی کاستیک های مصرف شده به سه دسته سولفیدی، کرسیلیک و نفتنیک طبقه بندی می شوند و این تقسیم بندی بر اساس نوع فرآیند و واحدهای پالایشگاهی انجام می شود [23]. مواد کاستیک مصرف شده سولفیدی با مالش سوزی اتیلن یا گاز مایع نفتی تولید می شوند. فاضلاب حاوی غلظت بالایی از سولفیدها و مرکاپتان ها است [24]. کاستیک مصرف شده کرسیلیک، حاصل از تصفیه بنزین در واحدهای کراکینگ کاتالیستی سیال (FCC) یا visbreaker units، حاوی ترکیبات فنلی، کرزول و گوگرد است. مواد کاستیک نفتنیک تولید شده از واحدهای تصفیه نفت سفید، گازوئیل، سوخت جت و نفت و همچنین واحدهای گوگردی، مهم ترین اجزای این پساب ها هستند [25]. تصفیه هر یک از این نوع فاضلاب ها به تنهایی بسیار پرهزینه است و صرفه اقتصادی ندارد. بنابراین پالایشگاه ها این نوع فاضلاب ها را با هم مخلوط کرده و سپس تصفیه می کنند [23].

روش های مختلفی برای تصفیه کاستیک وجود دارد که هر کدام از ویژگی های خاصی برخوردار هستند. روش های تصفیه کاستیک مصرف شده را می توان به پنج دسته اصلی فرآیندهای حرارتی، اکسیداسیون شیمیایی، روش های بیولوژیکی، فناوری جداسازی غشایی و فرآیندهای الکتروشیمیایی تقسیم کرد [26].

سوزاندن[[1]](#footnote-1) و اکسیداسیون هوای مرطوب (WAO) زیر مجموعه فرآیندهای حرارتی هستند. WAO یک روش متداول برای خالص سازی کاستیک مصرف شده است. در این فرآیند، ترکیبات در دمای بالا (120-320 درجه سانتی گراد) و فشار (0.5-20 مگاپاسکال) با استفاده از اکسیژن به عنوان یک عامل اکسید کننده و بخار آب به عنوان کاتالیزور اکسید می شوند [27،28]. یکی از اشکالات عمده این روش مربوط به شرایط عملیاتی است. با این حال، استفاده از یک کاتالیزور می تواند تا حد زیادی شرایط عملیاتی را ساده کند. مس و آهن کاتالیزورهایی هستند که بیشتر در فرآیند اکسیداسیون هوای مرطوب کاتالیزوری (CWAO) استفاده می شوند.

فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی را می توان به دو دسته تقسیم کرد: اکسیداسیون شیمیایی کلاسیک و فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته (AOPs). در فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی کلاسیک، عامل اکسید کننده مستقیماً به جریان پساب اضافه می شود. پراکسید هیدروژن یک عامل اکسید کننده است که اغلب در فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی استفاده می شود. پراکسید هیدروژن می تواند اکثر ترکیبات آلی و معدنی را اکسید کند. با این حال، این ترکیب اکسید کننده قوی در طول تجزیه گرما و اکسیژن تولید می کند که احتمال انفجار را افزایش می دهد.

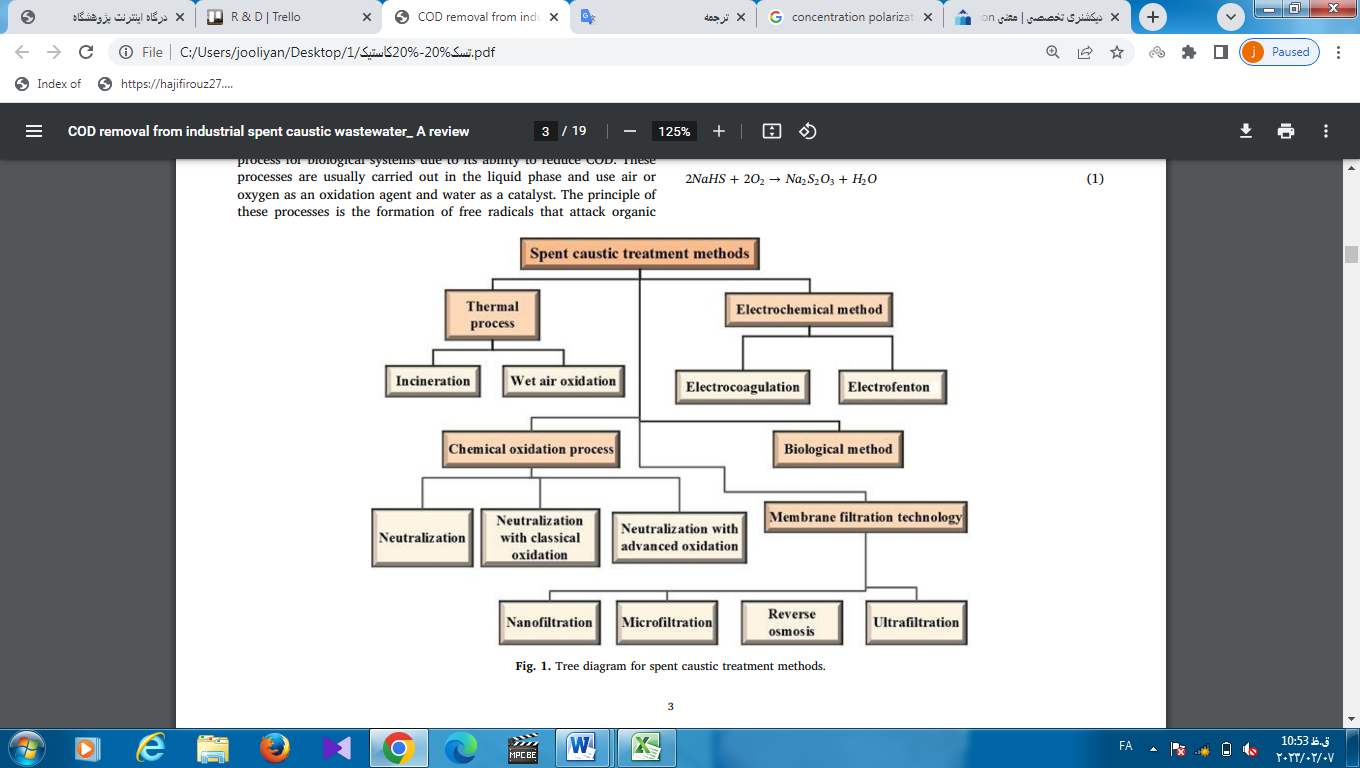
در مقایسه با روش‌های تصفیه فیزیکی و شیمیایی، که عمدتاً در فشار و دمای بالا انجام می‌شوند، تصفیه بیولوژیکی می‌تواند یک جایگزین عملی از نظر شرایط عملیاتی باشد. با این حال، فرآیند بیولوژیکی به دلیل خالص سازی جزئی کاستیک مصرف شده مناسب نیست. این نقص می تواند به دلیل سولفید باشد که بر انتقال اکسیژن در سیستم های بیولوژیکی تأثیر می گذارد [29،30]. یکی دیگر از فناوری‌های خالص‌سازی کاستیک، فناوری جداسازی غشایی است. مزیت این فناوری می تواند کیفیت بالای محصول آن باشد. فناوری فیلتراسیون غشایی شامل میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون (UF)، نانوفیلتراسیون (NF) و اسمز معکوس (RO) است.

علاوه بر این روش‌ها، الکترودیالیز یک فرآیند غشایی الکترومحوری است که در آن یون‌ها از طریق یک غشای نافذ یون تحت تأثیر میدان الکتریکی از یک محلول به محلول دیگر منتقل می‌شوند [31،32]. با این حال، دو پارامتر concentration polarization و low concentration range محلول های مورد استفاده در فرآیند الکترودیالیز به عنوان عوامل محدود کننده شناخته می شوند. یکی از راه‌های حل این مشکل پر کردن سلول الکترودیالیز با رزین‌های تبادل یونی است که در این صورت این فرآیند به عنوان الکترودیونیزاسیون شناخته می‌شود [33،34].

روش دیگر تصفیه فاضلاب کاستیک به روش الکتروشیمیایی است. انعقاد الکتریکی و الکتروفنتون زیر مجموعه روش های الکتروشیمیایی هستند. روش های الکتروشیمیایی در حذف جامدات معدنی محلول، جامدات معلق، روغن و گریس کارآمد هستند. علاوه بر این، آنها مقادیر نسبتاً کمی از لجن را در پایان تیمار بر جای می گذارند [35]. فرآیند انعقاد الکتریکی تولید مواد منعقد کننده از یک الکترود با اعمال جریان الکتریکی به آن است [36].

فناوری پیل سوختی میکروبی (MFC) یکی دیگر از روش های تصفیه فاضلاب صنعتی است. فرآیند این روش مانند روش های بیولوژیکی و الکتروشیمیایی است. MFC یک بیوراکتور است که انرژی زیست توده را به انرژی الکتریکی تبدیل می کند. این فناوری انرژی را از متابولیسم میکروارگانیسم ها در سیستم فاضلاب استخراج می کند. در این روش، میکروارگانیسم ها به عنوان کاتالیزورهای بیولوژیکی برای اکسیداسیون و کاهش واکنش ها عمل می کنند [37-39]. وجود ترکیبات آلی مختلف در فاضلاب، تصفیه بیولوژیکی را دشوار می کند. فاضلاب با محتوای بالای ترکیبات آلی به عنوان بستری برای فناوری MFC استفاده می شود [40،41]. اما در این روش، جداسازی مواد سمی از آن دسته از موادی که توسط میکروب ها تجزیه نمی شوند، ضروری است، فرآیندی که این روش را پرهزینه می کند [37].

در این تحقیق، روش‌هایی که توسط محققین قبلی برای تصفیه سولفید مورد بررسی قرار گرفته‌اند، مورد بررسی قرار می‌گیرند. هدف از این کار ارزیابی روش‌های مرسوم و جدید برای تصفیه کاستیک مصرف‌شده بود. هر کدام از این روش ها ویژگی ها، مزایا و معایب خاص خود را دارند. شکل 1 مقایسه ای بین روش های مختلف با خواص ویژه آنها برای ارزیابی کارایی حذف آنها در کاهش COD مواد کاستیک مصرف شده ارائه می دهد. تمام روش های فوق در شکل 1 خلاصه شده است.



شکل 1. نمودار درختی برای روش های تصفیه اسپنت کاستیک.

**2- روش های مختلف مورد استفاده برای تصفیه کاستیک صرف شده است:**

در این بخش، فرآیندهای مورد استفاده برای تصفیه کاستیک مصرف شده، پارامترها و عوامل موثر بر هر فرآیند بررسی شده و برخی از مطالعات موردی با استفاده از این روش ها گزارش شده است. در نهایت تمامی روش ها از نظر کارایی و هزینه های اقتصادی مقایسه می شوند.

**2-1- فرآیند حرارتی**

2-1-1- سوزاندن

یکی از قدیمی‌ترین روش‌های حذف مواد کاستیک، سوزاندن است که نتیجه یک فرآیند شیمیایی گرمازا است. در اصل، سوزاندن نوعی واکنش اکسیداسیون است که آلودگی با غلظت بالا را به مواد کم خطرتر برای محیط زیست تبدیل می کند. در این نوع فرآیند به دلیل سرعت بالای واکنش، دمای محیط در مدت زمان کمی افزایش یافته و گرمای زیادی تولید می کند. علاوه بر این، این روش از نظر اقتصادی و زیست محیطی به دلیل هزینه های انرژی بالا و رهاسازی مواد سمی از فرآیند سودمند نیست [26،42].

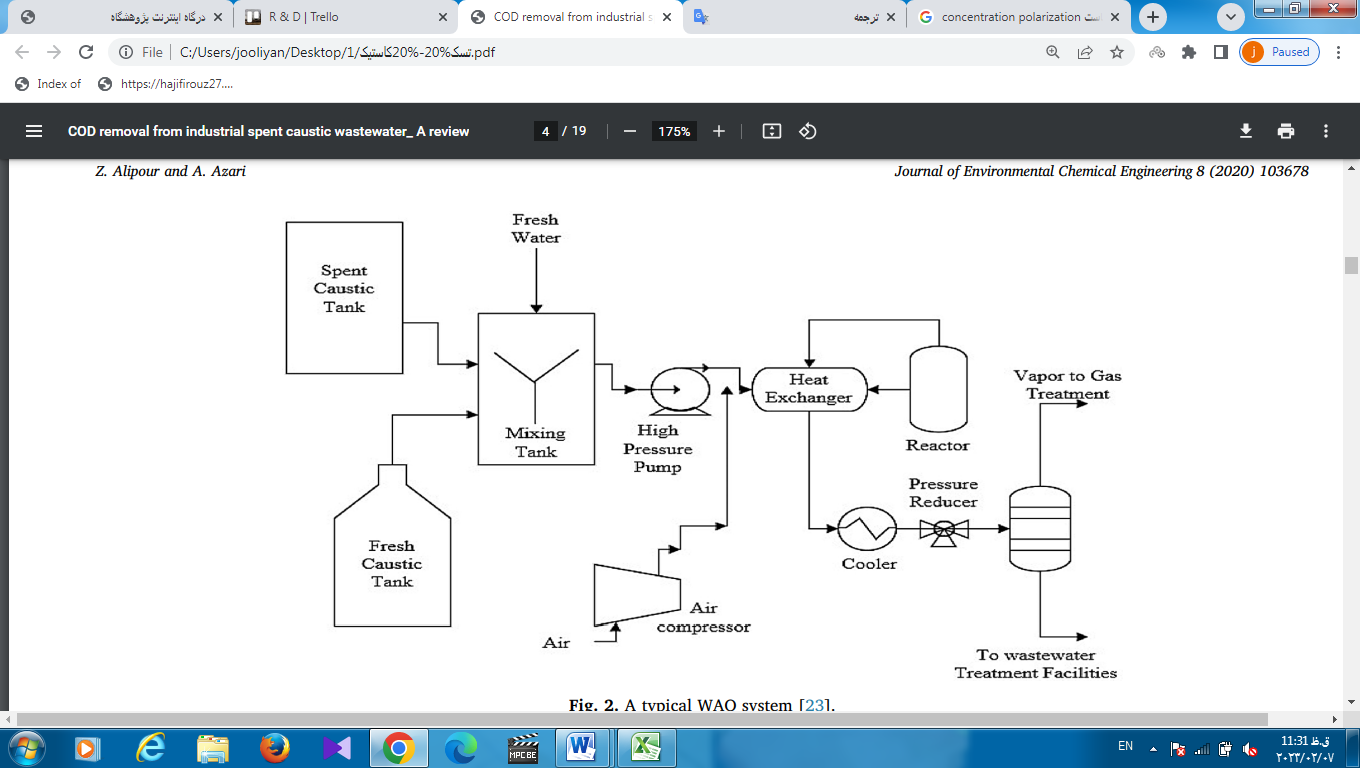
2-1-2- اکسیداسیون هوای مرطوب

فرآیندهای اکسیداسیون یکی از راه‌های کاهش غلظت ترکیبات آلی در پساب‌های شهری و صنعتی است. فرآیندهای اکسیداسیون با توجه به شرایط دمایی طبقه بندی می شوند. مهمترین این دسته ها شعله های گرمابی در دمای بالای 1000 درجه سانتیگراد، اکسیداسیون آب فوق بحرانی در دمای 550 درجه سانتیگراد و WAO در محدوده 100-374 درجه سانتیگراد هستند. WAO به دلیل توانایی آن در کاهش COD به عنوان یک فرآیند پیش تصفیه برای سیستم های بیولوژیکی شناخته میشود. این فرآیندها معمولاً در فاز مایع انجام می شود و از هوا یا اکسیژن به عنوان عامل اکسیداسیون و از آب به عنوان کاتالیزور استفاده می شود. اصل این فرآیندها تشکیل رادیکال های آزاد است که به ترکیبات آلی حمله کرده و رادیکال های آلی را تشکیل می دهند [43،44].

زیمرمن [45] برای اولین بار کشف کرد که WAO فاضلاب کارخانه کاغذ حاوی مقادیر زیادی سیلیس است که نمی توان آن را با روش های معمولی خالص کرد. این فرآیند برای اولین بار توسط زیمرمن در سال 1930 توسعه یافت، اما تا سال 1940 فقط در آزمایشگاه مورد استفاده قرار گرفت و در نهایت در سال 1950 تجاری شد. در دهه 1960، شرکت زیمپور چندین واحد WAO را برای تصفیه فاضلاب شهری ساخت [45-47].

اکسیداسیون در شرایط عملیاتی با دمای پایین برای ترکیبات سولفیدی مناسب است. در این شرایط عملیاتی، سولفید به تیوسولفات و سولفات تبدیل می‌شود که برای کاستیک‌های نوع سولفیدی مناسب هستند. این روش باید زمانی استفاده شود که دفع سولفات و تیوسولفات امکان پذیر باشد. شرایط عملیاتی متوسط برای کاستیک های نفتنی مناسب است که در آن سولفید به سولفات تبدیل می شود و مرکاپتان ها حذف می شوند. برای تصفیه مواد کاستیک کرسیلیک، باید از شرایط عملیاتی در دمای بالا استفاده کرد، جایی که سولفیدها و مرکاپتان ها به طور کامل اکسید شده و آلاینده های آلی مانند کرسیلیک اسید را از بین می برند [48-56].

یک واحد WAO، همانطور که در شکل 2 نشان داده شده است، عمدتاً از یک پمپ فشار بالا، یک کمپرسور هوا یا اکسیژن، یک مبدل حرارتی و یک راکتور تشکیل شده است. طراحی ساده یک راکتور معمولاً یک ستون حباب عمودی است [25].



شکل 2. یک سیستم معمولی WAO

همانطور که در شکل 2 نشان داده شده است، ماده کاستیک ابتدا با آب یا یک ماده کاستیک تازه رقیق شده و سپس توسط یک پمپ فشار بالا پمپاژ می شود. یک جریان گاز حاوی اکسیژن یا هوای کافی برای پاسخگویی به اکسیژن مورد نیاز شیمیایی به جریان کاستیک تزریق می شود و مخلوط هوا و مایع از قبل تا دمای مورد نیاز راکتور گرم می شود. راکتور زمان کافی برای اکسیداسیون به منظور کاهش COD فراهم می کند. واکنش های اکسیداسیون گرمازا هستند و دمای راکتور را افزایش می دهند که باعث می شود دمای خروجی راکتور بیشتر از دمای ورودی شود. این تغییرات دما باعث بازیابی گرما از پساب راکتور با پیش گرم کردن خوراک راکتور می شود. پساب راکتور معمولاً قبل از تخلیه نیاز به خنک شدن دارد. پس از خنک شدن، مرحله نهایی کاهش فشار جریان خروجی از راکتور و جداسازی بخار و مایع است [57]. سیال معمولاً برای تصفیه نهایی به واحد تصفیه بیولوژیکی منتقل می شود. واکنش هایی که معمولاً در طی تصفیه کاستیک توسط WAO استفاده می شود به شرح زیر است:

2NaHS + 2O2 → Na2S2O3 + H2O

NaHS + 3/2 O2 → NaHSO4

NaSR + O2 → NaHSO4 + CO2 + RCOOH

Cresylics + O2 → CO2 + RCOOH

Napthenics + O2 → CO2 + RCOOH

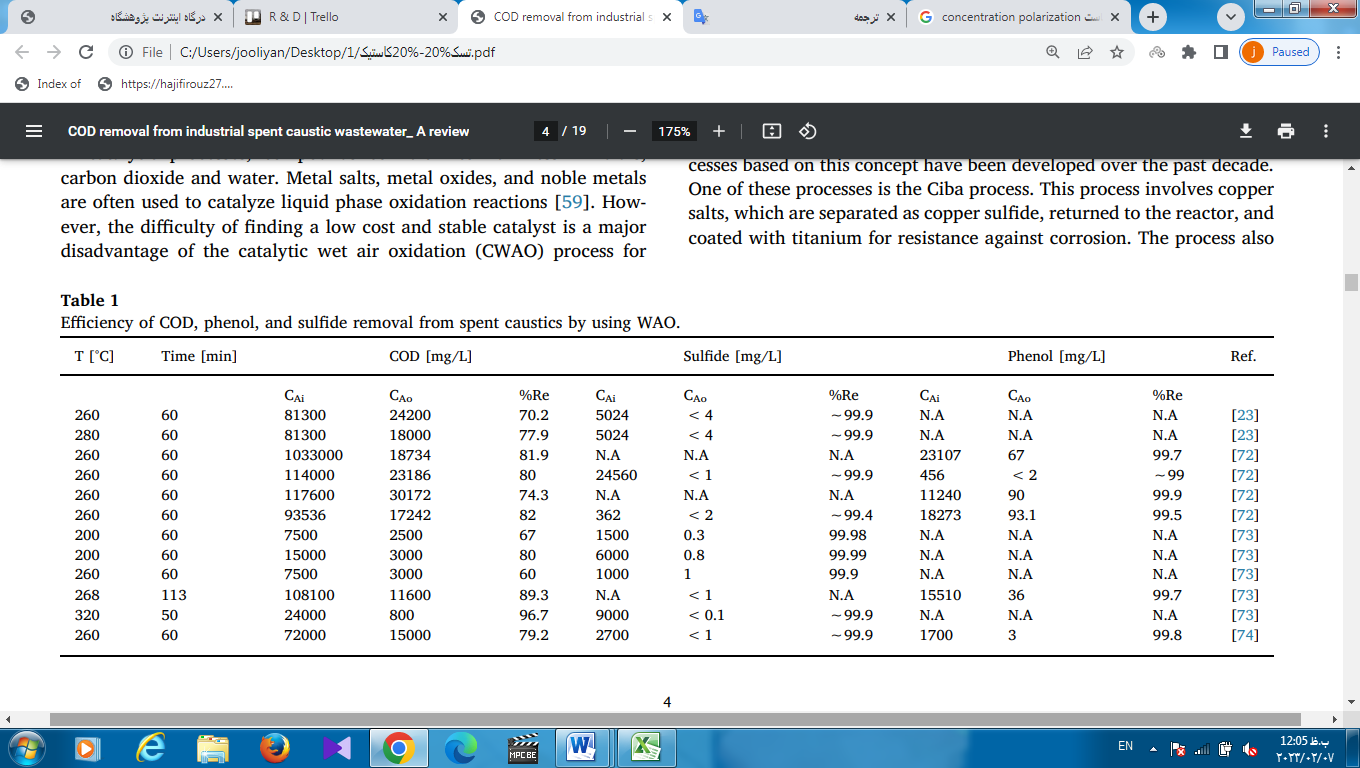
مارا و همکاران [58] تصفیه فاضلاب کاستیک را در سال 2000 بررسی کردند. آنها معتقد بودند ویژگی قابل توجه شیمی WAO، علاوه بر تشکیل محصولات اولیه (دی اکسید کربن و آب)، تشکیل مواد معدنی کربوکسیلیک و سایر اسیدهای زیستی جزئی اکسید شده است که عملکرد آنها بسیار بالاست و نیز بستگی به طراحی سیستم دارد. با استفاده از 0.2 متر مکعب از مواد اسپنت کاستیک و رقیق کردن آن با 0.4 متر مکعب آب در دمای 246 درجه سانتیگراد، حدود 80 درصد تجزیه COD را دریافت می کنند. همچنین تخریب فنل و سولفید کمتر از حد تشخیص است [58].

فرآیند WAO که برای اکسید کردن همه آلاینده‌ها به محصولات اصلی و حذف محصولات جانبی استفاده می‌شود، به دلیل شرایط عملیاتی بسیار گران است. فرآیند گران قیمت و شرایط عملیاتی خطرناک دلایل بسیار قوی برای بررسی استفاده از کاتالیزورها هستند. استفاده از کاتالیزور مناسب شرایط واکنش را بهبود می بخشد، ظرفیت اکسیداسیون را افزایش می دهد و واکنش های سریع تری را ایجاد می کند. همچنین در فرآیندهای کاتالیزوری، ترکیبات به مواد معدنی بی ضرر، دی اکسید کربن و آب تبدیل می شوند. نمک های فلزی، اکسیدهای فلزی و فلزات نجیب اغلب برای کاتالیز واکنش های اکسیداسیون فاز مایع استفاده می شوند [59]. با این حال، دشواری یافتن یک کاتالیزور کم‌هزینه و پایدار، یکی از معایب اصلی فرآیند اکسیداسیون هوای مرطوب کاتالیستی (CWAO) برای کاربردهای در مقیاس بزرگ است [60-62].

کاتالیزورهای ناهمگن در اصل بر اساس اکسیدهای فلزی و فلزات نجیب ایجاد می شوند. فلزات نجیب مانند Pt، Pd و Ru پایدارتر از کاتالیزورهای اکسید فلز هستند. فعالیت بالاتری هم دارند. اخیراً آنها بر اساس فلزات گرانبها تولید می شوند. کاتالیزورهای مبتنی بر فلزات گرانبها فعالیت اکسیداسیون بیشتری دارند و برای ترکیبات قوی مانند اسید استیک و آمونیاک بسیار مناسب هستند [59،63]. اولین ترکیبات کاتالیزوری مبتنی بر اکسیدهای منیزیم، روی، منگنز و کروم توسط DuPont در سال 1950 برای انجام فرآیند WAO در دمای 120-200 درجه سانتیگراد ارائه شد [64]. مهمترین عیب این کاتالیزورها غیر فعال بودن آن است. از جمله پارامترهایی که باعث غیرفعال شدن کاتالیزور می شود، ویژگی های فیزیکی فاز مایع مانند دما، فشار و pH است. علاوه بر این مسمومیت محل های کاتالیست فعال توسط رسوبات ترکیبات آلی و معدنی یکی دیگر از مشکلات کاتالیزورهای ناهمگن است. با این حال، یکی از ویژگی های مثبت این کاتالیزورها این است که نیازی به بازیابی ندارند [65].

از آنجایی که کاتالیزورهای ناهمگن اساساً بر پایه فلزات گرانبها هستند، کاتالیزورهای همگن جایگزین های بسیار مناسبی هستند. کاتالیزورهای فلزی بر پایه نمک های مس و آهن یکی از پرکاربردترین کاتالیزورها هستند. مهمترین مشکل کاتالیزورها بازیابی است که یک مرحله اضافی در فرآیند است. در بدترین حالت، یک کاتالیزور سمی تأثیر منفی بر هزینه های سرمایه گذاری دارد [66]. فرآیندهای مختلفی بر اساس این مفهوم در دهه گذشته توسعه یافته است. یکی از این فرآیندها فرآیند Ciba است. این فرآیند شامل نمک های مس است که به صورت سولفید مس جدا می شوند، به راکتور بازگردانده می شوند و برای مقاومت در برابر خوردگی با تیتانیوم پوشانده می شوند. این فرآیند همچنین شامل هوای فشرده به عنوان یک عامل اکسیداسیون می شود. Fe2+ و Fe3+ نیز به عنوان کاتالیزور استفاده می شوند [67]. فرآیند دیگر، فرآیند LOPROX است که برای جداسازی مواد آلی که به کندی در واحد بیولوژیکی طبیعی کاهش می یابند یا بر تخریب مواد دیگر تأثیر می گذارد، استفاده می شود. در این فرآیند، اکسیداسیون توسط اکسیژن در یک محیط اسیدی محدود تحت شرایط عملیاتی نسبتاً ملایم و با کاتالیزوری ساخته شده از یون‌های Fe2C و مواد تولیدکننده کینون رخ می‌دهد [68]

چن و همکاران [69] در سال 2011 تصفیه اسپنت کاستیک را با روش‌های WAO معمولی و کاتالیزوری بررسی کرد و کاهش 75 درصدی COD را برای روش معمولی و 95 درصدی را برای روش کاتالیزوری گزارش کرد. کاتالیزور مورد استفاده در مطالعه آنها Al2O3-CeOx MnOx بود. بارج و همکاران [70] خالص سازی مواد کاستیک مصرف شده را با استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون هوای مرطوب و فرآیندهای اکسیداسیون هوای مرطوب کاتالیزوری بررسی کردند. آنها از یک کاتالیزور ناهمگن FeSO4 استفاده کردند که ارزان و فراوان است. آنها تجزیه COD را در حدود 68٪ در 100 درجه سانتیگراد به مدت 1 ساعت به دست آوردند در حالی که با استفاده از یک کاتالیزور FeSO4 در شرایط کاری یکسان به تجزیه COD 94٪ دست یافتند [70]. در مطالعه دیگری، Barge و همکاران. [71] تصفیه کاستیک کرسیلیک را با استفاده از یک کاتالیزور روتنیم که توسط نانولوله های کربنی چند جداره (Ru/CNT) پشتیبانی می شود، بررسی کردند. فرآیند تصفیه در یک راکتور دوغاب به مدت 2 ساعت انجام شد. آنها به 61 درصد تجزیه COD در 175 درجه سانتیگراد رسیدند [71]. جدول 1 کارایی حذف و تأثیر پارامترهای مهم مانند دما را بر فرآیند WAO نشان می دهد.

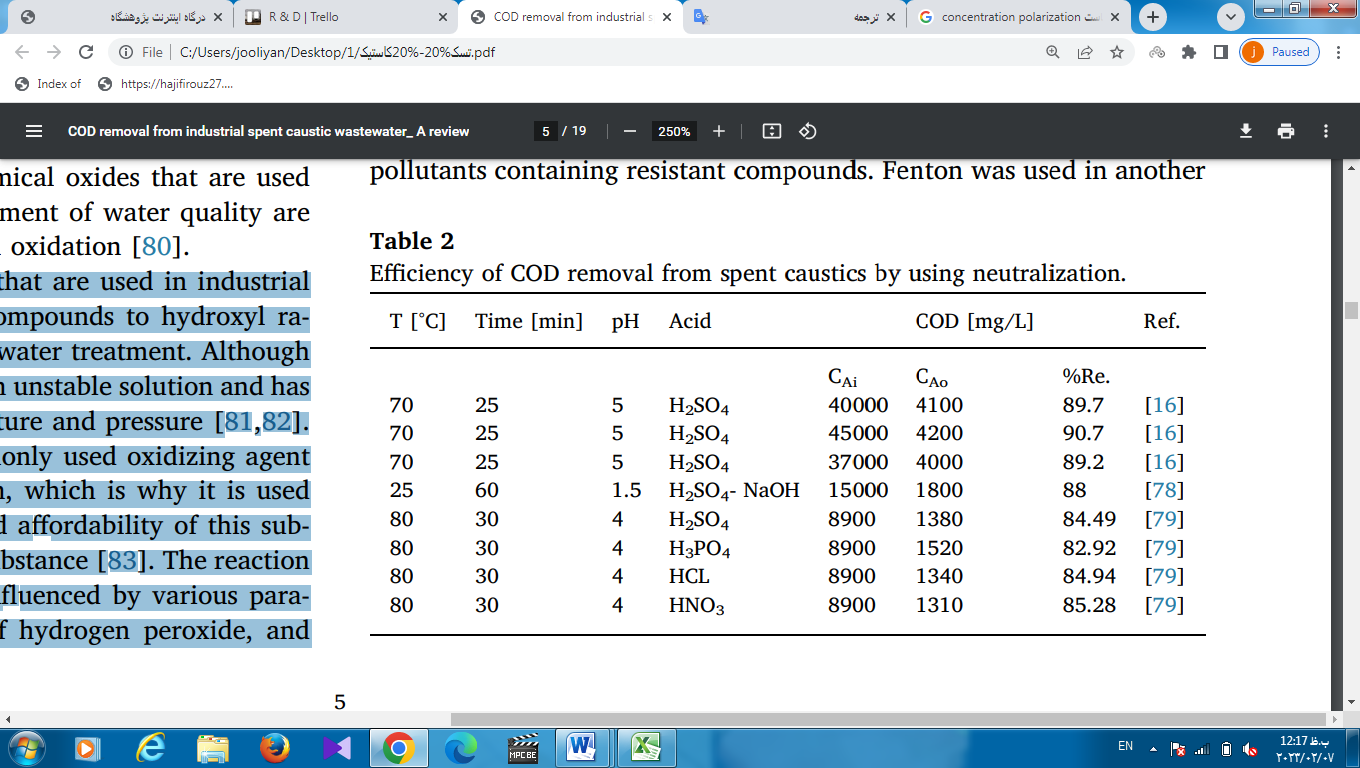


2-2- فرآیند اکسیداسیون شیمیایی

اکسیداسیون یکی از بهترین روش ها برای تصفیه فاضلاب های صنعتی و شهری است زیرا می تواند مولکول های مقاوم و سخت را به مولکول های ساده تجزیه کند. اساس فرآیند اکسیداسیون انتقال الکترون است. در طی واکنش، ترکیبات شیمیایی به صورت رادیکال‌هایی با ظرفیت‌های الکترونی مجزا تولید می‌شوند که بسیار ناپایدار و واکنش‌پذیر هستند. به همین دلیل، اکسیداسیون شیمیایی یکی از قابل استفاده ترین روش ها برای تصفیه فاضلاب است [75-77]. فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی به دو گروه تقسیم می شوند: فرآیندهای اکسیداسیون کلاسیک (COPs) و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs).

2-2-1- خنثی سازی

اسپنت کاستیک به دلیل خاصیت قلیایی بالا نیاز به خنثی سازی دارند که مستقیماً توسط اسید خنثی می شود. در نتیجه خنثی سازی، ترکیبات موجود در کاستیک مصرف شده به عناصر اساسی خود مانند سولفید هیدروژن، گوگرد، مرکاپتان ها، فنل و ترکیبات نفتنی تبدیل می شوند. یکی از مهمترین مسائل در طی این فرآیند جداسازی گازهای فرار است. بیشتر مولکول های آلی تحت تأثیر جداسازی قرار نمی گیرند، به همین دلیل است که جریان خروجی این فرآیند حاوی غلظت بالایی از COD است [8،26،60]. جدول 2 نتایج خنثی سازی کاستیک ها توسط اسیدهای مختلف را نشان می دهد.



2-2-2- خنثی سازی همراه با اکسیداسیون کلاسیک

روش های تصفیه شیمیایی کلاسیک شامل افزودن یک عامل اکسید کننده به آب حاوی آلودگی برای فرآیند اکسیداسیون است که در آن عامل اکسید کننده مستقیماً به محلول اضافه می شود. کلر، دی اکسید کلر، اکسیژن، پرسولفات، پرمنگنات، ازن و پراکسید هیدروژن از جمله اکسیدهای شیمیایی هستند که به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند. تصفیه فاضلاب و افزایش کیفیت آب از جمله کاربردهای اکسیداسیون شیمیایی کلاسیک است [80].

ازن یکی از قوی ترین اکسید کننده هایی است که در تصفیه فاضلاب صنعتی برای تبدیل ترکیبات آلی به رادیکال های هیدروکسیل استفاده می شود. همچنین در صنایع غذایی و تصفیه آب کاربرد دارد. اگرچه ازن اثر اکسید کنندگی بسیار بالایی دارد، اما محلولی ناپایدار است و در دما و فشار استاندارد حلالیت کمی در آب دارد [81،82]. پراکسید هیدروژن یکی دیگر از عوامل اکسید کننده تقریباً رایج است که پتانسیل بسیار بالایی برای اکسیداسیون دارد، به همین دلیل است که از آن به طور گسترده استفاده می شود. علاوه بر این، در دسترس بودن و مقرون به صرفه بودن این ماده از دیگر دلایل استفاده از این ماده است [83]. واکنش پراکسید هیدروژن با ماده کاستیک تحت تأثیر پارامترهای مختلفی مانند pH، غلظت اولیه پراکسید هیدروژن و زمان واکنش قرار می گیرد. این متغیرها تاثیر قابل توجهی بر محصولات و زمان واکنش دارند. افزودن پراکسید هیدروژن به فرآیند راندمان کاهش COD را افزایش می دهد، اما غلظت پراکسید هیدروژن نیز مهم است و باید کنترل شود. اگر مقدار پراکسید هیدروژن در سیستم خیلی زیاد باشد، پراکسید هیدروژن با رادیکال های هیدروکسیل واکنش داده و یک رادیکال ضعیف H2O تولید می کند. در نتیجه، پراکسید هیدروژن هدر می رود [84،85].

OH˙ + H2O2 → H2O + HO2˙

یکی از عواملی که در کاهش pH نقش دارد حذف سولفیدها است. سولفیدهای مؤثر بر pH به سه شکل HS، H2S و S2 هستند.

H2S ↔HS- + H+

HS- ↔ S2- + H+

در سطوح pH پایین، سولفیدها اساساً به صورت سولفید هیدروژن وجود دارند که با پراکسید هیدروژن واکنش داده و گوگرد عنصری را تشکیل می‌دهند. در شرایط pH بالا، سولفید عمدتاً به صورت HS وجود دارد. بنابراین، پراکسید هیدروژن بهتر است در سطوح پایین pH استفاده شود. در سطح pH بالا، در مقایسه با سطوح پایین، چهار برابر پراکسید هیدروژن برای تبدیل یون S2 به سولفات مورد نیاز است [86].

H2S + H2O2 → S˚ +2H2O

H+ + HS- + H2O2 → S˚ +2H2O

HS- + 4H2O2 → SO4 2- + 4H2O + H+

S2- + 4H2O2 → SO4 2- + 4H2O

H2O2 + OH- ↔ HO2- + H2O

بنابراین، برای استفاده از سطوح پایین پراکسید هیدروژن، کاستیک مصرف شده باید در محدوده اسیدی باشد که سولفیدها عمدتاً به سولفید هیدروژن تبدیل می شوند. به همین دلیل، فرآیندهای اکسیداسیون کلاسیک و پیشرفته با فرآیند خنثی سازی اسید همراه است.

2-2-3- خنثی سازی همراه با اکسیداسیون پیشرفته

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته انتخاب خوبی برای تصفیه فاضلاب شهری و صنعتی است. اساس این روش تولید رادیکال های هیدروکسیل فعال است که می تواند توسط اکسیدان هایی مانند اشعه ماوراء بنفش، پراکسید هیدروژن، ازن و کاتالیزورهایی مانند دی اکسید تیتانیوم و یون های فلزی تولید شود. AOP ها قادرند به طور کامل آلاینده ها را اکسید کرده و به آب، دی اکسید کربن و محصولات معدنی تبدیل کنند. با این حال، این فرآیند پرهزینه است [87،88]. انتخاب هر سیستم AOP به عواملی مانند کیفیت خوراک، هدف تصفیه، غلظت آلاینده، ملاحظات سایت و هزینه بستگی دارد. به عنوان مثال، آلاینده های با قلیایی بالا دارای ترکیبات کربنات و بی کربنات هستند که بر تولید رادیکال های هیدروکسیل تأثیر می گذارد [89،90].

2-2-3-1- معرف فنتون

یکی از قابل استفاده ترین سیستم های اکسیداسیون پیشرفته سیستم های اکسیدان با کاتالیزور است که معمولاً از پراکسید هیدروژن به عنوان اکسیدان استفاده می کند. وظیفه کاتالیزور افزایش سرعت واکنش به منظور تولید رادیکال های هیدروکسیل بیشتر است زیرا پراکسید هیدروژن به تنهایی برای غلظت آلاینده های حاوی ترکیبات مقاوم مناسب نیست. فنتون در مطالعه دیگری استفاده شد که شامل پراکسید هیدروژن به عنوان اکسیدان و یون های آهن به عنوان کاتالیزور بود. این ترکیب به عنوان معرف فنتون، واکنش فنتون و همچنین شیمی فنتون شناخته می شود [91-94].

معرف فنتون دارای خصوصیات مثبت و منفی است که مهمترین آنها راندمان بالا و توانایی در تخریب طیف وسیعی از آلاینده ها می باشد. علاوه بر بازیابی آهن و نگهداری آسان پراکسید هیدروژن، کاتالیزور ارزان قیمت از دیگر مزایای این معرف است. مهمترین نقص این ترکیب دشواری در کنترل سطح pH و طبیعت گرمازایی آن است [95-97].

در واقع واکنش پراکسید هیدروژن با کاتالیزور باعث تولید رادیکال های هیدروکسیل می شود و این واکنش آغازگر برخی از واکنش های زنجیره ای است. Fe3+ باعث تولید یک واسطه می شود که در حین تجزیه این واسطه، رادیکال ضعیف HO2 تولید می کند.

2Fe 2+ + H2O2 + 2H+ → 2Fe 3+ + 2H2O

همانطور که واکنش ها نشان می دهد، هیدروژن برای تشکیل رادیکال های هیدروکسیل مورد نیاز است. بنابراین شرایط اسیدی نیاز به تولید حداکثر رادیکال دارد. به همین دلیل، بیشترین درصد حذف COD در سطوح pH پایین به دست می آید.

نسبت پراکسید هیدروژن به سولفات آهن یکی از مهمترین پارامترهای معرف فنتون است که می تواند درجه اکسیداسیون را تعیین کند. علاوه بر این، پارامترهایی مانند pH، دما، غلظت نمک آلی و زمان واکنش تاثیر دارند. همانطور که در بالا توضیح داده شد، شرایط اسیدی برای تولید هیدروکسیل رادیکال بیشتر بسیار مورد نیاز است. بنابراین، کنترل pH بسیار ضروری است. واکنش فنتون یک واکنش گرمازا است که باعث افزایش دما می شود، که تأثیر قابل توجهی دارد زیرا هیدروژن می تواند با افزایش بیش از حد دما تجزیه شود [98-101].

مطالعات متعددی در مورد استفاده از روش فنتون برای تصفیه فاضلاب مصرف شده انجام شده است.

شو و همکاران [16] در سال 2001، تصفیه ضایعات کاستیک از واحد کراکینگ نفتا را با خنثی سازی و یک روش اکسیداسیون پیشرفته با معرف فنتون بررسی کرد. در فرآیند خنثی سازی، بیش از 90 درصد H2S در pH= 5 و در دمای 70 درجه سانتی گراد به گاز تبدیل شد. درصد حذف کل COD کاستیک مصرف شده بیش از 99.5 درصد بود [16]. هواری و همکاران [78] در سال 2014 اسپنت کاستیک های تولید شده از یک واحد اتیلن را بررسی کرد. از پراکسید هیدروژن به عنوان عامل اکسید کننده و سولفات آهن به عنوان کاتالیزور استفاده شد. یک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با تزریق سولفات آهن (6.6 میلی‌مولار بر لیتر) و سپس پراکسید هیدروژن (20 میلی‌مولار بر لیتر) به راکتور انجام شد و زمان واکنش روی 60 دقیقه تنظیم شد. در طول فرآیند خنثی سازی، بالاترین مقادیر حذف سولفید و COD در pH = 1.5 به ترتیب 99% و 88% بود. در فرآیند اکسیداسیون کلاسیک با استفاده از پراکسید هیدروژن، درصد حذف COD در pH = 2.5 برابر89 درصد بود. برای فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از معرف فنتون، درصد حذف COD در همان pH برابر با 96.4 بود [78].

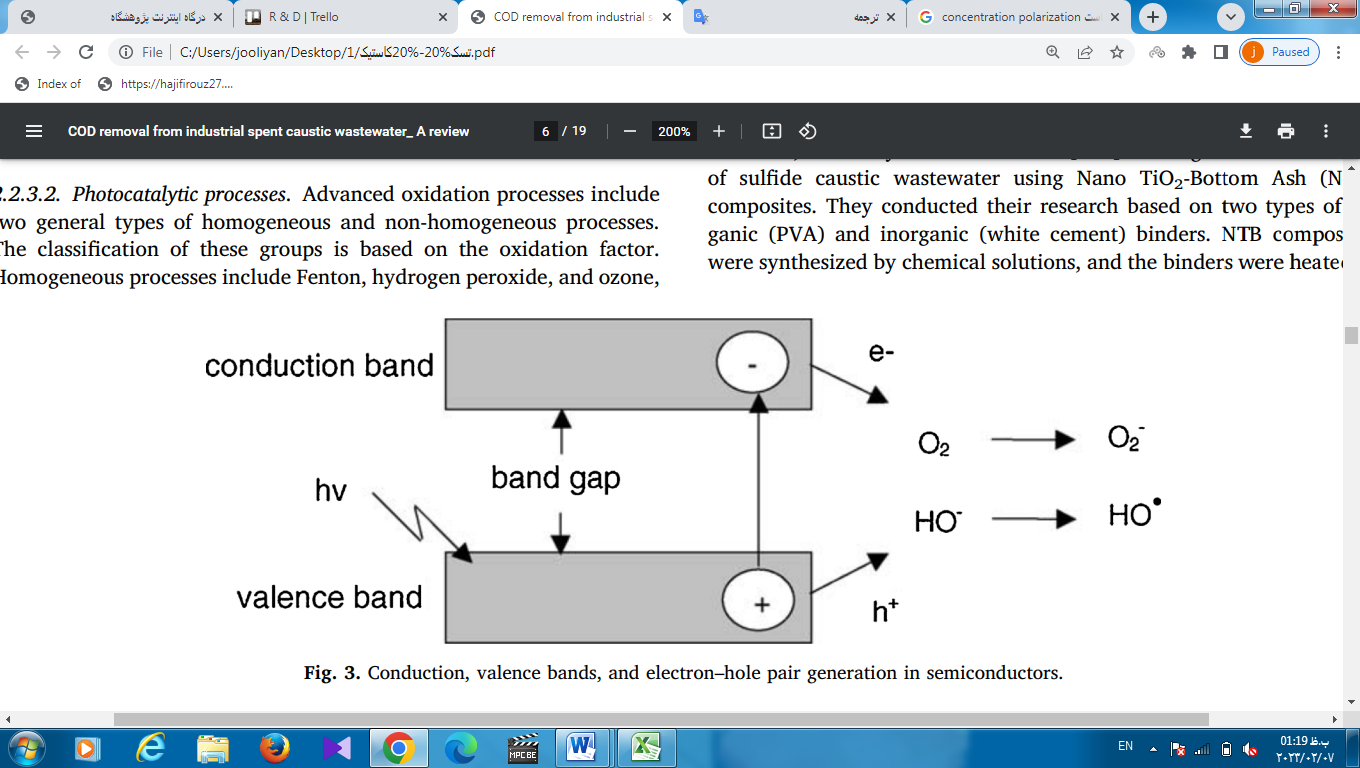
2-2-3-2- فرآیندهای فوتوکاتالیستی

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل دو نوع کلی فرآیندهای همگن و غیر همگن است. طبقه بندی این گروه ها بر اساس فاکتور اکسیداسیون است. فرآیندهای همگن شامل فنتون، پراکسید هیدروژن و ازن هستند، در حالی که فرآیندهای ناهمگن شامل نیمه هادی ها هستند. یکی از مهمترین فرآیندهای ناهمگن اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند فوتوکاتالیستی است که در آن از یک نیمه هادی در حضور نور استفاده می شود [102-105].

برای اولین بار در سال 1910، اصطلاح "فتوکاتالیز" برای توضیح اثرات تابش الکترومغناطیسی در فاز مایع استفاده شد. این کار توجه را به مواد عکاسی مانند دی اکسید تیتانیوم، اکسید روی، اکسید قلع و سولفید کادمیوم جلب کرد. فرآیندهای فوتوکاتالیستی به دلیل قابلیت کانی سازی بالا، ارزان بودن و شرایط عملیاتی کم مورد توجه قرار گرفته اند [106]. اصل اصلی این فرآیند تولید رادیکال های بسیار واکنش پذیر با تابش نور فرابنفش و واکنش آنها با ترکیبات روی سطح کاتالیزور است [107-109].

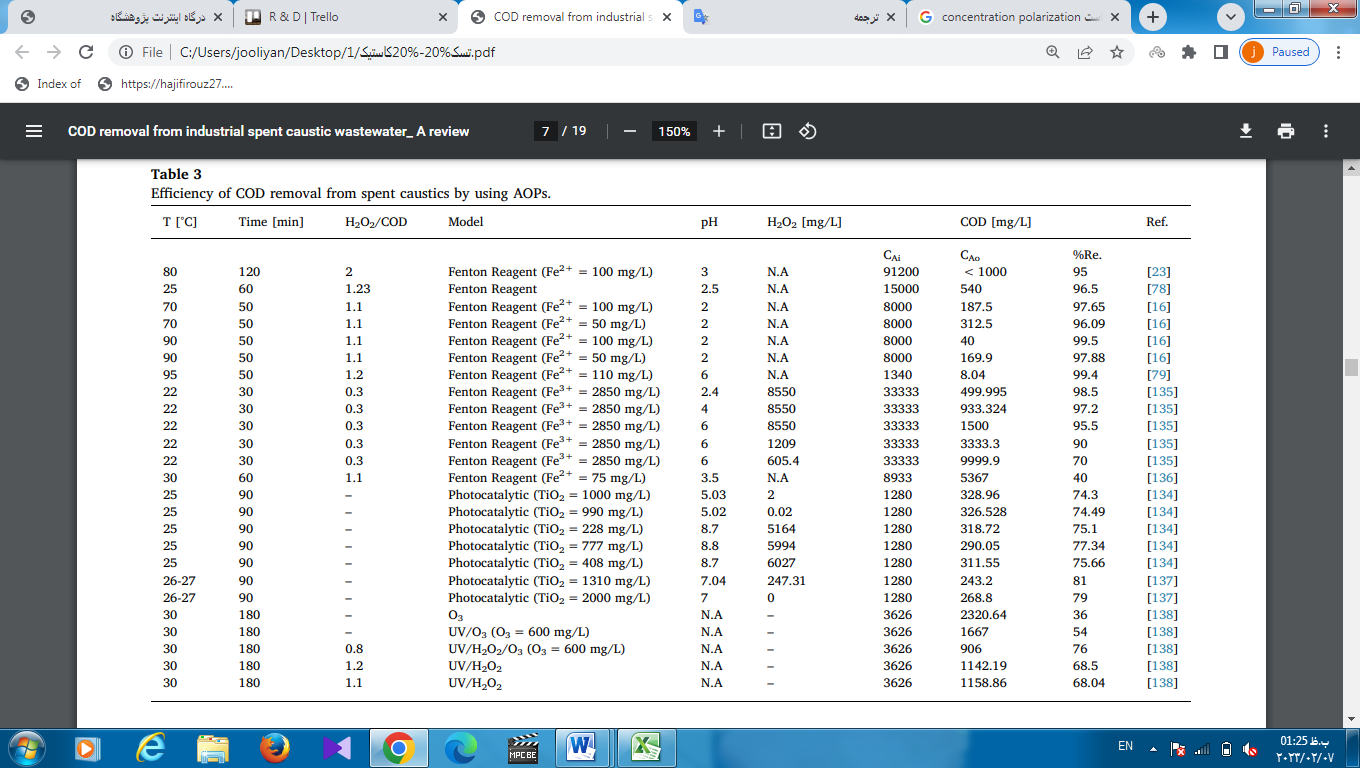
رایج‌ترین نمونه‌های کاتالیزور مورد استفاده برای فاضلاب کاستیک شامل دی اکسید تیتانیوم (TiO2)، اکسید روی (ZnO) و Fe2O3 است [110,111]. دی اکسید تیتانیوم به دلیل هزینه کم، در دسترس بودن، پایداری شیمیایی، غیرسمی بودن، مصرف کم انرژی، واکنش پذیری بالا و عدم تشکیل محصولات جانبی، یک کاتالیزور ایده آل است [87,112,113]. TiO2 اولین بار در سال 1977 مورد توجه قرار گرفت، زمانی که فرانک و بارد [114] از این ماده برای تجزیه سیانید در آب استفاده کردند. بعدها این ماده در حالت های مختلف مورد استفاده قرار گرفت. به عنوان مثال از پودر TiO2 برای تصفیه آب استخرهای کم عمق با استفاده از نور خورشید استفاده می شد، اما یکی از مشکلات عمده این فرآیند جداسازی TiO2 از آب بود. یکی از راه‌حل‌ها، در میان راه‌حل‌های دیگر، برای این مشکل، استفاده از لایه‌های نازک TiO2 است که توسط متیوز [114-119] گزارش شده است. اکسید روی به دلیل خواص نوری و الکتریکی منحصر به فرد و قابلیت فوتوکاتالیستی در هنگام قرار گرفتن در معرض نور، به طور گسترده در این زمینه استفاده می شود. اما یکی از مهم ترین ایرادات این کاتالیزور، پایداری نوری آن در محلول های آبی به دلیل خوردگی ناشی از اشعه فرابنفش است که باعث کاهش فعالیت کاتالیستی اکسید روی می شود. به منظور بهبود کارایی کاتالیزورها، می توان آنها را با فلزاتی مانند تیتانیوم، منگنز، نقره و سیلیس ترکیب کرد، اما چنین ترکیبی هزینه های اضافی را به همراه دارد [120-122]. علاوه بر این، آهن دوپ شده بر روی دی اکسید تیتانیوم یا آهن دوپ شده روی اکسید روی روش دیگری برای افزایش کارایی کاتالیزورها است [123]. علاوه بر این، استفاده از یک تکیه گاه یا ترکیب فوتوکاتالیز با سایر فرآیندها، عملیات سطح را بهبود می بخشد. استفاده از ساپورت باعث کاهش پوسیدگی، پایداری شیمیایی و استفاده مجدد از کاتالیزور می شود. نمونه‌هایی از تکیه‌گاه‌ها عبارتند از نانو سیمانی TiO2-SiO2، نانوذرات مغناطیسی، نانوساختارهای مرتبط با آهن، و اکسید گرافن [107,108,124-126]. فرآیند جذب یکی از آن فرآیندهایی است که با فوتوکاتالیز ترکیب می شود. انتخاب جاذب یکی از مهمترین مشکلات در این روش است. فاضلاب کاستیک دارای غلظت بالایی از سولفید و COD است که نیاز به جاذب های قوی مانند کربن فعال دارد که می تواند هزینه ها را افزایش دهد و بنابراین تصفیه مطلوبی نیست. خاکستر کف زغال سنگ جایگزین خوبی برای کربن فعال است. این توسط نیروگاه های حرارتی زغال سنگ در دمای بالای 800 درجه سانتیگراد تولید می شود و بنابراین از نظر حرارتی پایدار است. کیم و همکاران [113] تصفیه فاضلاب کاستیک سولفیدی را با استفاده از کامپوزیت های (Nano TiO2-Bottom Ash (NTB بررسی کرد. آنها تحقیقات خود را بر اساس دو نوع چسب آلی (PVA) و غیر آلی (سیمان سفید) انجام دادند. کامپوزیت های NTB توسط محلول های شیمیایی سنتز شدند و بایندرها به مدت 1.5 ساعت تا دمای 150 درجه سانتی گراد حرارت داده شدند، سپس با ذرات خاکستر مخلوط شدند و سپس به قالب های NTB منتقل شدند. آنها دریافتند که اگرچه کامپوزیت NTB با بایندر معدنی منافذ بیشتری را در سطح نسبت به بایندر آلی ایجاد می کند، کارایی درمان کامپوزیت NTB ساخته شده با بایندر آلی بالاتر است. TOC فاضلاب کاستیک از 1200 میلی گرم در لیتر به 350 میلی گرم در لیتر با استفاده از کامپوزیت NTB با یک اتصال دهنده آلی کاهش یافت، در حالی که استفاده از یک اتصال دهنده معدنی باعث شد TOC به 750 میلی گرم در لیتر برسد [113]. دو مسیر اصلی برای فرآیند فوتوکاتالیستی وجود دارد. اولین و مهمترین راه استفاده از گروه های هیدروکسیل یا آب در سطح TiO2 است و مسیر دوم اکسیداسیون مستقیم حفره است [127].

برهمکنش بین TiO2 و تابش فرابنفش یک الکترون و یک سوراخ در سطح TiO2 ایجاد می کند. همانطور که در شکل 3 نشان داده شده است، حفره با آب یا هیدروکسیل واکنش می دهد و رادیکال های هیدروکسیل تولید می کند که می توانند مواد آلی را تجزیه کنند. الکترون تولید شده نیز با اکسیژن واکنش می دهد و آنیون رادیکال سوپراکسید و هیدروپراکسید تولید می کند که به پراکسید هیدروژن و آب کاهش می یابد [128-130].



در سیستم‌های فوتوکاتالیستی، پارامترهای متعددی مانند دما، pH، محتوای کاتالیزور، اکسیژن محلول (DO) و شدت نور بر کارایی فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی تأثیر می‌گذارند [131]. مساعدترین شرایط برای افزایش راندمان سیستم، شرایط اسیدی است. در چنین شرایطی به دلیل وجود هیدروژن، کاتالیزور به شکل TiOH2+ است که منجر به افزایش رادیکال های هیدروکسیل می شود. ابتدا pH محلول با اسید تنظیم می شود و سپس محلول به راکتور فوتوکاتالیست تزریق می شود. همزن روشن می شود و مقدار مشخصی پودر فوتوکاتالیست TiO2 به راکتور اضافه می شود. به منظور دستیابی به حداکثر جذب ذرات فوتوکاتالیست، محلول قبل از روشن کردن لامپ UV هم زده می شود [132,133].

احمدپور و همکاران [134] فرآیند فوتوکاتالیستی را برای درمان اسپنت کاستیک بررسی کرد. ابتدا pH محلول با اسید تنظیم شد و سپس محلول به راکتور فوتوکاتالیستی تزریق شد. سپس همزن روشن شد و مقدار مشخصی پودر فوتوکاتالیست TiO2 به راکتور اضافه شد. به منظور دستیابی به حداکثر جذب ذرات فوتوکاتالیست، محلول قبل از روشن کردن لامپ UV هم زده شد. نتایج نشان داد که حداکثر حذف COD با استفاده از فوتوکاتالیستTiO2 برابر با 77.3 درصد بود [134]. نتایج تحقیقات انجام شده در مورد تصفیه کاستیک با AOP های مختلف در جدول 3 نشان داده شده است.



2-3- فرآیندهای الکتروشیمیایی

همه واکنش های شیمیایی اساساً ماهیت الکتریکی دارند زیرا الکترون ها در همه انواع پیوندهای شیمیایی نقش دارند. با این وجود، فرآیندهای الکتروشیمیایی بیش از هر فرآیند دیگری پدیده اکسید کننده-کاهنده هستند. در واکنش های الکتروشیمیایی، واکنش دهنده در آند تولید می شود و هیدروژن در کاتد با اعمال جریان الکتریکی تولید می شود. این فرآیندها کارایی و کاربرد بیشتری دارند زیرا کنترل آنها آسان تر است. از جمله کاربردهای فرآیندهای الکتروشیمیایی، تصفیه آلاینده های مختلف مانند فاضلاب صنعتی، کارخانه کاغذ و خمیر کاغذ و فاضلاب نساجی است [139-142]. انواع مختلفی از فرآیندهای الکتروشیمیایی مانند الکتروفنتون، انعقاد الکتریکی، الکترواکسیداسیون و الکتروفلوتاسیون وجود دارد. هر یک از این فرآیندها می تواند به طور جداگانه در تصفیه فاضلاب استفاده شود. با این حال، در برخی شرایط، چندین روش برای اطمینان و بهبود راندمان تصفیه ترکیب می‌شوند. به عنوان مثال، برای تصفیه مواد سیلیسی و جامدات معلق، ترکیبی از سیستم های انعقاد الکتریکی و غشایی استفاده می شود. یکی از مهمترین کاربردهای فرآیندهای الکتروشیمیایی حذف مواد معلق مانند روغن و گریس است. مهمترین دلیل توجه به فرآیندهای الکتروشیمیایی تولید مقادیر نسبتاً کم لجن است [35,143,144].

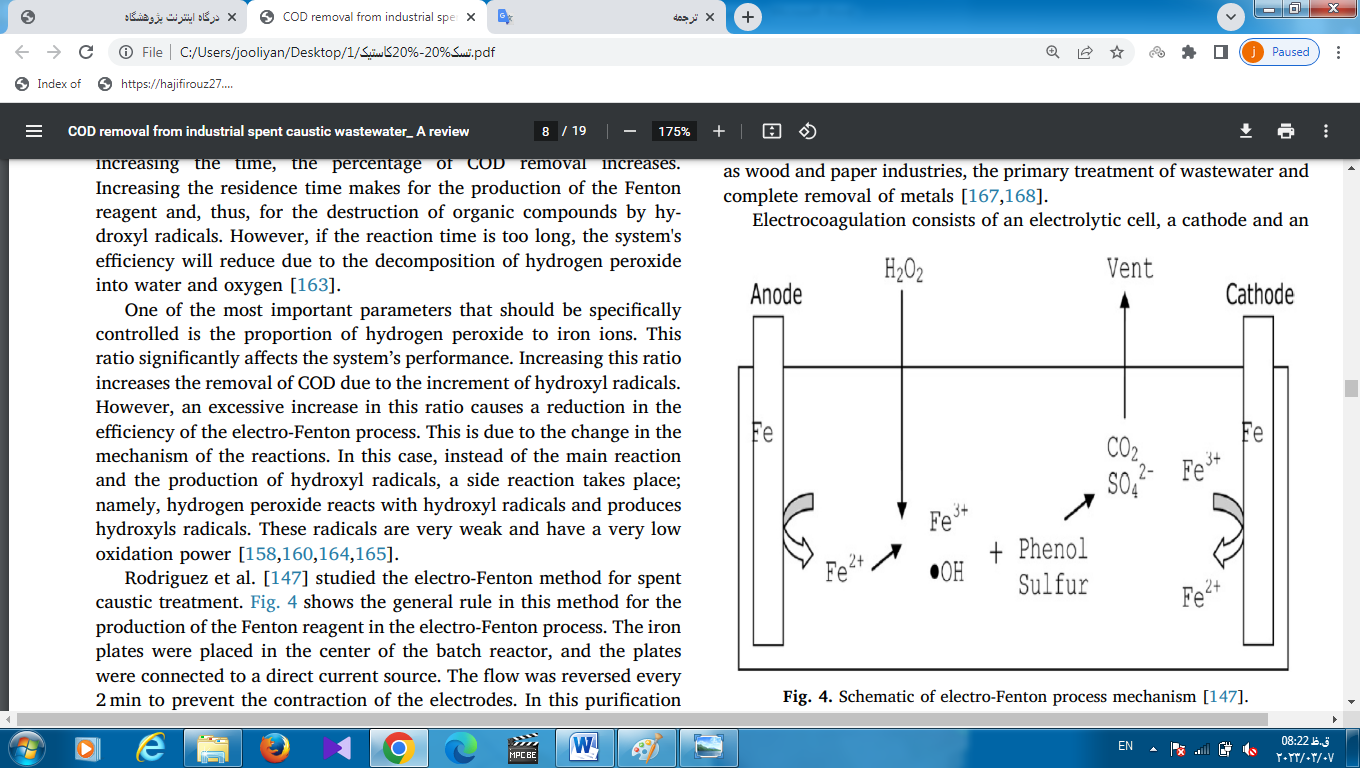
2-3-1- فرآیندهای الکتروفنتون

روش الکتروفنتون یک روش اکسیداسیون غیرمستقیم با قدرت اکسیداسیون بالا است. در این فرآیند از پراکسید هیدروژن با ترکیبات آهن به عنوان کاتالیزور استفاده می شود. در نتیجه، ترکیب پراکسید هیدروژن با ترکیبات آهن، معرف فنتون را تولید می کند. این معرف به دلیل تولید رادیکال های بسیار واکنش پذیر [16,145-148] ارزش گذاری شده است. تولید فنتون به شکل الکتروشیمیایی یکی از راه‌های کارآمدتر این فرآیند است. به این معنا، استفاده از الکترودها و جریان های الکتریکی برای تولید یون های آهن را فرآیند الکتروفنتون می نامند [149,150]. فرآیند الکترو فنتون برای خالص سازی انواع مختلفی از ترکیبات مانند فنل ها و تولوئن ها استفاده می شود. علاوه بر این، از این فرآیند برای درمان محلول های کاستیک استفاده شد. این محلول‌ها عمدتاً در سلول‌های نوع لابیرنتی تصفیه می‌شوند [151-153]. رادیکال های هیدروکسیل بر اساس واکنش های زیر تولید شدند:

Fe → Fe2+ + 2e-

H2O2 + Fe2+ → OH˚ + OH- + Fe3+

مهمترین بخش در فرآیند الکتروفنتون، تولید معرف فنتون است. بهترین راه برای تولید معرف فنتون استفاده از الکترودها برای تولید آهن و افزودن دستی پراکسید هیدروژن به سیستم است که در شکل 4 نشان داده شده است.



در این فرآیندها از جریان الکتریکی به عنوان منبع انرژی استفاده می شود که به عنوان یک منبع انرژی پاک در نظر گرفته می شود و باعث آلودگی ثانویه نمی شود. علاوه بر این، تولید آهن از الکترودها در این فرآیندها بسیار سریع است و واکنش بین آهن و پراکسید هیدروژن بسیار سریع اتفاق می افتد، به همین دلیل است که هیچ تجمعی از پراکسید هیدروژن در سیستم وجود ندارد [145,154,155].

پارامترهای مختلف بر فرآیندهای الکترو فنتون تأثیر می گذارد. یکی از این پارامترها جریان الکتریکی است که به عنوان منبع انرژی استفاده می شود و باعث تولید یون های فلزی در سلول الکتروشیمیایی می شود. تولید یون های آهن بسیار مهم است زیرا نقش کاتالیزوری دارند و وظیفه اصلی آنها واکنش با پراکسید هیدروژن و آزاد کردن رادیکال های هیدروکسیل است. در نتیجه، مقدار جریان الکتریکی تأثیر بسزایی در راندمان فرآیند دارد. به عبارت دیگر با افزایش جریان الکتریکی، میزان یون آهن تولید شده از الکترودها افزایش می یابد و در نتیجه میزان رادیکال های هیدروکسیل افزایش می یابد و در نهایت میزان حذف COD افزایش می یابد. با این حال، مقدار جریان الکتریکی و در نتیجه تولید یون آهن باید در حد معینی نگه داشته شود. افزایش بیش از حد جریان الکتریکی و در نتیجه تولید بیش از حد یون های آهن باعث کاهش راندمان سیستم می شود. این به دلیل واکنش های رقابتی الکترودها در سلول الکترولیت است [156,157].

pH یکی دیگر از پارامترهای موثر بر فرآیند است. pH روی گونه های آهن ایجاد شده تأثیر می گذارد. فرآیند الکتروفنتون معمولاً در محلول های اسیدی اتفاق می افتد زیرا به هیدروژن نیاز دارد. در حالت اسیدی، بازسازی یکی از مهم ترین عواملی است که فرآیند الکتروفنتون را محدود می کند pH بر تجزیه پراکسید هیدروژن تأثیر می گذارد [158]. علاوه بر این، واکنش‌های فنتون معمولاً در سطوح pH پایین رخ می‌دهند، زیرا شرایط اسیدی برای تولید پراکسید هیدروژن به دلیل تبدیل اکسیژن محلول به پراکسید هیدروژن، که پروتون‌های محلول‌های اسیدی را جذب می‌کند، مطلوب است [159]. در شرایط pH بسیار پایین، پراکسید هیدروژن با توجه به تشکیل یون‌های اکسونیوم پایدار می‌ماند و سرعت بازیابی Fe2+ کندتر از Fe3+ است [160]. از سوی دیگر، پراکسید هیدروژن نمی تواند با Fe2+ به هیدروکسیل رادیکال تجزیه شود، زمانی که pH بسیار پایین است. در این حالت، پراکسید هیدروژن با جذب یک پروتون به H3O2+ تبدیل می‌شود و بنابراین، کارایی الکتروفنتون را کاهش می‌دهد [161-163].

زمان واکنش نیز یکی از موثرترین پارامترها است. با افزایش زمان، درصد حذف COD افزایش می یابد. افزایش زمان ماندگاری باعث تولید معرف فنتون و در نتیجه تخریب ترکیبات آلی توسط رادیکال های هیدروکسیل می شود. با این حال، اگر زمان واکنش بیش از حد طولانی باشد، بازده سیستم به دلیل تجزیه پراکسید هیدروژن به آب و اکسیژن کاهش می یابد [163].

یکی از مهم ترین پارامترهایی که باید به طور خاص کنترل شود، نسبت پراکسید هیدروژن به یون های آهن است. این نسبت به طور قابل توجهی بر عملکرد سیستم تأثیر می گذارد. افزایش این نسبت باعث افزایش حذف COD به دلیل افزایش رادیکال های هیدروکسیل می شود. اما افزایش بیش از حد این نسبت باعث کاهش راندمان فرآیند الکتروفنتون می شود. این به دلیل تغییر مکانیسم واکنش ها است. در این حالت به جای واکنش اصلی و تولید رادیکال های هیدروکسیل، واکنش جانبی صورت می گیرد. یعنی پراکسید هیدروژن با رادیکال های هیدروکسیل واکنش داده و رادیکال های هیدروکسیل تولید می کند. این رادیکال ها بسیار ضعیف هستند و قدرت اکسیداسیون بسیار کمی دارند [158,160,164,165].

رودریگز و همکاران [147] روش الکتروفنتون را برای درمان سوزانده شده مورد مطالعه قرار دادند. شکل 4 قانون کلی در این روش را برای تولید معرف فنتون در فرآیند الکتروفنتون نشان می دهد. صفحات آهنی در مرکز راکتور دسته ای قرار گرفتند و صفحات به یک منبع جریان مستقیم متصل شدند. برای جلوگیری از انقباض الکترودها، جریان هر 2 دقیقه معکوس شد. در این روش تصفیه، 95 درصد COD را در pH 4 و 40 درجه سانتی گراد حذف کردند [147].

نونز و همکاران [148] یک سلول الکتروشیمیایی را طراحی و آزمایش کرد که قادر به تولید Fe2O با حل کردن آهن آندی در فاضلاب در شرایط پیچیده در دمای اتاق بود. در سلول، هوا بین دو الکترود سیلندر مرکزی جریان داشت و مخلوطی متلاطم تولید می کرد. سپس پراکسید هیدروژن به طور همزمان به محلول فاضلاب اضافه شد. همانطور که در شکل 5 نشان داده شده است، از دو سیلندر مرکزی به عنوان یک راکتور شیمیایی استفاده شده است که به عنوان آند قربانی عمل می کند. همانطور که در بالا ذکر شد، خنثی کردن یک مرحله ضروری در کاهش غلظت ترکیبات گوگرد است. نرخ راندمان حذف COD توسط فرآیند الکتروفنتون در 60 دقیقه در چهار مورد 89٪، 80٪، 79٪ و 64٪ بود. درصد حذف دوم مربوط به نمونه کاستیک واقعی مصرف شده بود. این می تواند نشان دهد که فرآیند اکسیداسیون در فاضلاب واقعی، در مقایسه با نمونه های مصنوعی، به دلیل وجود مواد دیگر، آرام تر است. با این حال، با استفاده از فرآیندهای ترکیبی، 93 درصد از حذف COD در نمونه کاستیک واقعی صرف شده به دست آمد [148].

2-3-2- فرآیند انعقاد الکتریکی

همانطور که گفته شد، تصفیه فاضلاب به روش الکتروشیمیایی محبوبیت دارد زیرا سازگار با محیط زیست و جایگزینی موثر برای فرآیندهای سنتی است. انعقاد الکتریکی یکی از فرآیندهای الکتروشیمیایی با راندمان حذف بسیار بالا است. مزیت اصلی این روش این است که بدون نیاز به افزودن نمک یا سایر مواد منعقد کننده به آب یا فاضلاب که در فرآیندهای انعقادی مورد نیاز است، کاتیون های فعال را فراهم می کند. به همین دلیل در این روش از هیچ ماده شیمیایی استفاده نمی شود و در نتیجه کمترین میزان لجن که حاوی مواد پلیمری است به وجود می آید. علاوه بر این، این روش نیازی به اصلاح با روش های سنتی ندارد. در روش‌های دیگر، تنها بخشی از فاضلاب تصفیه می‌شود که میزان آلودگی را کاهش می‌دهد و در نتیجه سایر روش‌های تصفیه سنتی برای تکمیل تصفیه مورد نیاز است، اما در این روش، فاضلاب به طور کامل تصفیه می‌شود [166-168].

فرآیند انعقاد الکتریکی برای اولین بار در سال 1889 در لندن برای تصفیه فاضلاب استفاده شد [169]. در سال 1906، فرآیند انعقاد الکتریکی برای شیرین کردن آب مورد استفاده قرار گرفت. در سال 1909، J.T. هریس موفق شد فاضلاب را با الکترولیز با آندهای آهن و آلومینیوم تصفیه کند [169]. ماتسون و همکاران [170] در سال 1940 دستگاهی به نام "انعقاد کننده الکترونیکی" ایجاد کرد. در این دستگاه، آند از آلومینیوم ساخته شده بود و هیدروکسید آلومینیوم از واکنش کاتد با آند تولید می شد. فرآیند مشابهی در انگلستان در سال 1956 برای تصفیه آب رودخانه استفاده شد. تفاوت بین این دو فرآیند در آند بود [171,172]. فرآیند انعقاد الکتریکی در زمینه های مختلفی مانند صنایع چوب و کاغذ، تصفیه اولیه فاضلاب و حذف کامل فلزات استفاده می شود [167,168].

انعقاد الکتریکی از یک سلول الکترولیتی، یک کاتد و یک آند تشکیل شده است. آند و کاتد صفحات رسانای فلزی هستند که در آن یون های فلزی و گاز هیدروژن به ترتیب در آند و کاتد تولید می شوند. این صفحات فلزی می توانند از جنس های مختلف باشند [173]. فرآیند انعقاد الکتریکی از جریان الکتریکی مستقیم برای تولید یون های فلزی محلول استفاده می کند. ماده منعقد کننده در این فرآیندها با انحلال آند قربانی تولید می شود و با تولید هیدروژن و یون هیدروکسیل در کاتد همراه است. یون های فلزی که در فرآیند انعقاد الکتریکی ایجاد می شوند و با بارهای الکتریکی مخالف، ذرات آلوده کننده فاضلاب را خنثی می کنند و به شکل جامداتی با مقاومت بالا رسوب می کنند. علاوه بر این، حباب های هیدروژن تشکیل شده اجازه شناور شدن مواد معلق را می دهند. فرآیند انعقاد الکتریکی به دلیل تولید ترکیبی از کاتیون های چند ظرفیتی با اکسیداسیون آلاینده های آند و شناور در سطح حلال که به راحتی جمع آوری و حذف می شود، روشی ایده آل است. این تکنیک یک فناوری سازگار با محیط زیست و کارآمد است زیرا به تجهیزات ساده و عملیات آسان نیاز دارد و سطح لجن را کاهش می دهد [174-179].

انعقاد الکتریکی یک فناوری است که به طور گسترده در دهه های اخیر به عنوان یک راه حل موثر و اقتصادی برای حل بسیاری از مشکلات آلودگی محیطی استفاده شده است [180-183]. بسته به نوع فاضلاب و هدف تصفیه، آند و کاتد را می توان از مواد مختلفی ساخت. به عنوان مثال، آندها می توانند از آهن، آلومینیوم، فولاد ضد زنگ و پلاتین ساخته شوند، در حالی که کاتدها می توانند از موادی مانند تیتانیوم یا گرافیت ساخته شوند [36,144,180]. انعقاد الکتریکی یک ابزار بالقوه قدرتمند و موثر برای تصفیه فاضلاب است. این فرآیند برای فلوئور زدایی آب آشامیدنی، فاضلاب صنعتی حاوی فلزات سنگین، فاضلاب حاوی فرآورده های نفتی، فاضلاب حاوی مواد غذایی، مواد آلی از شیرابه های دفن زباله، فاضلاب حاوی ذرات معلق، حذف آرسنیک و غیره استفاده می شود [181,184-191]. بررسی واکنش های شیمیایی در فرآیند انعقاد الکتریکی نشان می دهد که مسیرهای دو مکانیسم اصلی به شرح زیر است [192]:

مکانیسم I:

Anode: 2Fe0 ↔ 2Fe2+ +4e-

2Fe2+ + 5H2O +1/2O2 ↔ 2Fe(OH)3 + 2H2

Cathode: 4H+ + 4e ↔ 2H2

Overall: 2Fe0 + 5H2O+1/2O2 ↔ 2Fe(OH)3 + 2H2

مکانیسم II:

Anode: Fe0 ↔ Fe2+ + 2e-

Fe2+ + 2OH- ↔ Fe(OH)2

Cathode: 2H2O + 2e- ↔ H2 + 2OH-

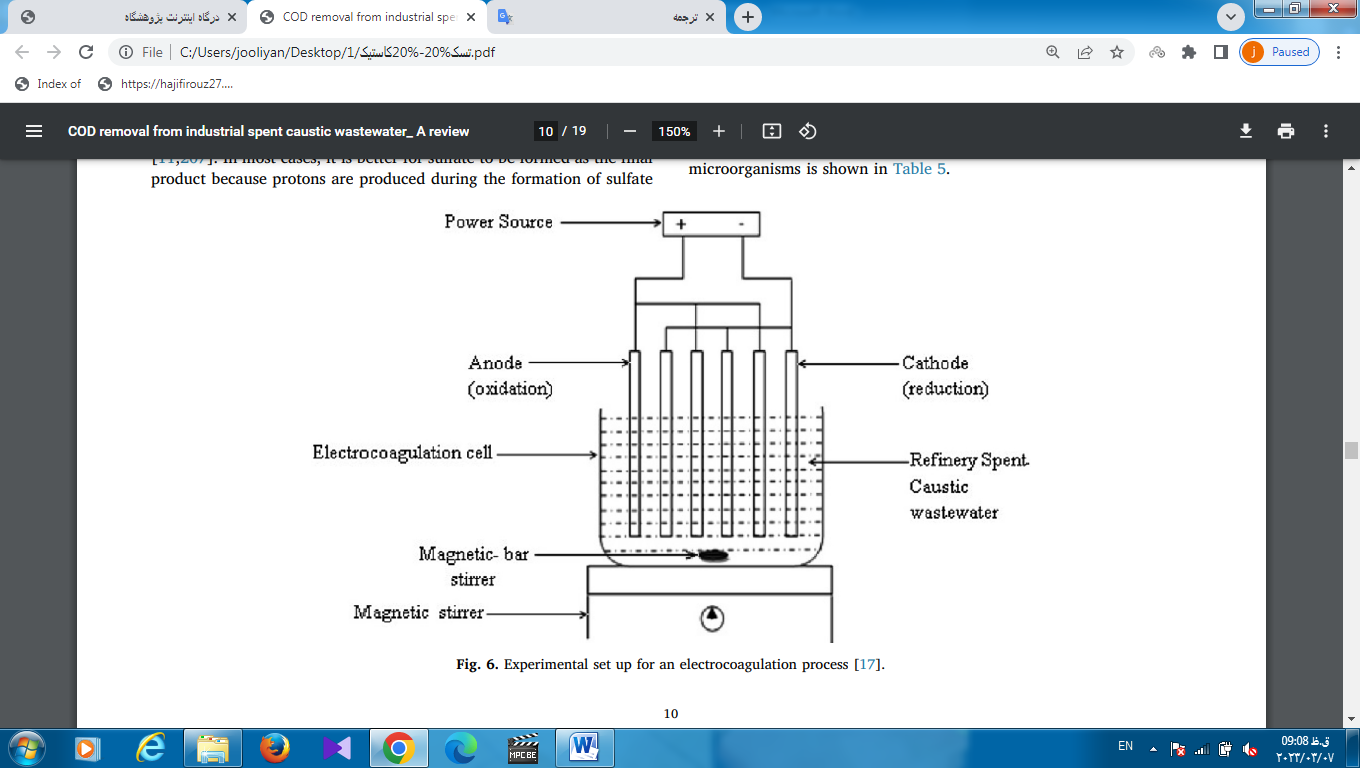
Overall: Fe0 + 2H2O ↔ Fe(OH)2 + H2

یکی از پارامترهای مهم در فرآیند انعقاد الکتریکی، چگالی جریان است. با افزایش چگالی جریان، میزان انحلال یون در سیستم افزایش می یابد. علاوه بر این، با افزایش چگالی، حجم حباب ها کاهش می یابد که منجر به حذف بهتر لجن می شود. از سوی دیگر، تولید یون‌های آهن و آلومینیوم افزایش می‌یابد که باعث افزایش سطح تماس ماده و در نهایت منجر به تجمع بهتر ذرات می‌شود [193-196].

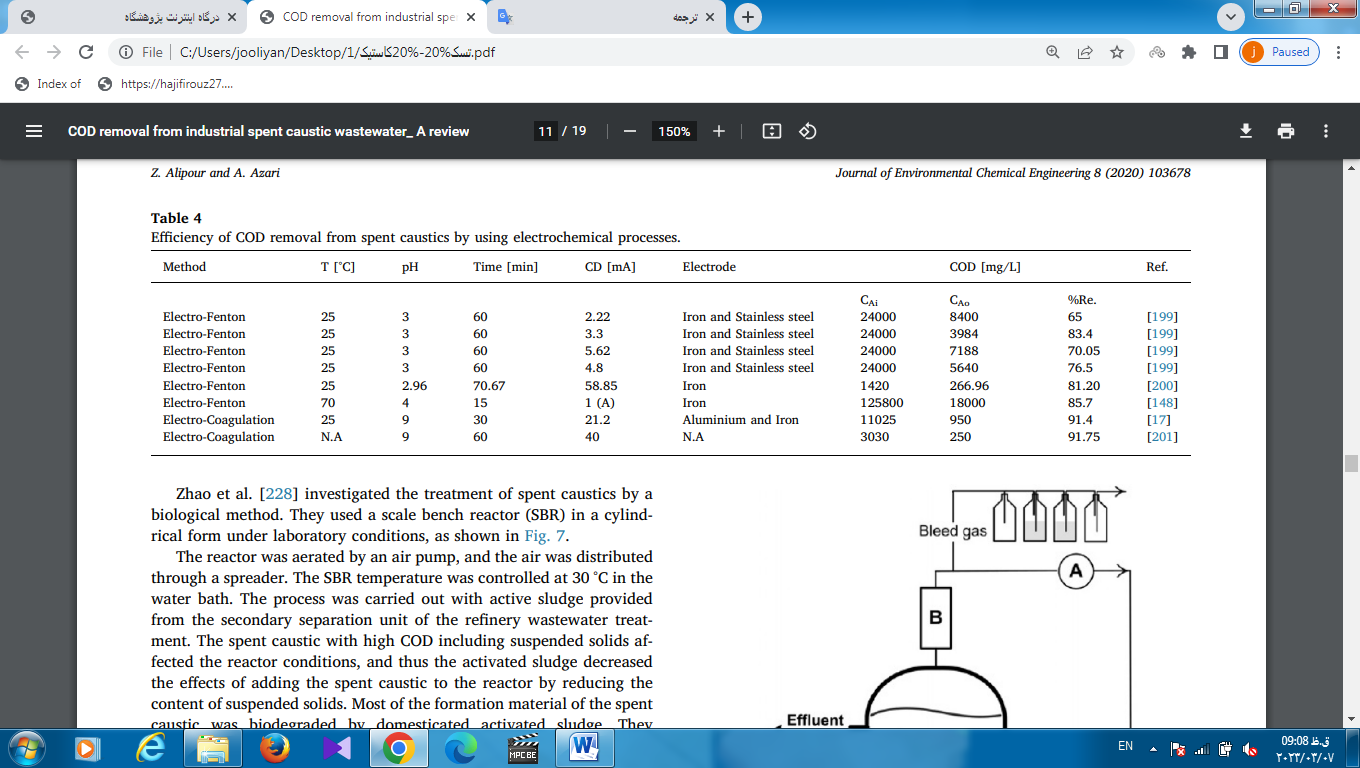
تعداد الکترودها یکی از مهمترین پارامترهایی است که به طور قابل توجهی بر عملکرد سیستم تأثیر می گذارد. این عامل بر پارامترهای دیگری مانند چگالی جریان، سرعت انتقال جرم در آند، سرعت تکامل هیدروژن و زمان الکترولیز تأثیر می گذارد. یکی از مهم ترین پارامترها محسوب می شود. با افزایش تعداد الکترودها، یون های فلزی بیشتری در سیستم تولید می شود. هنگامی که یون ها در فضا افزایش می یابند، سطح تماس ماده نیز با یون ها افزایش می یابد و در نتیجه کارایی سیستم بهبود می یابد. البته باید توجه داشت که افزایش تعداد الکترودها منجر به هزینه های بالاتری می شود که بر روی سیستم تأثیر منفی می گذارد [197].

زمان واکنش نیز یک پارامتر موثر است. افزایش زمان باعث افزایش مقادیر یون های آهن و آلومینیوم در سیستم می شود که به نوبه خود منجر به راندمان بالاتر سیستم می شود. واکنش های جانبی نیز باید در نظر گرفته شود [198].

بن هریز و همکاران [17] فرآیند انعقاد الکتریکی را برای خالص‌سازی سولفید کاستیک مورد بررسی قرار داد. آنها از الکترودهای متشکل از صفحات آهن و آلومینیوم استفاده کردند. آنها از شش الکترود آهن موازی، یک همزن ضعیف و یک پتانسیواستات/گالوانوستات برای تامین جریان ثابت استفاده کردند، همانطور که در شکل 6 نشان داده شده است. الکترودها به گونه ای به هم متصل شدند که الکترود مرکزی به عنوان آند انقباضی عمل می کند در حالی که الکترودهای دیگر به عنوان کاتد عمل می کنند. . برای تعیین غلظت سولفید باقیمانده، تیتراسیون خودکار با استفاده از محلول AgNO3 انجام شد و پایان تیتراسیون با تشکیل رسوبات سیاه Ag2S تعیین شد. آنها در این روش به حذف COD 85 درصدی دست یافتند [17].



نتایج فرآیندهای الکتروشیمیایی در جدول 4 نشان داده شده است.



2-4- فرآیندهای بیولوژیکی

تصفیه کاستیک با استفاده از روش های فیزیکی/شیمیایی عموماً در شرایط عملیاتی بسیار بالا انجام می شود که هزینه زیادی دارد. با این وجود، تصفیه کاستیک با روش های بیولوژیکی در دمای محیط و در فشار اتمسفر رخ می دهد. به همین دلیل، روش های بیولوژیکی از نظر شرایط فرآیند و هزینه های عملیاتی مهم هستند [202,203]. محلول های کاستیک حاوی مقادیر بسیار بالایی سولفید هستند که با تصفیه بیولوژیکی به گوگرد یا سولفات عنصری تبدیل می شوند. یکی از مهم ترین نکاتی که در روش بیولوژیکی باید در نظر گرفت این است که سولفید برای میکروارگانیسم های موجود در این روش ها سمی و مخرب است [204,205].

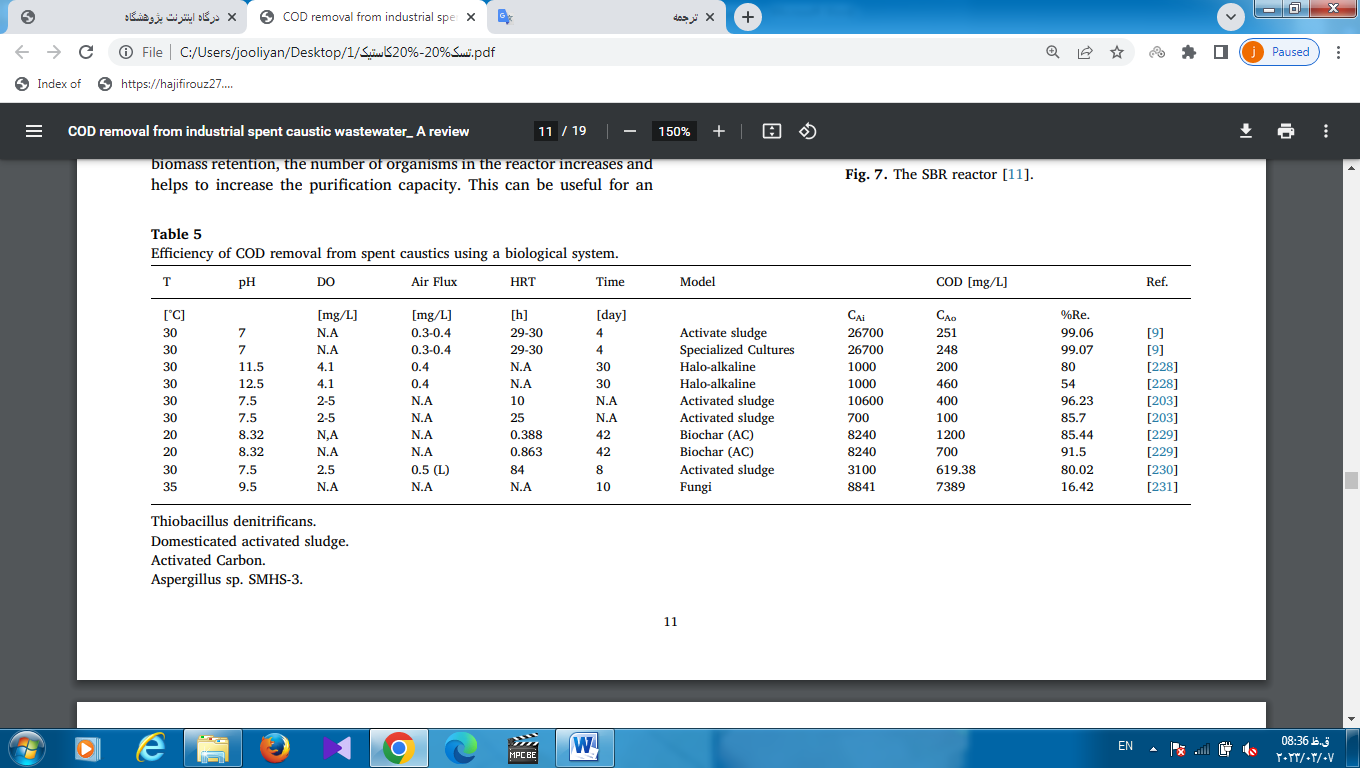
باکتری ها و راکتورهای مختلفی برای درمان کاستیک ها با روش های بیولوژیکی وجود دارد. یکی از این باکتری ها، اکسید کننده هالوآلکالیفیلیک، از رسوبات دریاچه سودا است. دریاچه سودا نمونه ای از دریاچه های نمکی است که حاوی کربنات/بی کربنات سدیم است. شستشوی سنگ های غنی از سدیم توسط آب های زیرزمینی این دریاچه ها را تشکیل می دهد [206]. این گروه از باکتری ها در تغذیه سیستم راکتور برای تصفیه محلول کاستیک در روش های بیولوژیکی استفاده می شود. مرحله اساسی این فرآیند تک مرحله ای تبدیل سولفید به سولفات یا گوگرد است.

2HS- + O2 → 2S0 + 2OH-

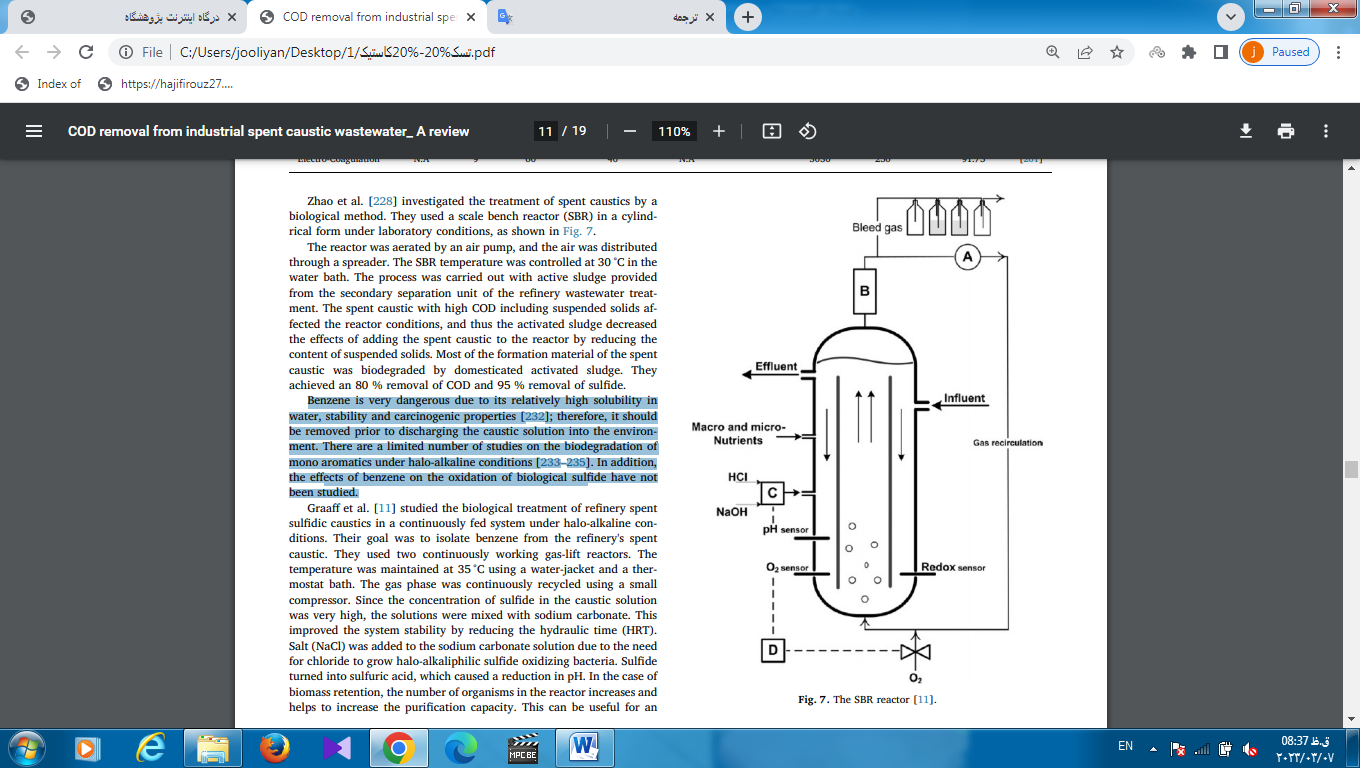
2HS- + 4O2 → 2SO42- + 2H+

بر اساس شرایط فرآیند و عوامل محدود کننده، محصول می تواند عنصری گوگرد یا سولفات باشد. البته هدف تصفیه نیز یکی از مهمترین عوامل است. سولفات در سطوح بالای اکسیژن تولید می شود، در حالی که گوگرد در شرایط اکسیژن محدود به دست می آید [11,207]. در بیشتر موارد، بهتر است سولفات به عنوان محصول نهایی تشکیل شود، زیرا پروتون ها در طول تشکیل سولفات تولید می شوند که می توانند pH را کاهش دهند [11]. در طی یک فرآیند بیولوژیکی، ابتدا سولفید به تیوسولفات اکسید می شود و سپس به طور کامل به سولفات اکسید می شود. در طی فرآیند، سولفید باقی مانده نیز به عنوان خوراک با تیوسولفات وارد راکتور می شود. البته باید توجه داشت که محلول های کاستیک بسیار قلیایی هستند و باید قبل از شروع فرآیند خنثی شوند [208,209]. علاوه بر کنترل pH محلول های کاستیک، باید شوری آنها را نیز کنترل کرد. به همین دلیل، این محلول ها قبل از ورود به حلقه سیستم رقیق می شوند [11,210]. اگر محصول نهایی فرآیند بیولوژیکی گوگرد باشد، باید میزان آلودگی را کاهش داد. راه های مختلفی برای کاهش آلودگی گوگرد وجود دارد. استفاده از این روش ها به شرایط سیستم بستگی دارد. روش‌های مختلفی برای کاهش آلودگی گوگرد استفاده می‌شود، مانند گوگردزدایی هیدرولیکی، گوگردزدایی استخراجی و گوگرد زدایی اکسیداتیو. البته اینها بسیار گران و برای محیط زیست مضر هستند [211]. امروزه روش های جدیدی برای کاهش آلودگی گوگرد وجود دارد که بسیار مقرون به صرفه تر است. یکی از این روش ها گوگردسازی زیستی (BDS) است که از یک کاتالیزور بیولوژیکی برای حذف گوگرد استفاده می کند [211]. BDS یک جایگزین بسیار مناسب برای روش های رایج است. شرایط عملیاتی متوسط در فرآیند BDS به کاهش هزینه ها کمک می کند [213]. یکی از موفقیت‌آمیزترین فرآیندهای سولفوراسیون زیستی صنعتی، حذف ترکیبات تیوفنیک از سوخت‌های فسیلی است. گزارش شده است که گونه های مختلف باکتری در بسیاری از فرآیندهای سولفوراسیون زیستی مورد استفاده قرار گرفته اند. یکی از این گونه ها قارچ ها هستند که به ندرت مورد استفاده قرار گرفته اند [214-216].

بیوچار یک محصول غنی از کربن است که از زیست توده گیاهی یا به عبارت دیگر از تجزیه حرارتی ترکیبات آلی تولید می شود. این ماده به دلیل سرعت تجزیه بسیار پایین در مقایسه با سایر مواد آلی، دارای ظرفیت بالایی در کاهش گازهای گلخانه ای مانند دی اکسید کربن و متان است که از مواد زائد آزاد می شوند [217,218]. علاوه بر این، بیوچار کاربرد وسیعی در کشاورزی دارد. این ماده با ترکیبات آلی پیوند قوی دارد و به عنوان جاذب عمل می کند. همچنین می تواند فلزات و مواد سمی را حذف کند [219-225]. این تصفیه‌کننده زیستی را می‌توان برای مقادیر کمی از کاستیک‌های مصرف‌شده استفاده کرد، اما فرآیندهای بیولوژیکی برای مقادیر زیاد جریان‌های فاضلاب کاستیک طراحی نشده‌اند، زیرا این فرآیندها به راحتی با نوسانات در شرایط pH، افزایش غلظت نمک و تجمع ترکیبات سمی مختل می‌شوند [226]. روش های بیولوژیکی به دلیل سطوح بالای COD و فنل که میکروارگانیسم ها را از بین می برند، نمی توانند مستقیماً مورد استفاده قرار گیرند. با این حال، مطالعات مختلفی در زمینه روش های بیولوژیکی در مورد تصفیه فاضلاب صنعتی وجود دارد [9,227]. کارایی سیستم های بیولوژیکی با استفاده از میکروارگانیسم های مختلف در جدول 5 نشان داده شده است.



ژائو و همکاران [228] درمان مواد کاستیک مصرف شده را با یک روش بیولوژیکی بررسی کردند. همانطور که در شکل 7 نشان داده شده است، آنها از یک راکتور میز مقیاس (SBR) به شکل استوانه ای در شرایط آزمایشگاهی استفاده کردند.



راکتور توسط یک پمپ هوا هوادهی می شد و هوا از طریق پخش کننده پخش می شد. دمای SBR در 30 درجه سانتیگراد در حمام آب کنترل شد. این فرآیند با لجن فعال تهیه شده از واحد جداسازی ثانویه تصفیه فاضلاب پالایشگاه انجام شد. کاستیک مصرف شده با COD بالا از جمله مواد جامد معلق بر شرایط راکتور تأثیر می گذارد و بنابراین لجن فعال با کاهش محتوای جامدات معلق اثرات افزودن کاستیک مصرف شده به راکتور را کاهش می دهد. بسیاری از مواد تشکیل‌دهنده مواد کاستیک مصرف‌شده توسط لجن فعال اهلی شده زیست تخریب می‌شوند. آنها به حذف 80 درصد COD و 95 درصد حذف سولفید دست یافتند.

بنزن به دلیل حلالیت نسبتاً بالا در آب، پایداری و خواص سرطان زایی بسیار خطرناک است [232]. بنابراین، باید قبل از تخلیه محلول کاستیک در محیط حذف شود. تعداد محدودی از مطالعات در مورد تجزیه زیستی مونو آروماتیک در شرایط هاله قلیایی وجود دارد [233-235]. علاوه بر این، اثرات بنزن بر اکسیداسیون سولفید بیولوژیکی مورد مطالعه قرار نگرفته است.

گراف و همکاران [11] تصفیه بیولوژیکی مواد کاستیک سولفیدی مصرف شده در پالایشگاه را در یک سیستم تغذیه پیوسته تحت شرایط هاله قلیایی مورد مطالعه قرار دادند. هدف آنها جداسازی بنزن از مواد کاستیک مصرفی پالایشگاه بود. آنها از دو راکتور بالابر گازی که به طور مداوم کار می کردند استفاده کردند. دما با استفاده از ژاکت آب و حمام ترموستات در 35 درجه سانتیگراد حفظ شد. فاز گاز به طور مداوم با استفاده از یک کمپرسور کوچک بازیافت می شد. از آنجایی که غلظت سولفید در محلول کاستیک بسیار زیاد بود، محلول ها با کربنات سدیم مخلوط شدند. این امر ثبات سیستم را با کاهش زمان هیدرولیک (HRT) بهبود بخشید. نمک (NaCl) به محلول کربنات سدیم به دلیل نیاز به کلرید برای رشد باکتری های اکسید کننده سولفید هاله قلیایی دوست اضافه شد. سولفید به اسید سولفوریک تبدیل شد که باعث کاهش pH شد. در مورد نگهداری زیست توده، تعداد موجودات موجود در راکتور افزایش می یابد و به افزایش ظرفیت تصفیه کمک می کند. این می تواند برای یک کاربرد صنعتی مفید باشد، زیرا اندازه راکتور را کاهش می دهد و در نتیجه هزینه های سرمایه گذاری را کاهش می دهد. راندمان حذف بنزن در حالت پایدار نهایی 93 درصد بود. در غیاب میکروارگانیسم ها، 67 درصد از بنزن از مایعات راکتور بالابر گاز جدا شد. بنزن به طور مداوم از سیال راکتور به فاز گاز منتقل می‌شود و سپس از طریق جریان گاز خون‌ریزی خارج می‌شود [11].

2.5. فرآیندهای فیلتراسیون غشایی

غشاها به دلیل توانایی آنها در کنترل انتشار مولکول های نفوذی که با آن در تماس هستند، جایگاه ویژه ای پیدا کرده اند. به همین دلیل کاربردهای زیادی در صنایع مختلف مانند صنعت بسته بندی و بازیافت مواد گرانبها مانند سود سوزآور، نمک، پلی وینیل الکل (PVA) و سایر مواد شیمیایی دارند [236,237]. غشاء و فرآیندهای غشایی در صنایع غذایی و نوشیدنی، آب شیرین کننده، تصفیه فاضلاب شهری و صنعتی و غیره استفاده می شوند [238-244]. تعاریف مختلفی برای غشاء وجود دارد، اما در شرایط واقعی، غشا یک رابط گسسته است که بین دو فاز همگن ارتباط ایجاد می کند. این رابط می تواند ساختار مولکولی همگن (یعنی غیر متخلخل) یا از نظر فیزیکی یا شیمیایی ناهمگن (یعنی متخلخل) داشته باشد [245,246]

اولین و مهمترین کاربرد غشاها فیلتر کردن آب آشامیدنی بود. پس از آن، روند توسعه غشاء سریعتر رشد کرد و به طور قابل توجهی در سال های 1979-1980 تکامل یافت [247-249]. فرآیندهای غشایی به دلیل عدم آلودگی، مصرف کم انرژی و راندمان بالا، در مقایسه با سایر روش‌های تصفیه مرسوم مفیدتر در نظر گرفته می‌شوند [250-254].

مهمترین بخش فناوری غشاء، انتخاب غشا است زیرا این امر بر راندمان فرآیند تأثیر می گذارد. پارامترهای مختلفی بر عملکرد غشا تأثیر می‌گذارند، اما مهم‌ترین آنها مواد مورد استفاده برای ساخت غشا، اندازه منافذ غشاء، تخلخل و ترکیب غشا است [255-259]. مقاومت شیمیایی بالا از ویژگی های مهم غشاها است. بنابراین، مواد خاصی باید برای تولید غشاها برای اهداف خاص انتخاب شوند. برای ساخت غشا از مواد مختلفی استفاده می شود. متداول ترین این مواد فلزات، سرامیک و مواد کامپوزیت هستند [255,256,260]. یکی از پرکاربردترین مواد کامپوزیتی پلیمرها هستند. پلیمرها به دلیل هزینه کم و ساختار متخلخل، انتخاب رایجی در ساخت غشا هستند. غشاهای پلیمری شامل استات سلولز، پلی وینیلدن فلوراید (PVDF)، پلی پروپیلن (PP)، پلی اتر سولفون (PES)، پلی اکریلونیتریل (PAV) و پلی سولفون (PSU) می باشند. عواملی مانند خوردگی و اکسیداسیون در فرآیند غشاهای فلزی بسیار مهم هستند. به همین دلیل اکثر این غشاها از فلزات مقاومی مانند پلاتین و پالادیوم ساخته شده اند که مقرون به صرفه نیستند. بر خلاف غشاهای پلیمری، غشاهای سرامیکی را می توان در محیط های اسیدی استفاده کرد و در دماهای بالا پایدار هستند. علاوه بر این، آنها از نظر شیمیایی و مکانیکی پایدار هستند. متداول ترین غشاهای سرامیکی مورد استفاده، اکسید آلومینیوم و اکسید تیتانیوم هستند [261 266]. علاوه بر این، غشای انتخاب شده باید رد بسیار مطلوبی داشته باشد [255,256,260].

یکی دیگر از کاربردهای فیلتراسیون غشایی، بازیافت محلول های اسیدی و کاستیک برای جداسازی بقایای مواد آلی است. فیلتراسیون غشایی شامل میکروفیلتراسیون (MF)، اولترافیلتراسیون (UF)، اسمز معکوس (RO)، الکترودیالیز (ED) و نانوفیلتراسیون (NF) است که MF، UF و NF برای بازیافت محلول های اسیدی و کاستیک مناسب هستند [267]. این نوع فرآیندها شامل دو مرحله است. مرحله اول پیش تصفیه است که در آن از روش های MF و UF استفاده می شود. اندازه حفره غشاهای اولترافیلتراسیون 5-20 میکرومتر است که فقط از عبور ذرات کلوئیدی و پلیمری جلوگیری می کند. بنابراین، این مرحله یک فرآیند جداسازی ضعیف است. مرحله دوم فرآیند اصلی زمانی است که بازیابی انجام می شود و به طور کلی شامل غشاهای NF یا RO می شود [268-270].

مهمترین تفاوت بین این فرآیندها ساختار منافذ، نفوذپذیری و فشار عملیاتی است [271]. غشاهای MF و UF غشاهای متخلخلی هستند که می توانند در فشارهای پایین کار کنند [255]. غشاهای MF فشاری در حدود 0.1-2 بار را پوشش می دهند در حالی که غشاهای UF فشاری در حدود 1-5 بار را پوشش می دهند. در حالی که غشاهای NF در فشارهای بین 10 تا 20 بار عمل می کنند [255,272]. فیلتراسیون با استفاده از دو روش بن بست و جریان متقاطع انجام می شود. در روش بن بست، جریان تغذیه بر سطح غشا عمود است در حالی که در روش جریان متقاطع، خوراک به صورت مماس از غشا عبور می کند [258,259]. روش جریان متقاطع به تجهیزات بیشتری مانند پمپ، سیگنال، شیرها و کنترل ها نیاز دارد، اما همچنین نسبت به روش بن بست، طول عمر و شار بیشتری دارد. علاوه بر این، دو نوع فیلتر اصلی در ممبران وجود دارد: فیلترهای عمیق و فیلترهای صفحه. فیلترهای صفحه دارای منافذ بسیار کوچکی هستند که به ذرات اجازه تجمع در سطح غشا را می دهند، اما فیلترهای عمیق دارای منافذ بزرگی هستند که به ذرات اجازه نفوذ به داخل غشا را می دهند و در نهایت ذرات به دلیل انقباض توسط منافذ یا دیواره غشا جذب می شوند.

2.5.1. فرآیندهای میکروفیلتراسیون

MF قدیمی ترین تکنیک جداسازی در بین فرآیندهای غشایی است و شبیه یک فیلتراسیون کلاسیک است. اولین کاربرد غشاهای MF جداسازی ذرات و میکروارگانیسم های آلاینده آب بود. با گذشت زمان، MF برای حذف سایر آلاینده ها مانند ترکیبات آلی طبیعی و مصنوعی نیز مورد توجه قرار گرفت. MF در حال حاضر در پاکسازی و فیلتراسیون استریل بسیاری از محصولات دارویی و بیوتکنولوژیکی استفاده می شود [273]. معمولاً به عنوان یک فرآیند پیش تصفیه برای حذف مواد جامد در سوسپانسیون ها استفاده می شود [274]. اندازه منافذ MF از 0.1 تا 10 میکرومتر است و فشار اعمال شده به میکروفیلتراسیون نسبتاً کم است (0.1-2 bar)، در مقایسه با سایر فرآیندهای تصفیه [273]. مهمترین مسئله در غشاهای MF ایجاد رسوب است. این رسوبات به طور قابل توجهی شار نفوذ را کاهش می دهند که علت اصلی رسوب ذرات کلوئیدی است [275,276]. هم از فیلترهای عمیق و هم فیلترهای صفحه نمایش در سیستم میکروفیلتراسیون استفاده می شود. فیلترهای عمیق معمولاً در سیستم های MF با استفاده از تکنیک فیلتراسیون بن بست، جایی که سیال از طریق غشاء تحت فشار قرار می گیرد، استفاده می شود. فیلترهای صفحه نیز در روش های جریان متقاطع در سیستم های MF استفاده می شوند. جریان متقاطع برای فیلتر کردن جریان های با حجم بالا بسیار راحت است و حاوی ذرات بالایی است [277]. این سیستم ها در حال حاضر در تصفیه خانه های آب شهری استفاده می شوند. علاوه بر این، آنها در صنایع غذایی، صنایع شیمیایی و در کنترل باکتری های آب آشامیدنی دیده می شوند [278].

2.5.2. فرآیندهای اولترافیلتراسیون

غشاهای UF اغلب نامتقارن و بسیار شبیه به غشاهای MF هستند. فرآیندهای جداسازی MF و UF معمولاً مبتنی بر غربال های مولکولی هستند و اغلب از غشاهای متخلخل استفاده می کنند [258,259,279]. با این حال، تفاوت هایی بین این دو فرآیند وجود دارد. غشاهای MF ذرات خروجی را جدا می کنند در حالی که غشاهای UF مواد کلوئیدی و سوسپانسیون ها را جدا می کنند. علاوه بر این، حلال های حذف شده توسط غشاهای MF اغلب بزرگتر هستند [258,280]. موادی که معمولاً در ساخت غشاهای MF و UF مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از پلی سولفون، پلی اتر سولفون، پلی آکریلونیتریل، پلی وینیلیدین فلوراید، پلی پروپیلن، پلی اتیلن و پلی وینیل کلراید [281]. سانتوس و همکاران [282] تصفیه فاضلاب کاستیک را با استفاده از یک سیستم UF بررسی کردند. هدف آنها نشان دادن ناکارآمدی سیستم های UF و ارزیابی مقاومت سیستم های NF در برابر قلیایی بود. در این فرآیند از یک غشای لوله سرامیکی که شامل یک لایه جذب کننده اکسید زیرکونیوم و دی اکسید تیتانیوم بر روی سطح کربن متخلخل بود استفاده شد. عملکرد غشاء در 0.5-1.4 بار در 24 درجه سانتیگراد و تحت عملیات جریان متقاطع بیان شد. COD با استفاده از سیستم UF از 2000 به 800 میلی گرم در لیتر کاهش یافت [282].

2.5.3. فرآیندهای اسمز معکوس

برای اولین بار در سال 1748، Abbe Nolet از کلمه "اسموز" برای توضیح نفوذ آب استفاده کرد، اما RO اولین فرآیند جداسازی در بین فرآیندهای فیلتراسیون غشایی بود که از نظر تجاری مهم شد [246,283]. RO یکی از قدیمی ترین و رایج ترین فرآیندهای غشایی است که امروزه در شیرین سازی آب بسیار محبوب است. RO قادر به حذف مواد آلی و کلوئیدی است [284]. غشاهای RO از مواد مختلفی ساخته شده‌اند که در دهه‌های گذشته پیشرفت چشمگیری داشته‌اند. اولین نمونه RO از دی استات سلولز برای تولید آب آشامیدنی ساخته شد. امروزه غشاهای RO از پلیمرها ساخته می شوند. یکی از مهمترین موادی که اخیراً در فرآیندهای RO مورد استفاده قرار گرفته است، نانومواد است. در فرآیندهایی که دما بسیار بالا است یا محیط بسیار واکنش پذیر است، استفاده از غشاهای پلیمری امکان پذیر نیست. در این شرایط استفاده از غشاهای سرامیکی که عمدتاً از آلومینا، سیلیس، تیتانیوم، زیکونیا یا مخلوطی از این مواد ساخته شده اند، توصیه می شود. غشاهای سرامیکی همچنین کاربردهای زیادی در غشاهای MF و UF دارند [285-287]. مهمترین کاربرد RO شیرین کردن آب است، اما در بسیاری از صنایع دیگر مانند فرآوری مواد غذایی، خمیر کاغذ و کاغذ و منسوجات نیز استفاده می شود [288-291]. امروزه RO یکی از مهم ترین فناوری های جداسازی است که به عنوان فرآیندهای غشایی تحت فشار طبقه بندی می شود. در این روش از غشاهای نیمه تراوا استفاده می شود که در آنها به طور کلی انتقال ذرات از طریق نفوذ امکان پذیر است [246,288,292-295]. رسوب گیری یکی از مهمترین مشکلات در فرآیندهای غشایی تحت فشار است که باعث کاهش جریان و افزایش هزینه کلی فرآیند می شود. توسعه مواد و مواد شیمیایی غشایی، طرح‌ها و ماژول‌های فرآیند، پیش تصفیه خوراک و/یا بازیابی انرژی و همچنین افزایش استحکام مکانیکی از جمله پیشرفت‌های فناوری RO هستند که توجه تجاری و اقتصادی را به آن جلب کرده است [246,288].

2.5.4. فرآیندهای نانوفیلتراسیون

NF یکی از جدیدترین و مهم‌ترین فن‌آوری‌های جداسازی با استفاده از غشاهای با منافذ کوچک (1-5 نانومتر) است که به منظور حل مشکلات روش‌های تصفیه معمولی توسعه یافته است [272]. NF همچنین به عنوان یک فرآیند تصفیه آب پیشرفته برای کنترل مواد آلی شناسایی شد. غشاهای نانوفیلتراسیون می توانند گونه های آلی با وزن مولکولی نسبتا کم مانند ساکارز و رافینوز را که قطر مولکولی در محدوده 1.0-1.3 نانومتر دارند، جدا کنند [281].

در ابتدا، غشاهای Mf و UF در فرآیندهای خالص سازی کاستیک بر اساس جداسازی غشا استفاده شدند. از آنجایی که محلول های کاستیک دارای دمای بسیار بالا و pH بسیار پایین هستند، غشاها باید خواص فیزیکی و شیمیایی بالایی داشته باشند و چنین ویژگی هایی در غشاهای NF یافت می شود. غشاهای NF مزیت ساخت محصولات با خلوص بالاتر را دارند. در نتیجه، استفاده از غشاهای NF نسبت به سایر فرآیندهای جداسازی غشایی ارجحیت دارد [296]. اساس روش NF در فرآیندهای جداسازی، برش وزن مولکولی (MWCO) است [297-299]. پارامترهای مهمی که باید در فرآیندهای NF در نظر گرفته شوند، طراحی و مواد مورد استفاده برای ساخت غشاها هستند. این پارامترها به دلیل تأثیر آنها بر نفوذ بسیار مهم هستند [300]. غشاهای نانو فیلتراسیون تجاری معمولاً از پلی آمیدها، پلی آمین ها، استات سلولز، پلی اتر سولفون، پلی سولفون، پلی دی متیل سیلوکسان، پلی وینیل الکل، پلی اتیلن ترفتالات و غیره ساخته می شوند [281]. آنا و همکاران [301] از سیستم های غشایی MF، UF، MF/UF و UF/NF برای بازیابی مواد کاستیک استفاده کرد. آنها دریافتند که سیستم غشایی MF سطوح آلاینده را کاهش می دهد در حالی که سیستم یکپارچه MF / UF علاوه بر کاهش سطوح آلاینده، ترکیبات آلی با وزن مولکولی بالا را حذف می کند. حذف COD در سیستم غشایی MF تحت فشار 2 بار 47.75 درصد در حالی که راندمان سیستم MF / UF 75.26 درصد بود. غشای UF تحت فشار 4 بار به مقدار حذف COD 63.83٪ دست یافت در حالی که حذف COD سیستم UF / NF 99.7٪ بود. غشای NF تحت فشار 8 بار استفاده شد [301]. نتایج کار انجام شده در این زمینه برای درمان کاستیک ها در جدول 6 گزارش شده است.

**نتیجه**

این تحقیق به بررسی روش‌های مختلف کاهش COD و حذف آلاینده‌هایی مانند سولفید، فنل و ترکیبات آلی از محلول‌های کاستیک مصرف‌شده مانند فرآیندهای حرارتی، شیمیایی، بیولوژیکی و غشایی پرداخته و این فرآیندها را از نظر اقتصادی با یکدیگر مقایسه می‌کند. بنابراین، این تحقیق می تواند به عنوان معیاری برای کارهای تجربی آتی مورد استفاده قرار گیرد. هر روشی معایب و مزایای خاص خود را دارد. اکسیداسیون هوای مرطوب راندمان بالایی دارد و کار با آن آسان است. حذف COD در این روش بین 70-96٪ است. با این حال، شرایط سخت عملیاتی این روش منجر به هزینه های عملیاتی بالا و الزامات ایمنی می شود که هزینه سرمایه گذاری را افزایش می دهد [306]. فرآیندهای بیولوژیکی از نظر شرایط عملیاتی و هزینه های فرآیند نسبت به سایر روش ها مناسب تر هستند. با این وجود سطوح بالای سولفید و COD در محلول های کاستیک باعث از بین رفتن میکروارگانیسم ها می شود و به همین دلیل است که این روش به تنهایی قابل اجرا نیست. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته جایگزین های خوبی برای اکسیداسیون هوای مرطوب هستند، اما این روش ها معایب خاص خود را نیز دارند. فرآیند اکسیداسیون کلاسیک به دلیل هزینه های عملیاتی بالا و آلودگی ثانویه مورد استفاده قرار نمی گیرد. اکسیداسیون با معرف فنتون جایگزین ارزان تری است که برای تصفیه فاضلاب کاستیک استفاده می شود. علاوه بر این، این فرآیند در شرایط عملیاتی ملایم از راندمان بالایی برخوردار است (90-99٪). یکی از مهم ترین مشکلات این روش، لجن تولید شده از اکسید آهن و تجزیه ناقص در غلظت های بالا است. معرف فنتون که در یک سلول الکتروشیمیایی با جریان الکتریکی به عنوان منبع انرژی تولید می شود، میزان حذف COD را افزایش می دهد. علاوه بر این، لجن تولید نمی شود و این به کاهش هزینه تجهیزات و سرمایه گذاری کمک می کند [23]. این یکی از مهمترین مزایای روش های الکتروشیمیایی است. سیستم های غشایی به دلیل مصرف انرژی کم و راندمان بالا (90 تا 98 درصد) نسبت به روش های معمولی تصفیه کاربرد بیشتری دارند. با این حال، مهم ترین اشکال سیستم های غشایی هزینه نگهداری و تمیز کردن ممبران است. تمیز کردن با مواد شیمیایی باعث افزایش هزینه تجهیزات و ایجاد زباله می شود [307,308]. از دیدگاه مهندسی، روش انعقاد الکتریکی یک سیستم پیچیده است، اما کار با آن آسان است و از نظر شرایط کار بسیار راحت است. طراحی سیستم های اکسیداسیون هوای مرطوب ساده است. با این حال، به دلیل نیاز به شرایط عملیاتی شدید، سیستم پایدار نیست و نیاز به ایمنی بالایی دارد. سیستم های بیولوژیکی به دلیل شرایط عملیاتی کند و استفاده از میکروارگانیسم های طبیعی مقرون به صرفه هستند. با این حال، آنها برای فاضلاب با COD بالا مناسب نیستند.

**4. توصیه**

فرآیندهای ترکیبی می توانند عملکرد سیستم را بهبود بخشند، انرژی را کاهش دهند و نرخ جداسازی را افزایش دهند. در فرآیندهای ترکیبی، استفاده از تکنیک های مناسب می تواند به میزان قابل توجهی نقاط ضعف فرآیند را کاهش دهد. ترکیب فرآیندهای غشا و جذب باعث کاهش رسوب و افزایش طول عمر غشا می شود. به عنوان مثال، تبادل یونی به عنوان یک روش پیش تصفیه برای کاهش رسوب غشاهای اولترافیلتراسیون استفاده شده است. فوتوکاتالیست های دی اکسید تیتانیوم برای از بین بردن رنگ های آزو از آب تحت تابش اشعه ماوراء بنفش همراه با فرآیند غشایی استفاده شده است. فاضلاب کاستیک مصرف شده حاوی COD و سولفید بالایی است. به همین دلیل استفاده از ممبران معمولی کارآمد نیست. استفاده از غشاهای سرامیکی نیز به دلیل هزینه بالای آن مقرون به صرفه نیست. بنابراین ترکیب غشا و جذب برای تصفیه این فاضلاب می تواند اقتصادی و کارآمد باشد.

1. Incineration [↑](#footnote-ref-1)