



حذف ترکیبات آلی آروماتیک فنول و فورفورال موجود در پساب پالایشگاه نفت با استفاده از باریکه‌ی الکترونی

مسعود کازرانی‌نژاد^۱، اعظم اخوان*^۲، ناصر دلالی^۱

۱. دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه زنجان، صندوق پستی: ۳۸۷۹۱-۴۵۳۷۱، زنجان - ایران

۲. پژوهشکده‌ی کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۳۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: در این پژوهش، حذف فنول و فورفورال در محلول‌های استاندارد و پساب پالایشگاه نفت با استفاده از باریکه‌ی الکترونی بررسی شده است. محلول‌های استاندارد فنول و فورفورال در محدوده‌ی ۱ تا ۱۰ kGy تحت تابش الکترونی قرار گرفته، و غلظت آن‌ها قبل و بعد از تابش دهی، با دستگاه اسپکتروفتومتری UV-VIS اندازه‌گیری شد. تأثیر پارامترهای تجربی از قبیل مقدار دز جذب شده، تغییرات pH، غلظت اولیه‌ی ترکیب آلی و اثر نمک در حذف این ترکیبات بررسی شد. نتایج حاصل از تغییرات pH در گستره‌ی ۳ تا ۱۱ نشان داد که حذف فنول و فورفورال به طور قابل توجهی در شرایط اسیدی افزایش می‌یابد. براساس مشاهدات، در دز ۶ kGy درصد حذف فنول و فورفورال به ترتیب در غلظت‌های کم‌تر از ۲۰ و ۱۰۰ mg/l بیش‌تر از ۹۹٪ است، در حالی که در غلظت‌های بیش‌تر، مقادیر حذف به تدریج کاهش می‌یابند. هم‌چنین بررسی اثر نمک در میزان حذف این ترکیبات در گستره‌ی غلظتی ۰/۵ تا ۳۰٪ وزنی/حجمی نشان داد که حضور نمک تأثیر معنی‌داری بر روی حذف فنول و فورفورال در دز ۶ kGy ندارد. در نهایت نتایج حاصل از تابش دهی پساب پالایشگاه نفت در شرایط بهینه‌ی آزمایش‌ها نشان داد که درصد حذف فنول و فورفورال در این نمونه بیش از ۹۵٪ است.

کلیدواژه‌ها: باریکه‌ی الکترونی، فنول، فورفورال، پساب پالایشگاه نفت

Removing Aromatic Organic Compounds of Phenol and Furfural from Petroleum Refinery Wastewater Using Electron Beams

M. Kazeraninejad¹, A. Akhavan*², N. Dalali¹

1. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, P.O.Box: 45371-38791, Zanjan – Iran

2. Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-3486, Tehran-Iran

Abstract: In this study, phenol and furfural removals from the standard solutions and petroleum refineries wastewater by electron beams have been investigated. The standard solutions of phenol and furfural were irradiated in the range of 1-10kGy and their concentrations were determined before and after irradiation by UV-VIS spectrophotometer. The effects of the experimental parameters including the amounts of the absorbed doses, pH variation, initial concentration of the organic compound and the salt effect were studied. The results of pH in the range of 3-11 showed that the removal of phenol and furfural was remarkably facilitated in the acidic condition. Studies showed that, at the dose of 6kGy, the removal percentages of phenol and furfural in the lower concentration of 20 and 100 mg/l respectively were more than 99%. However, by increasing the concentration, the amount of the removal gradually decreased. Also, investigation of the salt effect on the removal of these compounds within the range of 0.5-30% w/v concentration showed that at the dose of 6kGy, the presence of salt has no significant effect on the removal of phenol and furfural. Finally, the results of petroleum refinery wastewater irradiation in the optimum condition, obtained from the experiments, indicated that the removal percentages of phenol and furfural were more than 95%.

Keywords: Electron Beam, Phenol, Furfural, Petroleum Refinery Wastewater



۱. مقدمه

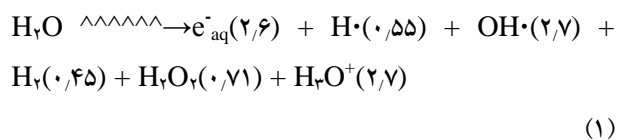
یکی از مشکلات اصلی آلودگی محیط زیست، رهاسازی مواد شیمیایی خطرناک با ترکیبات شیمیایی پیچیده از صنایع پتروشیمی، پالایشگاه‌ها و واحدهای فراوری نفت در محیط زیست است. نوع و میزان آلاینده‌های پساب پالایشگاه به نوع نفت، فرایند پالایش، طراحی و عملکرد آن بستگی دارد [۱]. عموماً این نوع پساب‌ها حاوی مقادیر زیادی روغن به صورت ذرات معلق، هیدروکربن‌های سبک و سنگین، فنول و فورفورال و مواد آلی حل شده‌ی دیگرند که به علت سمیت زیاد آن‌ها اگر بدون تصفیه به محیط تخلیه شوند، خطر آلودگی محیط زیست را در پی خواهند داشت. فنول و فورفورال از جمله مواد آلی تجزیه-ناپذیر و مقاوم‌اند که معمولاً با غلظت‌های نسبتاً زیاد در پساب پالایشگاه‌ها وجود دارند. فنول یک هیدروکربن آروماتیک با فرمول

C_6H_5OH است که در گروه آلاینده‌های سمی قرار دارد. فنول علاوه بر اثر خوردندگی، به شدت سبب حساسیت پوستی می‌شود. با توجه به اهمیتی که فنول روی سلامت انسان دارد، استاندارد سختگیرانه‌ای برای آن وضع شده است. به طور مثال سازمان جهانی بهداشت توصیه کرده است که غلظت فنول در منابع آب ورودی به تصفیه‌خانه‌ی متعارف آب برای استفاده‌ی جوامع انسانی کم‌تر از $2 \mu g/l$ باشد [۲]. فورفورال نیز با فرمول شیمیایی $C_5H_4O_2$ یک ترکیب آروماتیک سمی است که می‌تواند مشکلات زیادی برای سلامت انسان و محیط زیست ایجاد کند. این ماده ممکن است سبب صدمات برگشت‌ناپذیری به چشم شود. هم‌چنین قرار گرفتن طولانی مدت در معرض فورفورال علاوه بر این‌که بسیار حساسیت‌زاست، به کبد، کلیه و طحال آسیب می‌رساند و ممکن است سبب جهش ژنی و شکل‌گیری تومور شود [۳]. بنابراین به دلیل سمیت بالا، پایداری نسبی در محیط، قابلیت انحلال در آب و مشکلات بهداشتی، حذف این ترکیبات از خروجی پساب پالایشگاه اهمیت بسیاری در حفظ محیط زیست دارد.

تصفیه‌ی بیولوژیکی، جذب کربن فعال، استخراج با حلال، روش‌های الکتروشیمیایی و اکسایش شیمیایی، روش‌های کاربردی برای تصفیه‌ی فنول و فورفورال در پساب‌های صنعتی از جمله پساب پالایشگاه نفت هستند [۴-۶]. امروزه از فرایندهای اکسایش پیشرفته به شکل یک روش کارآمد و مناسب برای

تصفیه‌ی پساب حاوی مواد آلی مقاوم به طور گسترده‌ای استفاده می‌شوند. این فرایندها از طریق انجام واکنش‌های اکسایش-کاهش و واکنش‌های رادیکال آزاد می‌توانند تعداد زیادی از ترکیبات آلی را به ترکیبات معدنی و یا CO_2 و H_2O تبدیل کنند [۷، ۸].

روش تابش‌دهی با باریکه‌ی الکترونی یکی از فناوری‌های اکسایش پیشرفته به منظور حذف آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی محسوب می‌شود که به دلیل کارایی و سرعت عمل آن در مقایسه با سایر روش‌های فوتوئونیواسیون، مانند استفاده از پرتو فرابنفش، اخیراً توجه زیادی به آن شده است [۹]. یکی از اهداف این روش، حذف آلاینده‌های غیرقابل تجزیه‌ی بیولوژیکی از طریق تبدیل آن‌ها به ترکیبات معدنی و ترکیبات آلی قابل تجزیه است. در این تکنولوژی، محلول آبی تحت تابش باریکه‌ی الکترونی پر قدرت قرار می‌گیرد و سه گونه حد واسط فعال، شامل رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet)، الکترون آب پوشیده (e^-_{aq}) و رادیکال هیدروژن (H^\bullet) در محلول تشکیل می‌شود. معادله‌ی (۱) غلظت نسبی هر یک از گونه‌های تولید شده توسط باریکه‌ی الکترونی را برحسب G-value در یک محیط استاندارد تحت تابش پرتو به مدت ۷ تا ۱۰s نشان می‌دهد [۱۰، ۱۱]:



از آن‌جا که گونه‌های فعال تولید شده در این فرایند، میل به واکنش شیمیایی قوی دارند، این مواد در ادامه با انجام واکنش‌های اکسایشی-کاهشی سبب حذف ترکیبات آلی و یا تبدیل آن‌ها به مواد آلی تجزیه‌پذیر می‌شوند.

گزارش‌های منتشر شده از سوی آژانس بین‌المللی انرژی اتمی در سال‌های گذشته بیان‌کننده‌ی فعالیت‌های پژوهشی گسترده در کشورهای مختلف جهان به منظور به کارگیری پرتوهای یونیزان از جمله باریکه‌ی الکترونی در تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی است [۱۲]. به دلیل رویکرد جهانی و اهمیت استفاده از تابش‌دهی باریکه‌ی الکترونی، در ایران نیز در مرکز تحقیقات یزد، مطالعاتی در خصوص اثر باریکه‌ی الکترونی پرتوژنی بر روی آب‌های آلوده و حذف رنگ‌های آزو از پساب صنعت



آنتی‌پیرین و پس از آن ۵ ml از محلول پتاسیم فری سیانید افزوده، و محلول کاملاً به هم زده شد. استخراج با کلروفرم، به صورت متوالی با سه حجم ۵ ml انجام، و در نهایت جذب محلول در طول موج ۴۶۰ nm خوانده شد. اندازه‌گیری غلظت فورفورال نیز پس از تابش‌دهی به روش واکنش با آنتیلین انجام شد [۱۵]. براساس این روش، ۵ ml از هر یک از محلول‌های فورفورال به طور کامل با ۱۵ ml اتانول مخلوط شدند. سپس ۰/۵ ml از آنتیلین و ۵ قطره از اسید هیدروکلریک به آن اضافه شد. پس از مخلوط شدن کامل نمونه، جذب در طول موج ۵۲۰ nm با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. درصد حذف فنول و فورفورال به صورت زیر محاسبه شد:

$$\text{درصد حذف} = (A_0 - A_i) / A_0 \times 100$$

A_i و A_0 به ترتیب جذب بیشینه‌ی هر یک از محلول‌های فنول و فورفورال، قبل و بعد از تابش‌دهی‌اند.

۳. نتایج و بحث

۱.۳ اثر دز جذبی

محلول‌های آبی فنول و فورفورال با غلظت‌های ۲۰ و ۱۰۰ mg/l در دزهای ۱، ۳، ۶ و ۱۰ kGy در معرض تابش‌دهی قرار گرفتند. طیف‌های جذبی این ترکیبات در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که در دز ۱ kGy، حذف فنول به مقدار ۲۱٪ صورت می‌گیرد و با افزایش مقدار دز، درصد حذف فنول افزایش می‌یابد به طوری که در دزهای ۳، ۶ و ۱۰ kGy مقدار حذف به ترتیب به ۸۲، ۹۱ و ۹۸٪ می‌رسد. بنابراین از آنجا که در دز ۶ kGy بیش از ۹۰٪ فنول حذف می‌شود، می‌توان این دز را به عنوان دز بهینه برای حذف فنول در نظر گرفت. هم‌چنین، درصد حذف فورفورال در دز ۱ kGy، ۳۹٪ است. با افزایش دز جذبی مقدار حذف فورفورال افزایش می‌یابد به طوری که در دزهای ۳، ۶ و ۱۰ kGy، این مقدار به ترتیب به ۵۸، ۹۲/۵ و ۹۸/۳٪ می‌رسد و بیان‌کننده‌ی آن است که برای فورفورال نیز می‌توان دز بهینه را ۶ kGy در نظر گرفت.

نساجی صورت گرفته است [۱۳]. اما تاکنون گزارشی در خصوص به کارگیری باریکه‌ی الکترونی برای حذف فنول و فورفورال در پساب‌های نفتی مشاهده نشده است. از این رو در این پژوهش، حذف فنول و فورفورال در محلول‌های استاندارد و در نمونه‌ی پساب یک پالایشگاه نفت در مرکز ایران با استفاده از تابش باریکه‌ی الکترونی بررسی می‌شود.

۲. بخش تجربی

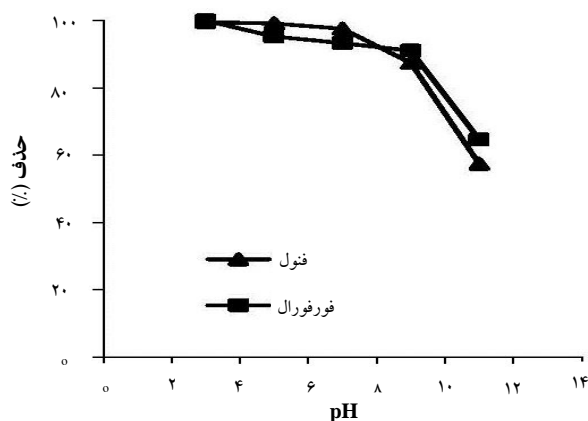
۱.۲ مواد و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل فنول، اتانول (۹۰٪)، آنتیلین، اسید هیدروکلریک، پتاسیم فری سیانید و ۴-آمینوآنتی‌پیرین ساخت شرکت مرک و فورفورال ساخت شرکت سیگما آلدریج است. پساب پالایشگاه نفت از یک پالایشگاه در مرکز ایران تهیه شد. تابش‌دهی الکترونی با استفاده از شتاب‌دهنده‌ی الکترون مدل TT۲۰۰ ساخت شرکت IBA بلژیک انجام گرفت. میزان دز تابش‌دهی نمونه‌ها نیز با فیلم‌های دزیمتری (FWT-۶۰) که بر روی ظروف حاوی نمونه‌ها قرار می‌گرفت به روش اسپکتروسکوپی اندازه‌گیری شد. pH نمونه‌ها با pH سنج Metrohm مدل ۸۲۷ ساخت کشور سوئیس، و اندازه‌گیری جذب فنول و فورفورال با طیف‌سنج فرابنفش- مرئی Perkinlamber Lambda مدل ۲۵ ساخت کشور آمریکا انجام شد. اکسیژن شیمیایی مورد نیاز برای تخریب اکسیداسیونی COD^(۱) در پساب قبل و بعد از تابش‌دهی با طیف‌سنج فرابنفش- مرئی HACH مدل DR5000 ساخت کشور آلمان اندازه‌گیری شد. برای بررسی طیف کروماتوگرافی گازی از دستگاه GC-Mass Agilent مدل ۶۸۹۰ ساخت کشور آمریکا استفاده شد.

۲.۲ روش کار

محلول‌های تهیه شده در ظروف پلکسی گلاس به حجم ۲۰ ml (قطر ۵ cm و ارتفاع ۱ cm) با باریکه‌ی الکترونی تولید شده از شتاب‌دهنده‌ی ۱۰ MeV در گستره‌ی دز ۱ تا ۱۰ kGy تحت تابش قرار گرفتند. اندازه‌گیری غلظت فنول پس از تابش‌دهی به روش ۴-آمینوآنتی‌پیرین انجام شد [۱۴]. براساس این روش، به ۲۰ ml از نمونه‌ی حاوی فنول، مقدار کافی آمونیاک غلیظ اضافه شد

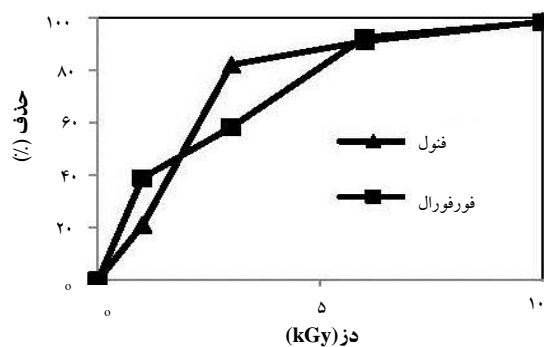
تا pH نهایی به 10 ± 0.2 برسد. سپس ۱ ml محلول ۴-آمینو



شکل ۲. تأثیر pH محلول بر میزان حذف فنول و فورفورال در دز ۶ kGy. تأثیر pH در حذف فورفورال تقریباً مشابه تأثیر آن در حذف فنول است. برای فورفورال نیز بیشینه درصد حذف در pH اسیدی مشاهده می‌شود به طوری که در pH=۳، درصد حذف فورفورال بیش تر از ۹۹/۵ می‌شود. در pH=۷ درصد حذف به ۹۳/۳ کاهش می‌یابد. این روند کاهش با افزایش pH به صورت تدریجی تا pH=۹ ادامه می‌یابد و در pH=۱۱ به ۶۳٪ می‌رسد. کاهش میزان حذف در این محدوده را می‌توان به کاهش غلظت رادیکال هیدروکسیل نسبت داد. در محیط‌های قلیایی گونه، اُکسندهی هیدروپراکسی (HO_2^-) شکل می‌گیرد که با رادیکال هیدروکسیل وارد واکنش می‌شود و در نتیجه با کاهش غلظت رادیکال هیدروکسیل درصد حذف فورفورال نیز کاهش می‌یابد (آنیون HO_2^- مزدوج H_2O_2 است) [۱۷]. بنابراین در ادامه، pH=۳ به عنوان pH بهینه در محدوده ۳ تا ۱۱ برای حذف فورفورال در انجام آزمایش‌ها انتخاب شد.

۳.۳ اثر غلظت اولیه فنول و فورفورال

تأثیر غلظت اولیه فنول و فورفورال در میزان حذف آن‌ها در دز ثابت ۶ kGy و pH بهینه بررسی شد. با توجه به شکل‌های ۳ و ۴، برای هر ۲ ترکیب فنول و فورفورال، مقدار حذف با افزایش غلظت هر دو ترکیب کاهش می‌یابد. شکل ۳ نشان می‌دهد مقدار درصد حذف محلول‌های استاندارد فنول در غلظت‌های کم‌تر از ۲۰ mg/l در دز ۶ kGy بالای ۹۹ است. در حالی که با افزایش غلظت تا ۱۰۰ mg/l، درصد حذف کاهش پیدا می‌کند.



شکل ۱. تأثیر دز بر میزان حذف فنول و فورفورال.

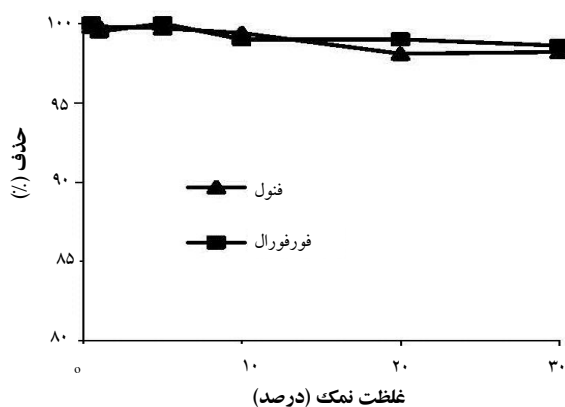
در مجموع با توجه به نتایج حاصل می‌توان دریافت که درصد حذف هر ۲ ترکیب فنول و فورفورال با افزایش دز تابش-دهی افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش دز، غلظت ۲ محصول عمده-ی رادیولیز آب، رادیکال هیدروکسیل و الکترون آب پوشیده فزونی می‌یابد، و در نتیجه واکنش‌های اُکسایش و کاهش و در پی آن مقدار حذف فنول و فورفورال نیز افزایش می‌یابد.

۲.۳ اثر pH محلول

در حذف ترکیبات آلی با استفاده از باریکه‌ی الکترونی، میزان pH محلول نقش اساسی ایفا می‌کند. از این رو اثر pH بر روی حذف فنول و فورفورال در گستره‌ی ۳ تا ۱۱ بررسی شد. نمونه‌ها با استفاده از محلول‌های هیدروکسیدسدیم / اسید هیدروکلریک ۰/۱ M در pH‌های مختلف تنظیم و تابش‌دهی شدند. شکل ۲، تأثیر مقادیر pH را در میزان حذف فنول و فورفورال در دز ۲ kGy نشان می‌دهد. نتایج بیان‌کننده‌ی آن است که درصد حذف فنول با کاهش pH افزایش می‌یابد به طوری که در pH‌های ۳ تا ۵٪، حذف بیش تر از ۹۹ می‌شود. دو احتمال را می‌توان برای افزایش حذف فنول با کاهش pH در نظر گرفت: (۱) بر خلاف محیط اسیدی، در محیط قلیایی غلظت رادیکال هیدروکسیل حاصل از رادیولیز در اثر واکنش با OH^- کاهش می‌یابد، (۲) اختلاف در سرعت واکنش یون فنول/ فنولات ($pK_a=10$) با گونه‌های نسبی (H^+ و e^-_{aq} ، OH^+) می‌تواند منجر به تفاوت در بازدهی حذف در pH‌های متفاوت شود [۱۶]. بنابراین در ادامه، pH=۴ به عنوان مقدار مطلوب برای حذف فنول در انجام آزمایش‌ها انتخاب شد.

فورفورال با استفاده از باریکه‌ی الکترونی بررسی شد. برای این منظور، نمک کلرید سدیم در گستره‌ی غلظتی ۰/۵ تا ۳۰٪ وزنی / حجمی به محلول‌های فنول و فورفورال با غلظت‌های ۲۰ و ۱۰۰ mg/l اضافه شد و پس از تنظیم pH بهینه، محلول‌ها در دز ۶ kGy تابش‌دهی شدند. شکل ۵، تأثیر غلظت نمک را بر کارایی حذف فنول و فورفورال نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، حضور نمک تا غلظت ۳۰٪، تأثیر معنی‌داری بر حذف فنول و فورفورال نشان نمی‌دهد؛ یعنی با افزایش غلظت نمک، تغییری در میزان حذف فنول و فورفورال رخ نمی‌دهد. این اثر را می‌توان به بیش‌تر بودن غلظت رادیکال هیدروکسیل در روش رادیولیز نسبت

داد که موجب می‌شود اثر کاهشی ایجاد شده‌ی نمک تأثیر قابل توجهی بر بازدهی حذف نداشته باشد.

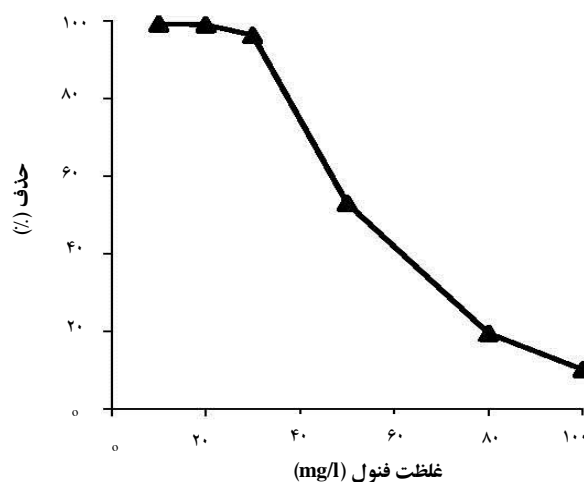


شکل ۵. تأثیر غلظت نمک کلرید سدیم بر حذف فنول و فورفورال در دز ۶kGy

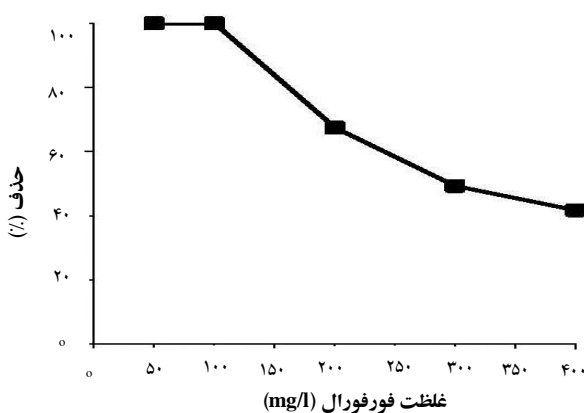
۴. سازوکار حذف فنول و فورفورال با استفاده از باریکه‌ی الکترونی

سازوکار پیشنهادی تخریب فنول در اثر تابش باریکه‌ی الکترونی در شکل ۶ نشان داده شده است. فنول در اثر واکنش با رادیکال هیدروکسیل ناشی از رادیولیز آب عمدتاً به اسید آگزالیک و اسید بنزوئیک تبدیل می‌شود.

براساس منبع موجود که در آن نیز رادیکال هیدروکسیل، عامل اصلی تخریب فورفورال بوده است، سازوکار احتمالی واکنش فورفورال با هیدروکسیل حاصل از رادیولیز آب در شکل ۷ نشان داده شده است [۱۹]. با توجه به این سازوکار، محصول اصلی واکنش رادیکال هیدروکسیل با فورفورال ۱،۱ دی متیل سیکلوپروپان است.



شکل ۳. تغییرات حذف فنول نسبت به غلظت (pH=۴، دز ۶kGy).

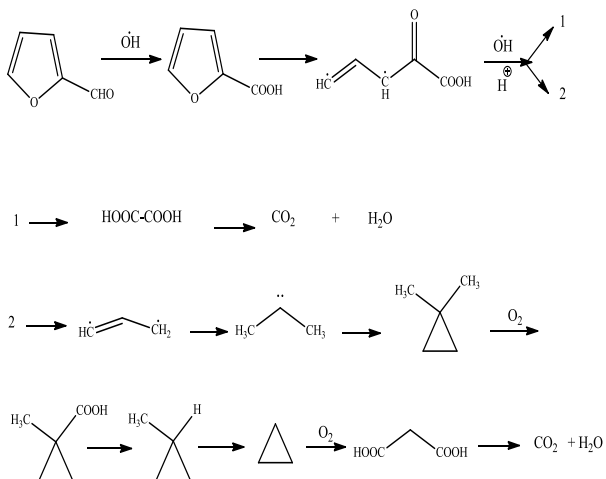


شکل ۴. تغییرات حذف فورفورال نسبت به غلظت (pH=۳، دز ۶kGy).

نتایج حاصل از شکل ۴ برای فورفورال نشان می‌دهد که در غلظت‌های کم‌تر از ۱۰۰ mg/l، درصد حذف بیش از ۹۹/۵ است ولی در غلظت‌های بیش‌تر از این مقدار، درصد حذف کاهش می‌یابد. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده، دز ۶ kGy برای حذف کامل فنول و فورفورال به ترتیب در غلظت‌های بیش‌تر از ۲۰ و ۱۰۰ mg/l کافی نیست و احتمالاً برای افزایش تعداد گونه‌های اُکساینده و کاهنده‌ی حاصل از رادیولیز و افزایش درصد حذف، باید مقدار دز را افزایش داد.

۴.۳ اثر نمک

براساس مطالعات انجام شده، عموماً یون‌های هالید با تشکیل پیوند با رادیکال‌های هیدروکسیل به شکل رباینده عمل می‌کنند و مقدار هیدروکسیل و در پی آن بازدهی حذف را در فاز آبی کاهش می‌دهند [۱۸]. از این نظر با توجه به غلظت بالای نمک در بعضی از پساب‌های نفتی، تأثیر نمک بر روی بازدهی حذف فنول و

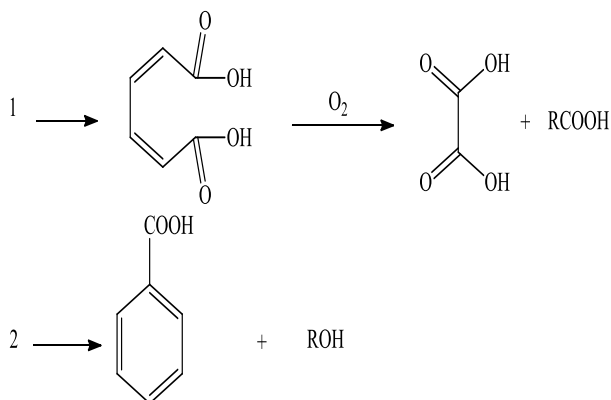
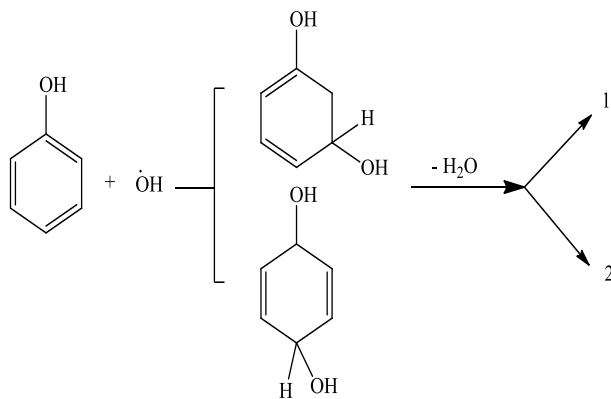


شکل ۷. سازوکار تخریب فورفورال در اثر تابش باریکه‌ی الکترون.

۵. تصفیه‌ی پساب پالایشگاه نفت

فنول یک آلاینده‌ی عمدتاً رایج در پساب پالایشگاه نفت است. از سوی دیگر فورفورال نیز یک حلال استخراج‌کننده یا یک ماده‌ی پایه برای سنتز حلال‌های دیگر است که در صنعت پالایش نفت در ایران کاربرد وسیعی دارد. بنابراین، در پساب‌های نفتی معمولاً فنول و فورفورال در کنار هم وجود دارند. غلظت فنول و فورفورال موجود در پساب پالایشگاه‌های مختلف متفاوت است که به چند نمونه از آنها در جدول ۱ اشاره شده است. حذف هم‌زمان این دو ترکیب به روش تابش‌دهی از اهمیت زیادی برخوردار است. از این نظر، یک نمونه‌ی واقعی پساب از پالایشگاه نفت در مرکز ایران تهیه، و حذف فنول و فورفورال در شرایط بهینه‌ی به دست آمده از آزمایش‌ها بررسی شد. در ابتدا، نمونه از کاغذ صافی عبور داده شد. محلول پس از تنظیم pH، در داخل ظروف پلکسی گلاس ریخته شد و سپس تحت ۶ kGy تابش‌دهی قرار گرفت. شکل ۸، کروماتوگرام حاصل از آنالیز کروماتوگرافی گازی-جرمی پساب نفت را قبل و بعد از تابش-دهی نشان می‌دهد. ترکیبات آلی موجود در نمونه پساب با قله‌های ۱ تا ۱۱ در کروماتوگرام نشان داده شده‌اند. قله‌های ۵ و ۶ به ترتیب مربوط به اجزای فنول و فورفورال‌اند. غلظت اندازه‌گیری شده با دستگاه کروماتوگرافی برای فنول و فورفورال قبل از تابش‌دهی به ترتیب ۲۰ و ۸ mg/l بوده است. پس از تابش‌دهی، غلظت این ترکیبات در نمونه به طور قابل توجهی کاهش یافته است و میزان حذف به ترتیب به

بنابراین پیش‌بینی می‌شود ترکیبات حاصل از تابش‌دهی فنول و فورفورال، غالباً اسید اگزالیک، اسید بنزوئیک و ۱،۱ دی متیل سیکلوپروپان باشند که سمیت آنها بسیار کم‌تر از فنول و فورفورال است. به این ترتیب، علاوه بر این که ترکیبات حاصل از شکستن فنول و فورفورال خطر کم‌تری برای محیط زیست دارند، این ترکیبات تجزیه‌پذیرند و در مراحل دیگر تصفیه، در حضور میکروارگانیسم‌ها و اکسیژن قابل جداسازی از پساب‌اند.



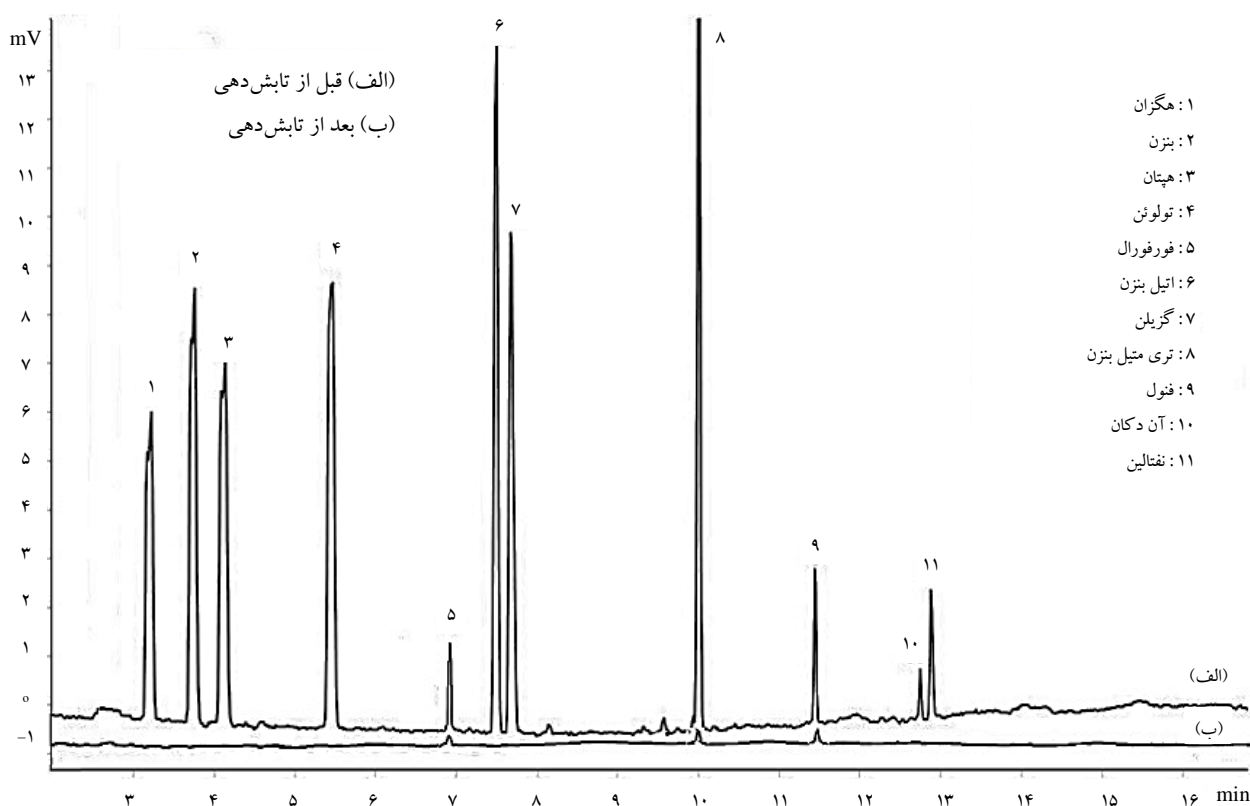
شکل ۸. سازوکار تخریب فنول در اثر تابش باریکه‌ی الکترونی.

(ppm)			
[۲۰]	۳	EL-Amreya	مصر- اسکندریه
[۲۱]	۱۳	SIDI KERIR	مصر- اسکندریه
[۲۲]	۳۷	REDUCE/PETROBRAS	برزیل
[۲۳]	۸	Kirikkale	ترکیه
[۲۴]	۶۱-۱۱۳	Pars	ایران- تهران
[۱۷]	۲۵۰-۹۰۰	Tehran Refinery	ایران

و ۹۸٫۲٪ می‌رسد. از سوی دیگر درصد کاهش COD (۳۴٪) در این نمونه، بیان‌کننده‌ی آن است که باریکه‌ی الکترونی به خوبی قابلیت حذف فنول و فورفورال را دارد و اگرچه بار آلی نمونه را به نسبت کم‌تری کاهش می‌دهد، با تجزیه‌پذیر کردن این گونه ترکیبات، حذف آن‌ها را به کمک روش‌های جانبی دیگر آسان می‌کند.

جدول ۱. مقادیر غلظت فنول و فورفورال در پالایشگاه مختلف

محل	شرکت	غلظت	مرجع
-----	------	------	------



شکل ۸. کروماتوگرام نمونه‌ی پساب نفت قبل (الف) و بعد (ب) از تابش دهی.

۶. نتیجه‌گیری

کم‌تری کاهش پیدا می‌کند. از این نظر می‌توان دریافت که باریکه‌ی الکترونی به خوبی قابلیت تخریب و حذف ترکیبات آلی آروماتیک را در پساب پالایشگاه نفت دارد و اگر چه بار آلی نمونه را به نسبت کم‌تری کاهش می‌دهد، با تجزیه‌پذیر کردن این گونه ترکیبات، سبب آسان شدن حذف آن‌ها با روش‌های جانبی دیگر نظیر تصفیه‌ی بیولوژیکی می‌شود. از این رو تابش دهی، روشی کارا و مؤثر در حذف ترکیبات مقاوم و تجزیه‌ناپذیر به شمار می‌رود. علاوه بر این، حذف هم‌زمان

با توجه به نتایج به‌دست آمده، pH محلول، مقدار غلظت اولیه و مقدار دز تابش دهی در مقدار حذف فنول و فورفورال با استفاده از باریکه‌ی الکترونی مؤثر است، اما حضور نمک تأثیر قابل‌توجهی در حذف این ترکیبات ندارد. هم‌چنین با توجه به نتایج به‌دست آمده از کروماتوگرافی گازی-جرمی، درصد حذف فنول و فورفورال از نمونه‌ی واقعی پساب پالایشگاه نفت در دز بهینه‌ی ۶ kGy بیش از ۹۵ است، در حالی که مقدار COD به نسبت



ترکیبات آلی با استفاده از روش فوق بدون کمک مواد شیمیایی و کاتالیست امکان پذیر است که این خود از نظر اقتصادی بسیار مقرون به صرفه است. همچنین وجود مزیت‌های دیگر در این روش از قبیل ایمنی و عدم ایجاد آلودگی‌های ثانویه و پسماند، عملکرد پیوسته و کنترل خودکار دستگاه، امکان رقابت با سایر روش‌های متداول را فراهم می‌سازد.

پی‌نوشت

مراجع

1. COD: Chemical Oxygen Demand

- [1] F.R. Ahmadun, A. Pendashteh, L.C. Abdullah, D.R.A. Biak, S.S. Madaeni, Z.Z. Abidin, Review of technologies for oil and gas produced water treatment, *J. Hazard. Mater.* **170** (2009) 530-551.
- [2] J. Dezuane, Hand Book of Drinking Water Quality, 2nd ed., Vannos Trand Reinhold, (1997).
- [3] G. Aidan, Agricultural wastes and activated carbon from them for furfural removal from water solutions, *Life Sci. J.* **9** (2012) 2501-2505.
- [4] B.H. Diya'uddeen, W.M.A.W. Daud, A.R. Abdul Aziz, Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review, *Process Saf. Environ. Prot.* **89** (2011) 95-105.
- [5] S.J. Kulkarni, J.P. Kaware, Review on research for removal of phenol from wastewater, *Int. J. Sci. Res. Pub.* **3** (2013) 1-5.
- [6] A. Coelho, A.V. Castro, M. Dezotti, G.L. Sant'Anna Jr, Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* **137** (2006) 178-184.
- [7] M.A. Oturan, J.J. Aaron, Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **44** (2014) 2577-2641.
- [8] F.J. Beltran, M. Gonzalez, F.J. Gonzalez, Industrial wastewater advanced oxidation *Water Res.* **31** (1997) 2405-2414.
- [9] H. Bao, Y. Liu, H. Jia, A study of irradiation in the treatment of wastewater, *Rad. Phys. Chem.* **63** (2002) 633-636.
- [10] W.J. Cooper, E. Cadavid, M.G. Nickelsen, K. Lin, C.N. Kurucz, T.D. Waite, Removing THMs from drinking water using high-energy electron-beam irradiation, *American Water Works Association (AWWA)* **85** (1993) 106-112.
- [11] W.J. Cooper, D.E. Meacham, M.G. Nickelsen, K.Lin, D.B. Ford, C.N. Kurucz, T.D. Waite, The removal of tri-(TCE) and tetrachloroethylene (PCE) from standard solution using high energy electrons, *J. Air Waste Manag. Assoc.* **43** (1993) 1358-1366.
- [12] IAEA-TECDOC-1407. Status of industrial scale radiation treatment of wastewater and its future (2003).
- [13] A. Behjat, M.R. Parsaeian, F. Anvari, M. Kheirkhah, M.R. Tahami, Dicolorization of Reactive Dyes in Aqueous Solutions Using Ionizing Electron Beam Radiation, *J. Water Waste water*, **20** (2009) 26-31.
- [14] C. Kuchhoft, R. Lishka, Sensitive 4-aminoantipyrine method for phenolic compounds, *Anal. Chem.* **23** (1951) 1783-1788.



- [15] M. William Jr. Foley, E. Guy Sanford, Jr. Herbert McKennis, The mechanism of the reaction of aniline with furfural in the presence of acid, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5489–5491.
- [16] J. Hoigne, H. Bader, The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in standard solutions, *Water Res.* **10** (1976) 377–386.
- [17] S.M. Borghei, S.N. Hosseini, Comparison of furfural removal by different photooxidation methods, *Chem. Eng. J.* **139** (2008) 482–488.
- [18] E.M. Knipping, M.J. Lakin, K.L. Foster, P. Jungwirth, D.J. Tobias, R.B. Gerber, D. Dabdub, B.J. Finlayson-Pitts, Experiments and simulations of ion-enhanced interfacial chemistry on standard NaCl aerosols, *Science*, **288** (2000) 301–306.
- [19] C. Kang, X. Tang, X. Jiao, P. Guo, F. Quan, X. Lin, Degradation of Furfural by UV/O₃ Technology, *Chem. Res. Chinese. U.* **25** (2009) 451-454.
- [20] E-S.Z. El-Ashtoukhy, Y.A. El-Taweel, O. Abdelwahab, E.M. Nassef, Treatment of petrochemical wastewater containing phenolic compounds by electrocoagulation using a fixed bed electrochemical reactor, *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** (2013) 1534–1550.
- [21] O. Abdelwahab, N.K. Amin, E-S.Z. El-Ashtoukhy, Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater, *J. Hazard. Mater.* **163** (2009) 711–716.
- [22] F.V. Santos, E.B. Azevedo, G.L. Sant'Anna Jr, M. Dezotti, Photocatalysis as a tertiary treatment for petroleum refinery wastewaters, *Braz. J. Chem. Eng.* **23** (2006) 451-460.
- [23] Ş. Demirci, B. ErdoĖan, R. Özcimder, Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids, *Water Res.* **32** (1998) 3495-3499.
- [24] S. Yaghmaei, R. Asr, P. Moslemi, Experimental comparison of two modifications of activated sludge for treatment of furfural-containing wastewater, *Iranian J. Chem. Eng.* **2** (2005) 3-9.