



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## بررسی حذف ان-متیل پیرولیدون از پساب پتروشیمی با استفاده از فرایند فتو-فنتون (مطالعه موردی پتروشیمی واحد بندر ماهشهر)

داوود جلیلی ناغان<sup>۱\*</sup>، عبدالمجید فدائی<sup>۲</sup>، علیرضا محمودی<sup>۳</sup>، روح الله خدادادی<sup>۱</sup>، شهناز رزازی<sup>۲</sup>

- ۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران
- ۲- معاونت بهداشتی دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران
- ۳- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران

### اطلاعات مقاله: چکیده

**تاریخ دریافت:** ۱۴۰۰/۰۳/۰۴  
**تاریخ ویرایش:** ۱۴۰۰/۰۳/۲۹  
**تاریخ پذیرش:** ۱۴۰۰/۰۳/۳۱  
**تاریخ انتشار:** ۱۴۰۰/۰۳/۳۱

**زمینه و هدف:** ان-متیل پیرولیدون یک حلال عالی قوی، با خصوصیات سمی و اکولوژیکی که از نظر تاریخی به دلایلی کاربرد وسیعی در صنایع شیمی و پتروشیمی پیدا کرده است. به دلیل اثرات بهداشتی و ایمنی، سمیت و زیست محیطی پساب‌های حاوی NMP، این فاضلاب‌ها بایستی قبل از روش‌های تصفیه بیولوژیکی، مورد پیش تصفیه قرار گیرند که این مطالعه با هدف حذف ان-متیل پیرولیدون انجام گرفت.

**روش بررسی:** در این روش محلول‌های اسیدسولفوریک، سولفات آهن ۷، آب اکسیژنه، هیدروکسید سدیم و آب مقطر درون راکتور به ترکیبات ان-متیل پیرولیدون اضافه شده و طی دو مرحله اختلاط کامل و اضافه نمودن محلول‌ها، فرایند حذف انجام می‌گردد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که فرایند فنتون نمی‌تواند به طور موفقیت‌آمیزی برای تصفیه فاضلاب فرضی پالایشگاه حاوی NMP به کار رود. اما فرایند فتو-فنتون می‌تواند ترکیب NMP را معدنی‌سازی و تخریب کند، افزایش در غلظت  $H_2O_2$  تا دوزاژ بهینه ۱ mL، منجر به بالاترین تخریب (۹۴ درصد) و کاهش COD (۴۲/۱ درصد) گردید.

**نتیجه‌گیری:** می‌توان گفت که اکسیداسیون پیشرفته توسط واکنش فتو-فنتون می‌تواند یک فناوری اکسیداسیون پیشرفته امیدبخش برای تجزیه و پیش تصفیه فاضلاب‌های حاوی NMP برای تصفیه بیولوژیکی به شمار رود.

**واژگان کلیدی:** ان-متیل پیرولیدون، فنتون، فتو-فنتون، ماهشهر

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

D.jalili225@gmail.com

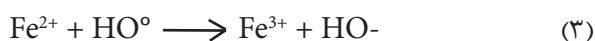
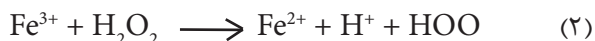
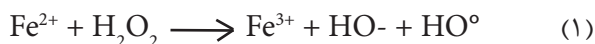
Please cite this article as: Jalili Naghan D, Fadaei A, Mahmoodi A, Khodadadi R, Razazi Sh. Removal N-Methyl Pyrrolidone from petrochemical effluent using photo-Fenton process: a case study of Mahshahr port petrochemical unit. Iranian Journal of Health and Environment. 2021;14(1):147-58.

## مقدمه

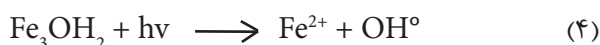
در سال‌های اخیر، کمیت و کیفیت آب به یکی از نگرانی‌ها اصلی در سطح جهان تبدیل شده است. هر روز مقادیر زیادی از آب بوسیله آلاینده‌های مختلف خانگی و صنعتی آلوده می‌شود (۱). متاسفانه در بسیاری از مناطق دنیا فاضلاب‌های صنعتی به طور مستقیم به آب‌های سطحی تخلیه شده که منجر به اثرات منفی به اکوسیستم و زندگی انسان گردیده است. هر نوع صنعت ترکیب خاصی از آلاینده‌ها را تولید می‌کند، بنابراین روش تصفیه پساب هر نوع صنعت باید متفاوت باشد (۲). ترکیب ان متیل ۲- پیرولیدین (NMP)، مایعی بی‌رنگ مایل به زرد کم‌رنگ با بوی ملایم آمین است که در آب و حلال‌های رایج قابل حل است و دارای فرمول شیمیایی  $C_5H_9NO$  است (۳، ۴).

پساب‌های ناشی از فرایندهای صنایع نفت و پتروشیمی مملو از انواع ترکیبات آلی نفتی و حلال‌هایی از جمله NMP است که در صورت عدم تصفیه مناسب، محیط زیست و سلامتی انسان‌ها را به شدت تهدید می‌کنند (۵). اجزای فاضلاب‌های پتروشیمی شامل ترکیبات آروماتیک و آلیفاتیک بوده که از لحاظ ساختاری خیلی پیچیده و سمی هستند، که در غلظت‌های بالا بازدارنده روش‌های تصفیه بیولوژیکی هستند (۶). فرایندهای فیزیکی و فیزیکی- شیمیایی، مانند جذب سطحی کربن فعال یا انعقاد، لخته‌سازی می‌تواند بسیار کارا باشند، با این وجود نیاز به مصرف زیاد این فرایندها در تصفیه ثانویه کاربرد آنها را نامطلوب و غیر اصولی می‌سازد. راه حل جایگزین برای این تکنولوژی‌های تصفیه متعارف می‌تواند در کاربرد فرایندهای پیشرفته (AOP) یافت شود (۷). این فرایندهای اکسیداسیون تکنولوژی‌های موثری بوده که در مقیاس‌های وسیع برای کاهش و تخریب آلاینده‌های آلی، تصفیه لجن، افزایش قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی مواد آلی مقاوم، تخریب میکروآلاینده‌ها و حذف رنگ و بو مورد استفاده قرار می‌گیرند. در بین روش‌های مختلف AOP ها  $(Fe^{2+}, H_2O_2)$ ،  $(Fe^{2+}, UV, H_2O_2)$ ،  $(UV, H_2O_2)$ ،  $(UV, O_3, H_2O_2)$ ،  $(H_2O_2, O_3)$ ،  $(TiO_2, O_3, H_2O_2)$ ،  $(TiO_2, O_3)$  به همراه تابش الکترون، فرایندهای فنتون گزینه نسبتاً ارزان و آسانی برای بهره‌برداری و نگهداری محسوب می‌شود (۸). همانطور که از معادلات ۱،

۲ و ۳ بر می‌آید، کارایی فرایند فنتون اغلب وابسته به بازدهی محدود معدنی‌سازی آلاینده آلی به دلیل تشکیل کمپلکس‌های آلی  $Fe^{3+}$  پایدار است که می‌تواند از سیکل کاتالیکی فنتون جلوگیری کند (۹، ۱۰).



میزان تجزیه آلاینده‌های آلی توسط فرایند فنتون یا سایر مواد شبیه فنتون با افزودن تابش فرابنفش (با طول موج‌های بیشتر از ۲۰۰) به شدت افزایش می‌یابد. تحت این شرایط همانطور که ملاحظه شده، فتولیز باعث تولید دوباره  $Fe^{2+}$  از  $Fe^{3+}$  می‌شود (معادله ۴) (۹).



بنابراین استفاده از تابش UV می‌تواند کمپلکس‌هایی تشکیل دهد که قادر به تجزیه است و به یون‌های  $Fe^{3+}$  اجازه می‌دهد در سیکل کاتالیکی فنتون شرکت کند (۱۰). در تحقیقی که Ayodele و همکاران در سال ۲۰۱۱ بر روی تجزیه فنل در فرایند فتو-فنتون توسط اسید فسفریک اصلاح شده با کوآلین حمایت شده با کاتالیست فریک-اگزالات انجام دادند نتایج مطلوبی در جهت حذف بدست آمده است (۱۱).

در تحقیق Alalm و همکاران نیز در سال ۲۰۱۵، راندمان‌های حذف آفت‌کش‌ها توسط روش فتو-فنتون با افزایش  $H_2O_2$  ارتقاء پیدا نمود. حداکثر تجزیه آفت‌کش‌ها زمانی به دست آمد که دوز  $H_2O_2$  از ۵/۱ g/L بیشتر نشد. افزایش بیشتر غلظت  $H_2O_2$  تجزیه آفت‌کش‌ها را کاهش داد که نتایج رضایت بخش بوده است (۱۲). Ramirez و همکاران طی مطالعه‌ای که در سال ۲۰۰۷ بر روی اکسیداسیون شبه فنتون محلول‌های Orange با استفاده از کاتالیست داشتند، در  $pH=3$  بهترین نتایج را کسب کردند (۱۳). با توجه به اهمیت مسائل زیست محیطی و خطرات ناشی از فاضلاب‌های دارای اینگونه مواد شیمیایی مانند ان متیل پیرولیدون در این مطالعه سعی شده که کارایی روش‌های فنتون و فتو-فنتون در شکستن حلقه

درصد، هیدروژن پروکسید ( $H_2O_2$ ) ۳۰ درصد، سولفات آهن ۷ آبه ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )، اسید سولفوریک ( $H_2SO_4$ ) با درجه خلوص بیش از ۹۹/۹۹ درصد و هیدروکسید سدیم (NaOH) تهیه گردیدند. ضمناً آب دوبار تقطیر در تمامی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام گردید. مهمترین متغیرهای پژوهش و موثر بر عملکرد فرایندها بررسی و مقادیر بهینه انتخاب شدند که در جدول ۱ به طور خلاصه نشان داده شده‌اند.

بنزنی ترکیب مقاوم ان متیل پیرولیدون (NMP) و حذف این ترکیبات در پساب خروجی یک واحد بوتادین پتروشیمی را با هدف افزایش تجزیه پذیری بیولوژیکی با رویکرد کارایی بیشتر و هزینه‌های اقتصادی کمتر مورد بررسی قرار دهد.

## مواد و روش‌ها

– مواد آزمایشگاه

در این تحقیق، ترکیب NMP با درجه خلوص بیش از ۹۹

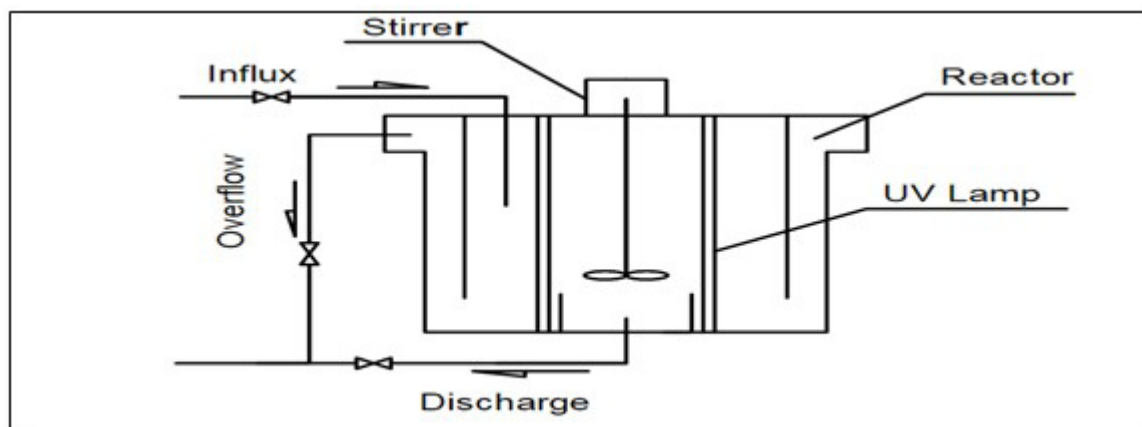
جدول ۱- متغیرها، گستره مقادیر و مراحل آزمایشی مورد نظر در تحقیق

ردیف	متغیر	گستره مقادیر	واحد
۱	غلظت NMP محلول در آب	۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰	mg/L
۲	دوز $H_2O_2$	۰/۵، ۱، ۲ و ۳	mL
۳	دوز $Fe^{+2}$	۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰	mg/L
۴	pH	۲، ۳ و ۴	–
۵	زمان	۳۰، ۶۰ و ۹۰	min

شده، فراهم می‌کرد. مدل همزن به کار رفته برای هر دو راکتور، IKA -RCT بود. درون این فتوراکتور هر بار ۱ L نمونه حاوی ترکیب NMP در تماس مستقیم با  $H_2O_2$  و اشعه UV و  $Fe^{2+}$  قرار می‌گرفت که البته در راکتور فنتون، فاقد تابش UV بود. لامپ‌های تابش کننده اشعه UV مدل  $AL_3OW$  به تعداد ۴ عدد با ولتاژ ۱۰ V ساطع کننده اشعه فرابنفش با طول موج ۲۵۴ nm از جنس کوارتز بود که بر روی یک صفحه فلزی سوراخ‌دار در بالای راکتور به منظور عبور نور قرار گرفت. لامپ در نظر گرفته شده در این طرح از نوع پرتو فرابنفش با فشار متوسط بود. لامپ‌های با فشار متوسط به خاطر بازده تابشی بالاتری که دارند، برای تصفیه خانه‌هایی با ظرفیت بالا (بیش از حدود ۳ میلیون گالن در روز) مناسب‌تر هستند. تصویر این لامپ‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین از طریق این سوراخ‌ها تزریق  $H_2O_2$  و  $Fe^{2+}$  و نیز تنظیم pH انجام گردید.

– راکتور اکسیداسیون پیشرفته فنتون و فتو-فنتون  
این مطالعه متشکل از دو راکتور فنتون و فتو-فنتون بود. راکتور فنتون، یک راکتور استوانه‌ای شکل شیشه‌ای با جریان ناپیوسته مجهز به همزن در مقیاس bench، سیستم ورودی و خروجی و نیز پمپ جمع‌کننده پساب خروجی بود که شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده است. حجم آن راکتور یک لیتر و دارای یک همزن الکتریکی در بالا بود.

همچنین راکتور فرایند فتو-فنتون یک راکتور استوانه‌ای شکل شیشه‌ای با جریان ناپیوسته مجهز به همزن در مقیاس bench، لامپ‌های UV، سیستم ورودی و خروجی و پمپ جمع‌کننده پساب خروجی بود (شکل ۱). حجم کلی راکتور ۳ L و دو جداره بوده که حجم داخلی آن ۱ L بود که در طی آزمایش اختلاط کافی را به منظور اختلاط دائم نمونه‌ها و توزیع هر چه بهتر رادیکال‌های آزاد تولید شده ناشی از پراکسید هیدروژن اضافه



شکل ۱- شماتیک آزمایشگاهی راکتور مورد استفاده در فرایند فتو-فنتون

محلول استوک با غلظت  $1000 \text{ mg/L}$  گردید. روش Wolf و Nordmann (۱۹۷۷) برای تعیین COD با دی کرومات پتاسیم ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) به عنوان عامل اکسید کننده در محلول اسیدی  $\text{H}_2\text{SO}_4$  توسط روش Closed reflux به کار رفت (روش استاندارد رنگ سنجی در  $600 \text{ nm}$ ) و از  $\text{AgSO}_4$  به عنوان کاتالیزور استفاده شد. میزان جذب محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر قرائت شد. لازم به ذکر است که برای تهیه تمام محلول‌های مورد نیاز برای آنالیز COD از استاندارد متد شماره 5220C استفاده شد (۱۴).

### یافته‌ها

#### فرایند فنتون

جهت ارزیابی امکان تجزیه پذیری NMP توسط فرایند فنتون آزمایشات مقدماتی انجام گردید که همه آنها در بازه زمانی  $60 \text{ min}$  انجام شدند. pH طبیعی محلول برابر  $7/95$  بود لذا با اضافه کردن اسید، pH آن در محدوده ۳ تنظیم گردید. غلظت‌های NMP و  $\text{Fe}^{2+}$  به ترتیب  $500$  و  $50 \text{ mg/L}$  مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت، مجموعاً چهار مرحله آزمایش با غلظت‌های مختلف  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0/5$ ،  $1$ ،  $2$  و  $3$  در بازه‌های زمانی  $60 \text{ min}$  انجام شد. نتایج آزمایش نشان دادند که تجزیه و معدنی‌سازی فرایند NMP،  $\text{Fe}^{2+}$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2$  در تاریکی قابل چشم‌پوشی بود. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که فرایند

#### انجام آزمایش

روش آزمایش تاثیر غلظت متغیرهای مختلف: در هر مرحله از آزمایش، مقادیر یک لیتر محلول حاوی ترکیب NMP به همراه غلظت‌های معین  $\text{Fe}^{2+}$  درون راکتور ریخته شده و سپس غلظت معین از  $\text{H}_2\text{O}_2$  درون محلول مذکور تزریق می‌گردد تا طی مدت زمان‌های تعیین شده مورد اختلاط قرار گرفته و از راکتور مذکور نمونه گیری بعمل آید. مقدار pH در طول واکنش توسط محلول‌های NaOH و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  کنترل گردید. همه آزمایشات با دو بار تکرار با مشخصات جدول ۲ طبق برنامه انجام پذیرفت و میانگین داده‌ها مورد استفاده قرار گرفت. تمام مراحل آزمایشگاهی برای روش‌های فنتون و فتو-فنتون بغیر از متغیر استفاده از لامپ UV مشابه بود. در تهیه غلظت‌های مختلف اولیه NMP طبق جدول ۲، مقدار NMP مورد نیاز توزین و بلافاصله در بالن  $1000 \text{ mL}$  به حجم رسانده شد. سپس به وسیله یک همزن مگنت‌دار کاملاً میکس شدند. در این مرحله تجزیه و معدنی‌سازی NMP، با کاهش در مقدار اکسیداسیون مورد نیاز شیمیایی (COD) و همچنین آنالیز پیک‌های خروجی سیستم گاز کروماتوگرافی قضاوت شدند. همچنین غلظت‌های مختلف  $\text{H}_2\text{O}_2$   $30$  درصد در  $\text{pH}=3$  به فتوراکتور تزریق شدند. سیستم برای هر غلظت تزریقی  $\text{H}_2\text{O}_2$  به مدت  $90 \text{ min}$  بهره‌برداری گردید. جهت تهیه محلول با غلظت‌های معین اولیه  $\text{Fe}^{2+}$ ، ابتدا اقدام به تهیه

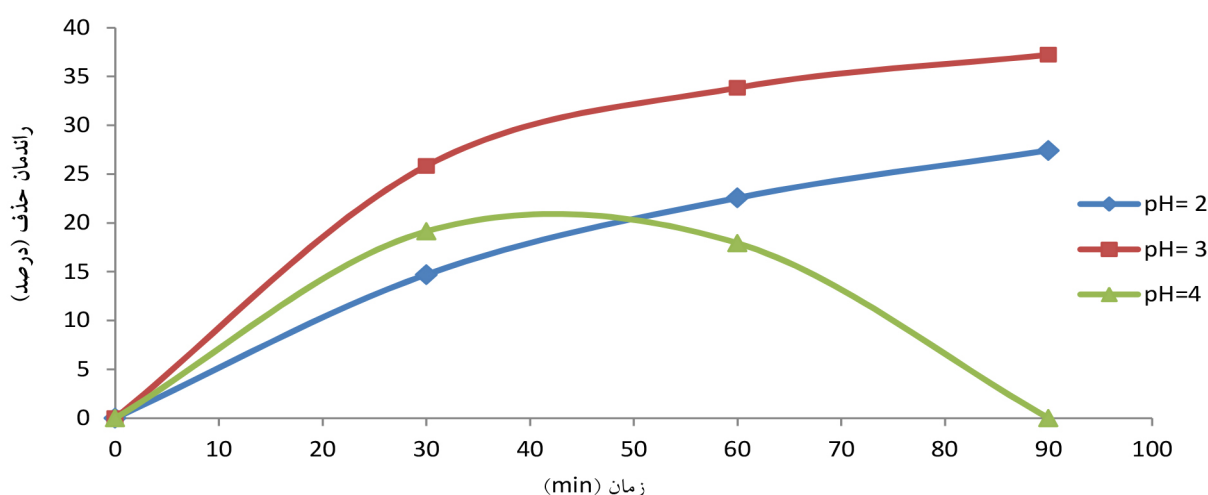
طی زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ min از شروع واکنش، دارای مقادیر حذف قابل ملاحظه COD به ترتیب ۸۵/۲۵، ۸۵/۳۳ و ۲۳/۳۷ درصد مشاهده شده است. بعلاوه اینکه در زمان‌های ۶۰ و ۹۰ min از شروع واکنش، به ترتیب ۷۵ و ۹۲ درصد شکست حلقه بنزنی NMP اتفاق افتاده که از نظر آماری قابل اهمیت است. نمودار ۱ مقادیر حذف COD واکنش فتو-فنتون در pH های مختلف را به همراه تغییر زمان نشان می‌دهد.

فنتون در شکستن حلقه بنزنی ترکیب NMP و همچنین معدنی‌سازی آن نمی‌تواند فرایند موافقی باشد. فرایند فتو-فنتون اثر pH:

نتایج به دست آمده برای تجزیه NMP با استفاده از کاتالیست  $Fe^{2+}$  در سه مقادیر pH در جدول ۲ نشان داده شده است. بهترین نتایج تجزیه NMP در pH برابر با ۳ اتفاق افتاده است بطوریکه

جدول ۲- تاثیر pH بر فرایند فتو-فنتون جهت حذف NMP از محلول مورد مطالعه

ردیف	pH	زمان (min)	$Fe^{2+}$ (mg/L)	$H_2O_2$ (mg/L)	C NMP	درصد حذف COD	درصد کاهش سطح پیک‌های GC
۱	۲	۳۰	۵۰	۱	۵۰۰	۷۱/۱۴	۰
۲	۲	۶۰	۵۰	۱	۵۰۰	۵۷/۲۲	۰
۳	۲	۹۰	۵۰	۱	۵۰۰	۴۳/۲۷	۹۳
۱	۳	۳۰	۵۰	۱	۵۰۰	۸۵/۲۵	۰
۲	۳	۶۰	۵۰	۱	۵۰۰	۸۵/۳۳	۷۵
۳	۳	۹۰	۵۰	۱	۵۰۰	۲۳/۳۷	۹۲
۱	۴	۳۰	۵۰	۱	۵۰۰	۱۴/۱۹	۰
۲	۴	۶۰	۵۰	۱	۵۰۰	۹۲/۱۷	۰
۳	۴	۹۰	۵۰	۱	۵۰۰	۰	۹۴

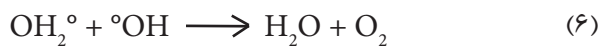
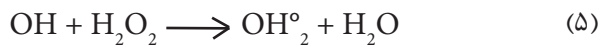


نمودار ۱- میزان حذف COD در مقادیر مختلف pH (NMP= ۵۰۰ mg/L،  $Fe^{2+}$ = ۵۰ mg/L،  $H_2O_2$  (30%) = ۱ mL)

اثر غلظت‌های مختلف  $H_2O_2$ :

نسبت پراکسید هیدروژن به ترکیب آلی مورد نظر بسیار تحت تاثیر سایر ترکیبات آلی موجود در محیط هستند که واکنش رادیکال هیدروکسیل با آنها اجتناب ناپذیر است. بنابراین نسبت  $H_2O_2$ ، سوبسترا يك پارامتر بسیار مهم است که باید مقدار بهینه آن تعیین گردد. نتایج به دست آمده برای هر یک از غلظت‌های تزریق شده از هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد در جدول ۳ نشان داده شده است. نمودار ۲ نیز تاثیر غلظت پراکسید هیدروژن را بر کارایی فرایند نشان می‌دهد. در مقدار ۵ mL (۳۰ درصد)  $H_2O_2$ ، راندمان حذف COD از ۶۲/۲۰ درصد در زمان ۳۰ min از شروع واکنش به ۶۷/۲۲ درصد در ۹۰ min می‌رسد. این در حالیست که در مقادیر ۱ mL (۳۰ درصد)  $H_2O_2$  راندمان حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی از ۸۵/۲۵ درصد در زمان ۳۰ min به ۲۳/۳۷ درصد در زمان ۹۰ min رسید که باعث بهبود کارایی حذف COD گردید. همانطور که از معادلات ۵ و ۶ بر می‌آید، نتایج مطالعه نشان

داد در مقادیر  $H_2O_2$  از ۱ mL نه تنها هیچ بهبود قابل ملاحظه‌ای در حذف NMP و شکست حلقه آن رخ نمی‌دهد بلکه تزریق بیش از اندازه  $H_2O_2$  باعث واکنش مقادیر اضافه آن با رادیکال‌های هیدروکسیل به جای واکنش با مواد آلی می‌شود لذا غلظت مذکور به‌عنوان غلظت بهینه  $H_2O_2$  در این فرایند انتخاب می‌گردد (۱۴).



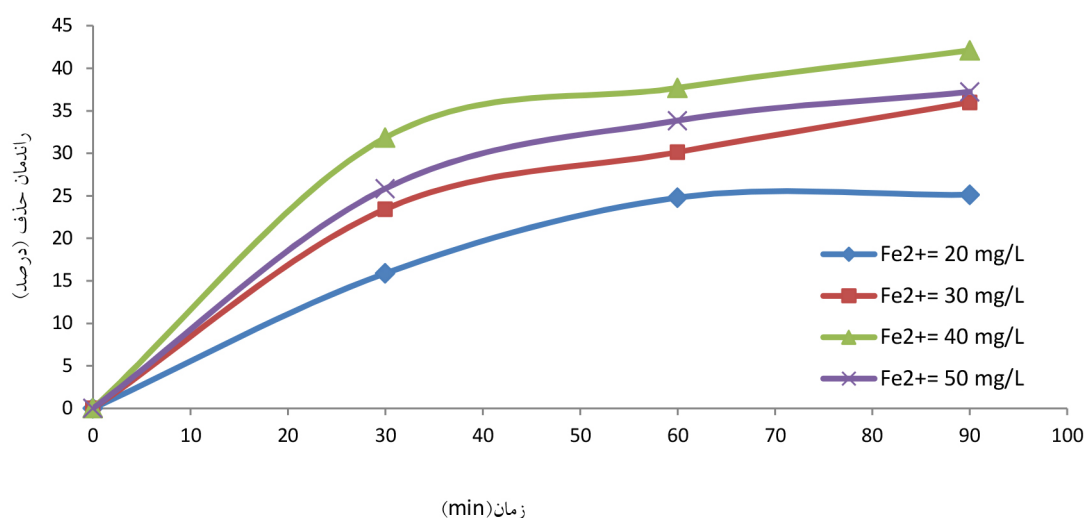
در واقع، حضور بیش از حد پراکسید هیدروژن نقش بازدارندگی از تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل را در پی دارد و موجب کاهش بازده فرایند می‌گردد. در نتیجه با حذف این رادیکال‌ها که عامل اصلی در فرایند فتو-فنتون هستند، کارایی سیستم افت پیدا می‌کند، همچنین بقایای  $H_2O_2$  پس از واکنش فتو-فنتون مقادیر COD را افزایش می‌دهد (۱۵، ۱۶).

جدول ۳- اثر غلظت‌های مختلف  $Fe^{2+}$

ردیف	pH	زمان (min)	$Fe^{2+}$ (mg/L)	$H_2O_2$ (mg/L)	C NMP	درصد حذف COD	درصد کاهش سطح پیک‌های GC
۱	۳	۳۰	۵۰	۱	۵۰۰	۸۳/۱۵	۰
۲	۳	۶۰	۵۰	۱	۵۰۰	۷۸/۴۳	۰
۳	۳	۹۰	۵۰	۱	۵۰۰	۱۳/۵۳	۶۱
۱	۳	۳۰	۵۰	۱	۵۰۰	۴۳/۲۳	۰
۲	۳	۶۰	۵۰	۱	۵۰۰	۱۴/۳۰	۰
۳	۳	۹۰	۵۰	۱	۵۰۰	۳۶	۷۸
۱	۳	۳۰	۵۰	۱	۵۰۰	۸۳/۱۳	۰
۲	۳	۶۰	۵۰	۱	۵۰۰	۷/۳۷	۰
۳	۳	۹۰	۵۰	۱	۵۰۰	۱/۴۲	۹۲
۱	۳	۳۰	۵۰	۱	۵۰۰	۸۴/۲۵	۰
۲	۳	۶۰	۵۰	۱	۵۰۰	۸۵/۳۳	۰
۳	۳	۹۰	۵۰	۱	۵۰۰	۲۳/۸۳	۹۴

درصد می‌رسد و میزان شکست حلقه بنزنی NMP هم در پایان فرایند ۶۱ درصد بود. تزریق بیشتر  $Fe^{2+}$  به فرایند تا  $40 \text{ mg/L}$ ، همچنان باعث بهبود درصد کاهش COD گردید، به طوری که راندمان حذف از  $83/31$  درصد در زمان  $30 \text{ min}$  به  $1/42$  درصد رسید. این میزان حذف با افزایش بیشتر آهن تا  $50 \text{ mg/L}$  کمی دچار افت شد. بنابراین، غلظت بهینه  $Fe^{2+}$  برای حذف NMP توسط فرایند فتو-فنتون،  $40 \text{ mg/L}$  در نظر گرفته شد.

در این مطالعه از غلظت‌های  $20$ ،  $30$ ،  $40$  و  $50 \text{ mg/L}$   $Fe^{2+}$  استفاده شد و مقدار بهینه pH (pH=۳) و  $H_2O_2$  (۱ mL) استفاده شد، نتایج نشان داد به طور کلی افزایش دوزاژ  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  از  $20$  تا  $30$  و  $40 \text{ mg/L}$  باعث بهبود تجزیه NMP می‌گردد. با این حال، در دوزاژهای بالاتر از  $40 \text{ mg/L}$  برای  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  راندمان حذف NMP و COD تقریباً ثابت باقی می‌ماند (۱۵). با توجه به نتایج، در غلظت  $20 \text{ mg/L}$  از  $Fe^{2+}$ ، راندمان حذف COD به  $13/25$



نمودار ۲- تاثیر غلظت‌های مختلف  $Fe^{2+}$  بر روی کارایی حذف COD فرایند فتو-فنتون ( $pH=3$ ،  $H_2O_2=1 \text{ mL}$ ،  $NMP=500 \text{ mg/L}$ )

گردید و در دوزاژ بالاتر از  $4$  و  $5 \text{ g/L}$  برای  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  کارایی حذف آفت‌کش‌ها و COD اغلب ثابت ماند. دوزاژ نسبتاً بالای  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  مربوط به مصرف برخی از یون‌های  $Fe^{2+}$  در انعقاد ذرات معلق ریز موجود در فاضلاب بود.

#### اثر غلظت‌های مختلف NMP:

همانطور که در جدول ۴ اشاره شده است، سه غلظت مختلف NMP ( $100 \text{ mg/L}$ ،  $300 \text{ mg/L}$  و  $500 \text{ mg/L}$ ) درون راکتور فتو-فنتون در معرض تابش UV در طی زمان  $60 \text{ min}$  قرار گرفته است و در بازه‌های زمانی مختلف  $30$ ،  $60$  و  $90 \text{ min}$  نمونه‌برداری گردید.

میزان اکسیداسیون ترکیبات آلی بسیار وابسته به غلظت اولیه یون فرو بوده و نسبت فرو به فریک تفاوت چندانی در میزان اکسیداسیون ایجاد نمی‌کند. همچنین بخشی از تاثیر pH در اکسیداسیون به میزان تولید یون فرو در pH های مختلف بر می‌گردد و همان‌گونه که بیان گردید در pH اسیدی تولید یون فرو در محلول بیشتر است (۱۶). در تحقیقی که Alalm و همکاران در سال ۲۰۱۵ میلادی در مقایسه فتوکاتالیز  $TiO_2$  و فتو-فنتون برای تصفیه فاضلاب صنایع آفت‌کش‌ها پیرامون شرایط بهره‌برداری، کینتیک‌ها و هزینه‌ها انجام دادند مشاهده شد که افزایش دوز  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  از  $1$  تا  $3 \text{ g/L}$  باعث بهبود در تجزیه آفت‌کش‌ها

جدول ۴- متغیرهای اثر  $NMP = 100 \text{ mg/L}$  در فرایند فتو-فنتون جهت حذف  $NMP$

ردیف	pH	زمان (min)	$Fe^{2+}$ (mg/L)	$H_2O_2$ (mg/L)	C NMP	درصد حذف COD	درصد کاهش سطح پیک‌های GC
۱	۳	۳۰	۴۰	۱	۱۰۰	۵۷/۸	۰
۲	۳	۶۰	۴۰	۱	۱۰۰	۵/۲۴	۰
۳	۳	۹۰	۴۰	۱	۱۰۰	۷۷/۳۸	۵۰
۱	۳	۳۰	۴۰	۱	۱۰۰	۵۴/۱۹	۰
۲	۳	۶۰	۴۰	۱	۱۰۰	۴۲/۲۹	۰
۳	۳	۹۰	۴۰	۱	۱۰۰	۲۸/۴۰	۸۸
۱	۳	۳۰	۴۰	۱	۱۰۰	۸۳/۳۱	۰
۲	۳	۶۰	۴۰	۱	۱۰۰	۷/۳۷	۰
۳	۳	۹۰	۴۰	۱	۱۰۰	۱/۴۲	۹۲

با کاهش مقدار  $Fe^{2+}$  در یک آزمایش تکمیلی در غلظت بهینه  $300 \text{ ppm}$  نتایج نشان دادند که با بهینه سازی مقادیر آهن با غلظت مطلوب  $Fe^{2+} = 20 \text{ mg/L}$  راندمان حذف افزایش می‌یابد، که این مطلب نشان می‌دهد که در غلظت‌های پایین  $NMP$ ، کاهش  $Fe^{2+}$  باعث حذف بیشتر COD می‌گردد. بنابراین می‌توان از جدول ۴ برای غلظت  $NMP = 500 \text{ mg/L}$  نتیجه گرفت که متغیر  $Fe$  مهمترین فاکتور در حذف  $NMP$  است. جدول ۵ غلظت‌های بهینه نهایی هر یک از متغیرها در غلظت  $NMP = 300 \text{ mg/L}$  را به وسیله فرایند فتو-فنتون نشان می‌دهد. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که تجزیه آلاینده در غلظت‌های کمتر اثرات مطلوب‌تری دارد و البته با نتایج بسیاری مطالعات در این زمینه همخوانی دارد (۱۷-۱۹).

بدیهی است که با افزایش زمان تصفیه راندمان تجزیه بهبود می‌یابد، بنابراین هنگامی که  $NMP$  با غلظت اولیه  $100 \text{ mg/L}$  به فتوراکتور تزریق می‌گردد، کارایی حذف COD از  $57/8$  درصد در زمان  $30 \text{ min}$  از شروع فرایند به  $77/38$  درصد در زمان  $90 \text{ min}$  می‌رسد. میزان تخریب حلقه‌های بنزنی نیز در پایان واکنش  $50$  درصد است. با افزودن بیشتر  $NMP$  تا  $500 \text{ mg/L}$ ، راندمان معدنی‌سازی افزایش می‌یابد و به ترتیب در زمان‌های  $30$ ،  $60$  و  $90 \text{ min}$  به مقادیر  $83/31$ ،  $7/37$  و  $1/42$  درصد می‌رسد. میزان تخریب حلقه‌های بنزنی  $NMP$  نیز به  $92$  درصد می‌رسد. به عبارتی میزان معدنی‌سازی، افزایش و میزان تخریب ساختار ترکیب  $NMP$  نیز افزایش پیدا می‌کند. از طرفی، تجزیه در غلظت‌های پایین آلاینده کاهش می‌یابد که

جدول ۵- مقادیر بهینه نهایی متغیرهای فرایند فتو-فنتون جهت حذف  $NMP$

ردیف	زمان (min)	$Fe^{2+}$ (mg/L)	$H_2O_2$ (۳۰٪) mL	pH	$C_{NMP}$	درصد حذف COD	درصد کاهش سطح پیک‌های GC
۱	۰	-	-	۷۶/۵	۳۰۰	۰	۰
۲	۳۰	۲۰	۱	۳	۳۰۰	۰	۰
۳	۶۰	۲۰	۱	۳	۳۰۰	۴۹	۰
۴	۹۰	۲۰	۱	۳	۳۰۰	۶۷/۶۳	۹۴

## بحث

این مطالعه کاربرد فرایندهای فنتون و فتو-فنتون برای تصفیه فاضلاب فرضی آلوده شده با NMP ناشی از یک واحد بوتادین پتروشیمی را گزارش کرد. در نهایت این کار بر روی تخریب (از طریق آزمایشات گاز کروماتوگرافی (GC)) و معدنی‌سازی (کاهش COD) NMP استفاده از فرایند فتو-فنتون تمرکز کرد. راندمان فرایند بستگی به چندین پارامتر مهم از قبیل pH اولیه و غلظت‌های کاتالیست آهن ( $Fe^{2+}$ )، پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) و NMP دارد. یکی از معضلات در تصفیه فاضلاب صنایع حضور ترکیبات آلی سمی و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی است، بنابراین نمی‌توان به وسیله فرایندهای تصفیه بیولوژیکی متداول آنها را تصفیه نمود (۲۰، ۲۱).

با این وجود اثر یون‌خواری رادیکال‌های هیدروکسیل توسط  $H_2O_2$  در غلظت‌های بالای  $H_2O_2$  قابل ملاحظه گردید. هر دو عامل حضور آنیون‌ها و افزایش pH به کاهش میزان تخریب و حذف COD ترکیب NMP کمک کرد. بنابراین، در pH=۳، میزان بالاتر تجزیه نوری و معدنی‌سازی به دلیل تشکیل بیشتر رادیکال‌های فعال هیدروکسیل در مقایسه با pH‌های بالاتر به دست آمد. دیگر شرایط بهینه فرایند فتو-فنتون،  $NMP = 300 \text{ mg/L}$  و  $H_2O_2 = 1 \text{ mL} / 30 \text{ mg/L}$ ،  $Fe^{2+} = 20 \text{ mg/L}$  به دست آمد.

در تحقیقی که Ayodele و همکاران در سال ۲۰۱۱ بر روی تجزیه فنل در فرایند فتو-فنتون توسط اسید فسفریک اصلاح شده با کوالالین حمایت شده با کاتالیست فریک-اگزالات انجام دادند، دریافتند که در غلظت‌های پایین‌تر از ۱۰۰ ppm، راندمان تجزیه در مقایسه با غلظت‌های بیشتر از ۲۰۰ ppm بالاتر است (۱۱). در واقع، بالا بودن غلظت ماده آلی در محیط موجب مصرف بیشتر ماده اکسیدان و افزایش زمان انجام تصفیه کامل می‌شود، بنابراین با افزایش غلظت اولیه NMP، راندمان فرایند کاهش می‌یابد، شایان ذکر است که در بررسی‌های تمام متغیرها، پارامتر زمان صفر و همچنین  $pH = 5/76$  مورد بررسی قرار گرفتند ولی قاعدتا نتیجه‌ای حاصل نگردید. در تحقیق Alalm و همکاران نیز در سال ۲۰۱۵، راندمان‌های

حذف آفت‌کش‌ها توسط روش فتو-فنتون با افزایش  $H_2O_2$  ارتقاء پیدا نمود. حداکثر تجزیه آفت‌کش‌ها زمانی به دست آمد که دوز  $H_2O_2$  از  $5/1 \text{ g/L}$  بیشتر نشد. افزایش بیشتر غلظت  $H_2O_2$  تجزیه آفت‌کش‌ها را کاهش داد و می‌تواند این‌گونه توجیه شود که  $H_2O_2$  اضافه با  $OH^\circ$  واکنش و  $HO_2^\circ$  را تشکیل می‌دهد لذا از این جهت با مطالعه حاضر همخوانی دارد (۱۲).

Ramirez و همکاران طی مطالعه‌ای که در سال ۲۰۰۷ بر روی اکسیداسیون شبه فنتون محلول‌های Orange با استفاده از کاتالیست داشتند، در  $pH = 3$  بهترین نتایج را کسب کردند که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد (۱۲). کاهش عملکرد فرایند در pH‌های پایین‌تر ( $pH < 2$ ) معمولاً به بازدارندگی واکنش بین  $Fe^{3+}$  و هیدروژن پراکسید مربوط می‌شود، زیرا هنگامی که pH کاهش پیدا می‌کند، تشکیل پروکسوکمپلکس‌های آهن سه ظرفیتی (به عنوان محصولات میانجی) افت می‌کند. در pH‌های اولیه خیلی پایین و در شرایط خیلی اسیدی، آهن به صورت نامحلول است. از طرفی پایداری  $H_2O_2$  تحت تاثیر pH قرار می‌گیرد که در  $pH = 3$  دارای درجه تخریب کمتری است. در pH‌های ۴ و بالاتر، تخریب سریع  $H_2O_2$ ، اکسیژن ملکولی بدون مقادیر کافی از رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌کند.

## نتیجه‌گیری

فرایند فتو-فنتون راندمان بالاتری را در تجزیه NMP نسبت به فنتون نشان داد که احتمالاً به دلیل تولید مداوم  $OH^\circ$  است، کاهش ناچیز COD و عدم شکستن حلقه بنزنی که در فرایند فنتون به دست آمد ممکن است ناشی از ماهیت سخت تجزیه‌پذیری ترکیب NMP و از طرفی میزان کمتر رادیکال هیدروکسیل در دسترس جهت اکسیداسیون ترکیب باشد. بنابراین، با توجه به بالاترین درجه حذف COD و میزان شکست و تخریب حلقه بنزنی ترکیب NMP در مقادیر تعیین شده هر یک از عوامل موثر در فرایند فتو-فنتون از قبیل pH، غلظت‌های  $H_2O_2$ ،  $Fe^{2+}$  تحت شرایط بهینه می‌توان بیشترین

به دست آمد. می‌توان گفت که اکسیداسیون پیشرفته توسط واکنش فتو-فنتون می‌تواند یک فناوری پیشرفته امید بخش برای تجزیه و پیش‌تصفیه فاضلاب‌های حاوی NMP برای تصفیه بیولوژیکی به شمار آید.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

کارایی را در معدنی‌سازی و قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی را در مقیاس وسیع در فرایندهای تصفیه بیولوژیکی انتظار داشت. هر دو عامل حضور آنیون‌ها و افزایش pH به کاهش میزان تخریب و حذف COD ترکیب NMP کمک کرد. بنابراین در  $\text{pH} = 3$ ، میزان بالاتر تجزیه نوری و معدنی‌سازی به دلیل تشکیل بیشتر رادیکال‌های فعال هیدروکسیل در مقایسه با pH های بالاتر به دست آمد. در نهایت شرایط بهینه فرایند فتو-فنتون شامل  $\text{NMP} = 300 \text{ mg/L}$  و  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mL} \cdot 30\%$ ،  $\text{Fe}^{2+} = 20 \text{ mg/L}$

## References

- Romero V, Acevedo S, Marco P, Giménez J, Esplugas S. Enhancement of Fenton and photo-Fenton processes at initial circumneutral pH for the degradation of the  $\beta$ -blocker metoprolol. *Water Research*. 2016;88:449-57.
- Segura Y, Martínez F, Melero JA, Fierro JLG. Zero valent iron (ZVI) mediated Fenton degradation of industrial wastewater: treatment performance and characterization of final composites. *Chemical Engineering Journal*. 2015;269:298-305.
- He D, Guan X, Ma J, Yang X, Cui C. Influence of humic acids of different origins on oxidation of phenol and chlorophenols by permanganate. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;182(1-3):681-88.
- Lee KP, Chromey NC, Culik R, Barnes JR, Schneider PW. Toxicity of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP): teratogenic, subchronic, and two-year inhalation studies. *Fundamental and Applied Toxicology*. 1987;9(2):222-35.
- Zolfaghari A, Mortaheb HR, Meshkini F. Removal of N-methyl-2-pyrrolidone by photocatalytic degradation in a batch reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011;50(16):9569-76.
- Ravanchi MT, Kaghazchi T, Kargari A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. *Desalination*. 2009;235(1-3):199-244.
- Saien J, Nejati H. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;148(1-2):491-95.
- Gogate PR, Pandit AB. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*. 2004;8(3-4):501-51.
- Tarr MA. Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation. In: Tarr MA, editor. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants*. Boca Raton: CRC Press; 2003. p. 165-200.
- Bigda RJ. Consider Fentons chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*. 1995;91(12):62-66.
- Ayodele OB, Lim JK, Hameed BH. Degradation of phenol in photo-Fenton process by phosphoric acid modified kaolin supported ferric-oxalate catalyst: optimization and kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal*. 2012;197:181-92.
- Alalm MG, Tawfik A, Ookawara S. Comparison of solar  $\text{TiO}_2$  photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: operational conditions, kinetics, and costs. *Journal*

- of Water Process Engineering. 2015;8:55-63.
13. Ramirez JH, Costa CA, Madeira LM, Mata G, Vicente MA, Rojas-Cervantes ML, et al. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;71(1-2):44-56.
14. Kavitha V, Palanivelu K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*. 2004;55(9):1235-43.
15. Sahunin C, Kaewboran J, Hunsom M. Treatment of textile dyeing wastewater by photo oxidation using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> reagents. *ScienceAsia*. 2006;32;181-86.
16. Santos A, Yustos P, Rodriguez S, Simon E, Garcia-Ochoa F. Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage and temperature. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;146(3):595-601.
17. Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*. 2009;147(1):1-59.
18. Papoutsakis S, Miralles-Cuevas S, Oller I, Sanchez JLG, Pulgarin C, Malato S. Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo-Fenton at near-neutral pH: An experimental design approach. *Catalysis Today*. 2015;252:61-69.
19. Liu N, Sijak S, Zheng M, Tang L, Xu G, Wu M. Aquatic photolysis of florfenicol and thiamphenicol under direct UV irradiation, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe(II) processes. *Chemical Engineering Journal*. 2015;260:826-34.
20. Palma-Goyes RE, Silva-Agreto J, González I, Torres-Palma RA. Comparative degradation of indigo carmine by electrochemical oxidation and advanced oxidation processes. *Electrochimica Acta*. 2014;140:427-33.
21. Gates DD, Siegrist RL. In-situ chemical oxidation of trichloroethylene using hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Engineering*. 1995;121(9):639-44.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Removal N-Methyl Pyrrolidone from petrochemical effluent using photo-Fenton process: a case study of Mahshahr port petrochemical unit

Davoud Jalili Naghan<sup>1,2,\*</sup>, Abdolmajid Fadaei<sup>3</sup>, Alireza Mahmoodi<sup>2</sup>, Rouhollah Khodadadi<sup>1</sup>, Shahnaz Razazi<sup>2</sup>

1- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

2- Deputy of Health, Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, Iran

3- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 25 May 2021

**Revised:** 19 June 2021

**Accepted:** 21 June 2021

**Published:** 21 June 2021

**Keywords:** N-Methyl Pyrrolidone, Fenton, Photo-Fenton, Mahshahr

### ABSTRACT

**Background and Objective:** N-methylpyrrolidone is a highly potent solvent with toxic and adverse ecological properties that has historically been widely used in the chemical and petrochemical industries. Due to the health and safety, toxicity and environmental effects of effluents containing NMP, these effluents should be pre-treated before biological treatment methods. The aim of this study was to remove N-methylpyrrolidone by photo-Fenton process.

**Materials and Methods:** For testing, solutions such as sulfuric acid, iron sulfate 7, oxygenated water, sodium hydroxide and distilled water were added to N-methylpyrrolidone compounds in the reactor. Then, the removal process was investigated in two stages: complete mixing and adding solutions.

**Results:** The results revealed that the Fenton process cannot be used successfully to treat the hypothetical refinery effluent containing NMP. However, the photo-Fenton process mineralized and degraded the NMP composition. Increase in 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration to the optimal dose of 1 mL led to the highest degradation (94%) and decrease in COD level of solution (42.1%).

**Conclusion:** It can be concluded that advanced oxidation by photo-Fenton reaction can be a promising advanced oxidation technology for decomposition and pre-treatment of NMP-containing wastewaters for further biological treatment.

**\*Corresponding Author:**

D.jalili225@gmail.com

Please cite this article as: Jalili Naghan D, Fadaei A, Mahmoodi A, Khodadadi R, Razazi Sh. Removal N-Methyl Pyrrolidone from petrochemical effluent using photo-Fenton process: a case study of Mahshahr port petrochemical unit. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;14(1):147-58.

