



بررسی کارایی فرایند ازن زنی در حذف کل هیدروکربنهای نفتی از نفتاب

مهدی فرزادکیا^۱، مهدی قربانیان^۲، میترا غلامی^۱، احسان ابویی مهریزی^{۳*}

^۱ استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

^۲ استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران

^۳ دانشجوی دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: احسان ابویی مهریزی، دانشجوی دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

ایمیل: Ehsan.Abouee@gmail.com

DOI: 10.29252/nkjmd-09038

چکیده

مقدمه: تولید مقادیر زیاد نفتاب در کشورهای نفت خیزی همانند ایران از معضلات مهم زیست محیطی می باشد که بدلیل داشتن مقادیر بالایی از آلودگی (هیدروکربنهای آلیفاتیک و آروماتیک) لزوم تصفیه و مدیریت آن کاملاً مشهود است. از آنجا که نفتاب حاوی مقادیر زیادی ترکیبات دیر تجزیه می باشد امروزه با استفاده از روش های شیمیایی به عنوان پیش تصفیه سیستم های ارزاتر برای تبدیل اولیه ترکیبات مقاوم به ترکیبات قائل تجزیه میانی به دلیل کاهش قائل ملاحظه در هزینه های بهره برداری دارای طرفداران زیادی می باشد. در این پژوهش راندمان حذف هیدروکربن های نفتی از نفتاب توسط فرایند شیمیایی ازن زنی بررسی شده است.

روش کار: مطالعه تجربی حاضر در مقیاس آزمایشگاهی در یک راکتور ایمپینجر انجام گردید. تأثیر عوامل مؤثر شامل زمان ازن زنی (۱۰ تا ۴۰ دقیقه)، pH (۶-۱۲)، دوز ازن (۱-۱۰ mg/min) و غلظت TPH (۱/۵-۱۰ g/l) بر راندمان حذف TPH مورد بررسی قرار گرفت. تعداد ۳۰ نمونه با استفاده از روش طراحی مرکب مرکزی در نظر گرفته شد و نتایج توسط روش سطح پاسخ و با استفاده از نرم افزار Design Expert7 و آزمون های آماری آنالیز واریانس و رگرسیون مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته ها: نتایج حاکی از آن بود که در شرایط بهینه راندمان حذف TPH ۷۳/۳ درصد بوده و و آزمون آنالیز واریانس و رگرسیون نشان داد مدل برازش شده تطابق بالایی با نتایج آزمایشگاهی دارد.

نتیجه گیری: این مطالعه نشان داد که فرایند ازن زنی می تواند به عنوان یک تکنیک مناسب و مؤثر در تصفیه نفتاب ها بکار گرفته شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۱/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۳/۱۶

واژگان کلیدی:

نفتاب

اکسیداسیون شیمیایی

هیدروکربن های نفتی

طراحی مرکب مرکزی

مقدمه

اهمیت نفت و گاز در جوامع مدرن امروزی به خوبی مشخص شده است همانند اغلب فرآیندهای تولیدی فرایند تولید نفت و گاز نیز حجم بسیار زیادی پساب زائد تولید می کند که به آن فاضلاب مناطق نفتی، آب همراه و یا نفتاب می گویند. نفتاب حاوی ترکیبات آلی و معدنی مختلفی است تخلیه نفتاب در محیط زیست می تواند خاک آب های سطحی و آب های زیرزمینی را آلوده نماید [۱، ۲]. در کشورهای مختلف استاندارد تخلیه نفتاب در دریا متفاوت است [۳]. براساس استاندارد استرالیا میانگین مجاز روزانه و لحظه ای روغن و گریس در نفتاب تصفیه شده برای تخلیه در دریا به ترتیب ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر تعیین شده است [۳]. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا حداکثر غلظت مجاز روزانه روغن و گریس در نفتاب برای تخلیه در دریا را ۴۲ میلی گرم در لیتر و میانگین ماهانه آن را ۲۹ میلی گرم در لیتر تعیین نموده است [۴]. با توجه به اهمیت زیست محیطی تخلیه نفتاب، بسیاری از کشورها مقررات سخت گیرانه تری را در خصوص تخلیه نفتاب لحاظ نموده اند.

به عنوان مثال در جمهوری خلق چین میانگین مجاز ماهیانه روغن و گریس و COD در نفتاب تخلیه شده در دریا به ترتیب ۱۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر تعیین شده است [۵]. در کنوانسیون حفاظت از محیط آبی اقیانوس اطلس که در سال ۲۰۰۵ میلادی برگزار شد، میانگین مجاز سالانه ترکیبات نفتی در نفتاب برای تخلیه در دریا ۴۰ میلی گرم در لیتر تعیین شد [۱، ۶]. از طرف دیگر، با توجه به بحران آب و محدودیت منابع آب شیرین، در کشورهای دارای حوزه های نفتی به دلیل حجم زیاد نفتاب تولیدی تلاش های زیادی در جهت یافتن روشی مؤثر و هزینه اثر بخش برای حذف آلاینده های نفتاب و تصفیه آن صورت گرفته است [۵]. تا امکان باز چرخش و یا استفاده مجدد از نفتاب را در مصارف گوناگون مانند تزریق زیرزمینی به منظور افزایش کارایی استحصال نفت، استفاده به منظور آبیاری گیاهان، حیوانات اهلی و وحشی و مصارف صنعتی مختلف (مانند کنترل گرد و غبار، شستشوی ماشین آلات و وسایل نقلیه، تأمین نیروگاه ها و ایستگاه های آتش نشانی

قربانیان و همکاران با عنوان حذف هیدروکربنهای نفتی از نفتاب توسط فرایند ترکیبی الکتروفتون و بیوراکتور هیبریدی در سال ۱۳۹۳ انجام داده‌اند به این نتیجه رسیدند که فرایند الکتروفتون با روش اکسیداسیون غیر مستقیم توانست با راندمان بیش از ۹۰ درصد نفتاب خام و نفتاب تصفیه شده با بیوراکتور هیبریدی را تصفیه نماید و در نهایت به این نتیجه رسیدند که از این فرایند می‌توان برای پیش تصفیه و یا تصفیه نهایی هیدروکربنهای نفتی موجود در نفت خام و نفتاب استفاده نمود [۱۳].

ازن یکی از اکسید کننده‌های قوی است و بعد از رادیکال فلوئور، رادیکال‌های هیدروکسیل و اکسیژن اتمی بالاتر قدرت اکسیدکنندگی و الکترونگاتیویته را دارد. ازن به آسانی قادر به اکسیداسیون ترکیبات بوده و سایر ترکیبات را با شدت‌های متفاوت اکسید می‌کند [۱۴]. و به طور معمول برای گندزدایی و تصفیه فاضلاب استفاده می‌شود. حلالیت ازن در آب کم است به طوری که در ۲۰، حلالیت آن ۵۷۰ mg/l است [۱۵]. روش واکنش مستقیم که اکسیداسیون مستقیم به وسیله ازن مولکولی باشد و واکنش غیر مستقیم که اکسیداسیون ترکیبات به وسیله رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل تولید شده در طول تجزیه ازن یا از دیگر واکنش‌های مستقیم ازن با ترکیبات موجود در محیط (یعنی ترکیباتی که قرار است اکسید شوند) هست می‌باشد [۱۶]. اکسیداسیون مستقیم با ازن مائی نسبتاً کند است (در مقایسه با اکسیداسیون‌ها رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل) اما غلظت ازن آبی نسبتاً بالاست. به عبارت دیگر واکنش رادیکال هیدروکسیل سریع است، اما غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل تحت شرایط طبیعی ازن زنی نسبتاً کم است [۱۴]. در این تحقیق جهت بررسی و مدلسازی عولمل مؤثر بر عملکرد راکتور از روش سطح پاسخ (RSM) که روش آماری و ریاضی مفید جهت بررسی تغییرات یک متغیر در سطوح مختلف سایر متغیرها و همچنین بهینه سازی پاسخ است استفاده شده است. روش طراحی مرکب مرکزی مورد استفاده در این تحقیق متداولترین روش طراحی آزمایش می‌باشد. از روش سطح پاسخ جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف TPH) و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. با توجه به موارد فوق الذکر این تحقیق با هدف بررسی قابلیت تصفیه پذیری نفتاب به وسیله فرایند ازن زنی طراحی شد تا بتواند راهکار مناسبی را برای حل مشکل تصفیه نفتاب که یکی از مهمترین معضلات زیست محیطی در حوزه‌های نفت خیز کشور می‌باشد؛ ارائه دهد.

روش کار

تهیه نمونه

این مطالعه از نوع تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی بود که ابتدا جهت انجام آزمایش نیاز به نمونه نفتاب شبیه سازی شده بود که جهت این امر ابتدا نمونه واقعی از نفتاب و نفت خام موجود در یکی از حوزه‌های نفتی ایران (شهید تندگویان) تحت شرایط استاندارد تهیه و به آزمایشگاه منتقل شد. در جدول ۱ خصوصیات نمونه نفتاب تهیه شده از پالایشگاه نفت شهید تندگویان شهری که جهت شبیه سازی نمونه آزمایشگاهی از نظر پارامترهای شیمیایی و فیزیکی مورد آزمایش قرار گرفت بیان گردیده است. به منظور شبیه سازی نفتاب، نفت خام، کلرید

فراهم سازد [۱، ۴]. به منظور امکان استفاده مجدد و بازچرخش نفتاب و همچنین برآورده ساختن مقررات زیست محیطی بسیاری از محققین بر روی تصفیه نفتاب شور مطالعه نموده‌اند [۷]. میزان شوری و هیدروکربن‌های نفتی موجود در نفتاب تولیدی در سکوها ساحلی و دریایی می‌تواند از طریق روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی کاهش یابد. در تاسیسات استخراج نفت دریایی، به دلیل محدودیت فضا، استفاده از روش‌های تصفیه فیزیکی و شیمیایی فشرده و کم حجم در اولویت قرار دارد، اما به دلیل هزینه سرمایه‌گذاری روش‌های فیزیکی و هزینه خرید مواد شیمیایی و هزینه تصفیه لجن تولید شده در روش‌های شیمیایی استفاده از این روش‌ها محدود شده است. از طرف دیگر، فرآیندهای تصفیه بیولوژیک نفتاب در تاسیسات ساحلی استخراج نفت روشی مقرون به صرفه، کارآمد و دوستدار محیط زیست می‌باشد ولی معمولاً به زمان ماند و فضای بیشتری نسبت به فرآیندهای فیزیکوشیمیایی نیاز دارند [۱]. با وجود اعمال گزینه‌های مدیریتی (مدیریت تولید، کاهش در مبدأ و بازیافت) باز هم مقدار قابل توجهی نفتاب باقی خواهد ماند که شرایط کیفی لازم برای تخلیه در دریا را ندارد. روش‌های متداول موجود نیز توانایی حذف مؤثر و هزینه اثربخش قطرات بسیار ریز نفت و ترکیبات خطرناک معدنی و آلی محلول در نفتاب را ندارند [۸]. لذا لازم است فرآیندی مؤثر، اقتصادی و دارای قابلیت اطمینان بالا برای تصفیه این گونه پساب‌ها در نظر گرفته شود. تصفیه یکی از مؤثرترین گزینه‌های مدیریت نفتاب است که می‌تواند نفتاب را به یک محصول بی خطر و حتی ارزشمند تبدیل کند. گندزدایی، حذف روغن و چربی، مواد آلی محلول، جامدات معلق و محلول (نمک‌زدایی)، گازهای محلول (دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن و هیدروکربن‌های سبک)، مواد رادیواکتیو و سختی از اهداف اصلی در تصفیه نفتاب هستند [۹، ۱۰]. روش‌های فیزیکی روش‌های کم هزینه‌ای می‌باشند اما در اکثر مواقع حذف کامل را انجام نمی‌دهند و تغییر فاز آلودگی از شاخصه‌های بارز این فرایندها می‌باشند [۱۱]. یکی از بهترین گزینه‌ها تصفیه بیولوژیکی می‌باشد که به سرعت نیز در حال گسترش هستند [۱۰]. عمده مزیت اینگونه روش‌ها تنوع حذف آلاینده‌های مختلف و هزینه‌های سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری پایین می‌باشد و اینکه بارگذاری‌های آلی و هیدرولیکی بالایی دارند اما یکی از مباحث عمده در استفاده از این روش‌ها پایین بودن نسبت کمتر از حد مورد نیاز برای تجزیه بیولوژیک جهت حذف ترکیبات دیرتجزیه می‌باشد. جهت افزایش تجزیه پذیری اینگونه ترکیبات امروزه استفاده از فرایندهای شیمیایی به عنوان پیش تصفیه فرایندهای بیولوژیکی دارای طرفداران زیادی شده است [۸-۱۰]. Pazos و همکاران در سال ۲۰۱۳ تأثیر فرایند الکتروفتون را در حذف هیدروکربنهای نفتی از رسوبات دریایی آلوده شده مطالعه نمودند این فرایند توانست بعد از ۳۰ روز TPH را با راندمان ۹۰ درصد حذف نماید. [۱۱]. Gargouri و همکاران در سال ۲۰۱۴ تأثیر اکسیداسیون آندی را در حذف هیدروکربنهای نفتی از نفتاب واقعی بررسی نموده‌اند در این مطالعه از دی اکسید سرب و BDD به عنوان آند استفاده شد. نتایج نشان داد که عملکرد BDD از نظر حذف هیدروکربنهای نفتی و مصرف انرژی بهتر بود. الکترو دی اکسید سرب در مدت ۱۱ ساعت توانست ۸۵ درصد از COD را حذف نماید در حالیکه الکترو دی اکسید SDD در مدت ۷ ساعت به راندمان ۹۶ درصد رسید [۱۲]. همچنین در مطالعه‌ای که

پاسخ (راندمان حذف TPH) و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. روش سطح پاسخ مورد استفاده در این مطالعه طراحی مرکب مرکزی می‌باشد که یکی از مهمترین طرح‌های تجربی مورد استفاده در بهینه سازی فرایند می‌باشد. در این روش همه عوامل در پنج سطح $(\alpha^+, \alpha^-, 0, 1, -1)$ مورد مطالعه قرار گرفتند (جدول ۲). متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل غلظت ازن (mg/min) ، pH، زمان ازن زنی (min) و غلظت TPH (g/l) بود. متغیر وابسته در این مطالعه راندمان حذف ترکیبات نفتی (TPH) می‌باشد. بر مبنای اثرات متقابل فاکتورها در ۴ سطح با ۴ فاکتور و تعداد ۶ تکرار در نقطه مرکزی، ۳۰ آزمایش بدست آمد. اولین گام در استفاده از روش سطح پاسخ یافتن یک رابطه تقریبی مناسب بین پاسخ و مجموعه متغیرهای مستقل می‌باشد از داده‌های روش طراحی مرکب مرکزی جهت تعیین تناسب معادلات رگرسیون چند جمله به صورت زیر استفاده شد.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^K \beta_i X_i + \sum_{i=1}^K \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon$$

که در آن Y مقدار پاسخ، β عدد ثابت، β_i ضریب رگرسیون خطی، β_{ii} ضریب رگرسیون درجه دوم، β_{ij} ضریب رگرسیون برهم کنشی و ϵ میزان خطا را نشان می‌دهد.

جدول ۱: ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی نفتاب واقعی

TPH	۴۵۰ mg/l
TDS	۱۶۰۰۰ mg/l
EC	۳۴۰۰۰ us/cm
COD	۴۵۰ mg/l

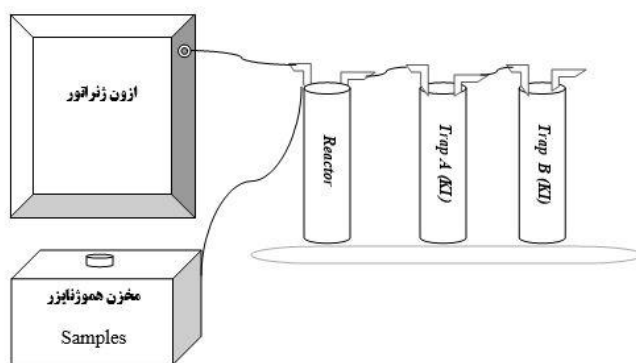
سدیم، آب مقطر و سایر ترکیبات مورد نیاز برای شبیه سازی نفت خام در محفظه اختلاط، یک محفظه در بسته و هوابند از جنس پلکسی گلاس، ریخته شد و یک پمپ لوارا سانتریفیوژی با سرعت دورانی ۲۹۰۰ دور در دقیقه نفتاب را با دبی ۳۷ لیتر در دقیقه از کف محفظه اختلاط عمل مکش را انجام داده و با فشار در بالای محفظه تخلیه نمود. علاوه بر رسیرکولاسیون ایجاد شده در محفظه اختلاط، حرکت دورانی سریع نفتاب در محفظه باریک پره‌های پمپ نیز به هموژناسیون نفتاب کمک می‌نمود. این شرایط تا سه مرتبه برای تعیین دقت پژوهش انجام پذیرفت.

مشخصات سیستم آزمایشی مورد استفاده

راکتور مورد استفاده در این مطالعه (تصویر ۱) یک ایمپنجر مجهز به فیلتر سینتر گلاس به حجم ۲۵۰ میلی لیتر بود که نفتاب مورد تصفیه به صورت جریان منقطع وارد راکتور شده و پس از انجام ازن زنی و پایان زمان واکنش، غلظت هیدروکربن‌های نفتی تعیین شد. به همراه راکتور اصلی دو ایمپنجر ۵۰۰ میلی لیتر حاوی یدید پتاسیم جهت حذف ازن خروجی قبل از تخلیه به محیط استفاده گردید. بهره‌برداری از راکتور در دمای اتاق انجام گرفت و در هر مرحله از کار با مقدار ۱۰۰ سی سی نفتاب بهره‌برداری شد. قبل از انجام آزمایشات از هیدروکسید سدیم (NaOH) و اسید سولفوریک (H_2SO_4) جهت تعدیل و تنظیم pH های مختلف نفتاب استفاده شد.

روش طراحی نمونه و آنالیز داده‌ها

از روش سطح پاسخ (RSM: Response Surface Methodology) جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد



تصویر ۱: شمای کلی راکتور ازن زنی

جدول ۲: مقادیر واقعی و کد گذاری شده متغیرهای مستقل مورد استفاده در طراحی آزمایش

متغیر	کد مربوط به متغیر	بازه تغییرات مقادیر واقعی متغیرها در سطوح کد گذاری شده
		$+\alpha$ $+10$ 0 -1 $-\alpha$
PH	A	۳
زمان (min)	B	۵
غلظت TPH (g/l)	C	۰/۷۵
دوز ازن (mg/min)	D	۱

آنالیز

جهت اندازه‌گیری TPH بعد از تعدیل PH مورد نظر ابتدا ۵۰ میلی لیتر از نمونه مورد نظر در یک قیف دکانتور ریخته و به آن ۵ میلی گرم کلورو سدیم افزوده شد. پس از هم زدن، ۱۰ میلی لیتر حلال n-هگزان درون قیف دکانتور ریخته و به مدت ۲ دقیقه محتویات قیف مخلوط شد تا حلال n-هگزان تمام ترکیبات نفتی را در خود حل نماید. سپس قیف بدون حرکت بر روی پایه قرار گرفت تا حلال در ته قیف ته نشین شود. پس از ۱۰ دقیقه مایع رویین که حاوی n-هگزان و هیدروکربن‌های نفتی بود از قیف خارج شد. غلظت هیدروکربن‌های نفتی توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی مجهز به دتکتور یونیزاسیون شعله تعیین شد. جهت سنجش گاز ازن تولید شده توسط ازن ژنراتور نیز از روش E۲۳۵۰ (یدید پتاسیم) کتاب استاندارد متد استفاده گردید [۱۷].

یافته‌ها

رویکردی که در این مطالعه برای طراحی و انجام آزمایش‌ها اتخاذ گردید، روش سطح پاسخ از نوع طراحی مرکب مرکزی (CCD: Central Composite Design) بود. بر اساس این روش ماتریکس طراحی مربوط به آزمایش‌های روش سطح پاسخ جهت مشخص نمودن اثر چهار متغیر مستقل روی حذف TPH در [جدول ۳](#) بیان گردیده است. در هر مرحله از آزمایش مقدار ۱۰۰ ml از نمونه نفتاب شبیه سازی شده در راکتور مورد نظر ازن زنی می‌شد. بر اساس طراحی مدل تجربی ارائه شده در [جدول ۳](#)، بعد از تعدیل PH مورد نظر و غلظت‌های مشخص، برای مدت زمان تعریف شده ازن زنی انجام می‌گرفت و در پایان راندمان حذف TPH در هر مرحله توسط دستگاه GC-FID مشخص گردید.

جدول ۳: طراحی آزمایش و نتایج آن

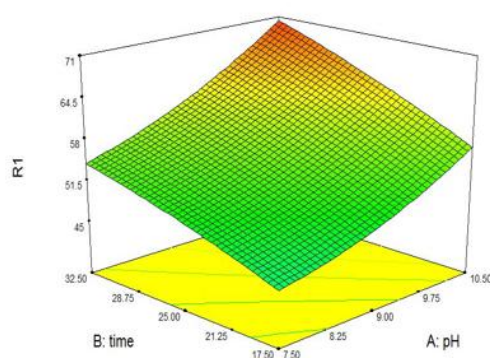
مرحله آزمایش	فاکتور ۱	فاکتور ۲	فاکتور ۳	فاکتور ۴	R
	A:PH	B:Time(min)	C:TPH(g/l)	D:O ₃ (mg/min)	%
۱	۹	۲۵	۱	۵/۵۰	۴۶
۲	۱۲	۲۵	۱	۵/۵۰	۶۹/۱
۳	۷/۵۰	۱۷/۵۰	۱/۲۵	۳/۲۵	۲۷
۴	۹	۲۵	۱	۵/۵۰	۳۹
۵	۷/۵۰	۱۷/۵۰	۰/۷۵	۷/۷۵	۴۹/۹۳
۶	۹	۲۵	۱	۵/۵۰	۵۰/۳
۷	۱۰/۵۰	۱۷/۵۰	۰/۷۵	۷/۷۵	۴۷/۹
۸	۹	۴۰	۱	۵/۵۰	۵۱
۹	۱۰/۵۰	۱۷/۵۰	۰/۷۵	۳/۲۵	۴۱
۱۰	۱۰/۵۰	۳۲/۵۰	۱/۲۵	۷/۷۵	۶۹/۵
۱۱	۷/۵۰	۳۲/۵۰	۱/۲۵	۳/۲۵	۳۵/۵
۱۲	۱۰/۵۰	۱۷/۵۰	۱/۲۵	۷/۷۵	۶۵
۱۳	۹	۲۵	۱/۵۰	۵/۵۰	۴۵
۱۴	۷/۵۰	۱۷/۵۰	۱/۲۵	۷/۷۵	۴۶
۱۵	۹	۲۵	۱	۵/۵۰	۴۱/۷
۱۶	۱۰/۵۰	۱۷/۵۰	۱/۲۵	۳/۲۵	۳۹/۹
۱۷	۷/۵۰	۳۲/۵۰	۰/۷۵	۷/۷۵	۵۳
۱۸	۱۰/۵۰	۳۲/۵۰	۰/۷۵	۷/۷۵	۷۳/۳
۱۹	۷/۵۰	۳۲/۵۰	۱/۲۵	۷/۷۵	۵۱/۵
۲۰	۷/۵۰	۳۲/۵۰	۰/۷۵	۳/۲۵	۳۸/۳۹
۲۱	۹	۱۰	۱	۵/۵۰	۳۲/۷
۲۲	۱۰/۵۰	۳۲/۵۰	۰/۷۵	۳/۲۵	۴۷/۹
۲۳	۹	۲۵	۱	۱۰	۷۱/۷۲
۲۴	۹	۲۵	۱	۵/۵۰	۴۰/۷۳
۲۵	۶	۲۵	۱	۵/۵۰	۳۳
۲۶	۹	۲۵	۱	۱	۲۶/۵
۲۷	۹	۲۵	۱	۵/۵۰	۴۸
۲۸	۹	۲۵	۰/۵۰	۵/۵۰	۵۰/۵۸
۲۹	۷/۵۰	۱۷/۵۰	۰/۷۵	۳/۲۵	۲۹/۹۳
۳۰	۱۰/۵۰	۳۲/۵۰	۱/۲۵	۳/۲۵	۴۶

رگرسیون، جهت تعیین میزان تأثیر و اهمیت هر یک از پارامترهای ورودی فرایند از روش آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده گردید. در این آنالیز (ANOVA) برای تأیید مدل ارائه شده و میزان دقت آن در برازش داده‌ها از سه پارامتر F-Value، P-Value و R^2 استفاده گردید. جهت درک بهتر اثرات منفرد و برهمکنش متغیرها از پلات‌های سه بعدی (3D) و دو بعدی (2D) استفاده شد (تصویر ۲-۵). در تصویر ۲ یک پلات ۲ بعدی جهت تعیین مقدار حذف TPH با گذشت زمان و تغییرات PH نشان داده شده است. در تصویر ۳ یک پلات ۳ بعدی جهت تعیین مقدار حذف TPH با گذشت زمان و تغییرات PH نشان داده شده است. در تصویر ۴ حذف TPH با تغییرات دوز ازن نشان داده شده است. در تصویر ۵ حذف TPH با گذشت زمان و تغییرات غلظت TPH نشان داده شده است.

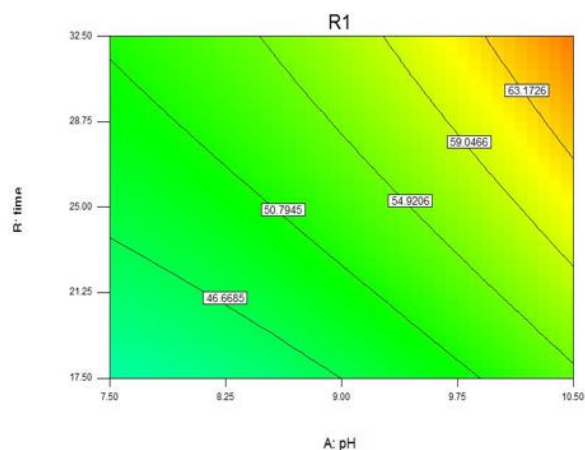
با بکارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله زیر که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به صورت کد گذاری شده است، به دست آمد:

$$\text{Efficiency (\%)} = + 44/29 + 7/14 A + 4/38 B - 0/50 C + 10/04 D + 10/9 AB + 13/5 AC + 0/71 AD - 1/20 B C + 0/53 BD + 1/04 CD + 1/72 A^2 - 0/58 B^2 + 0/90 C^2 + 1/23 D^2$$

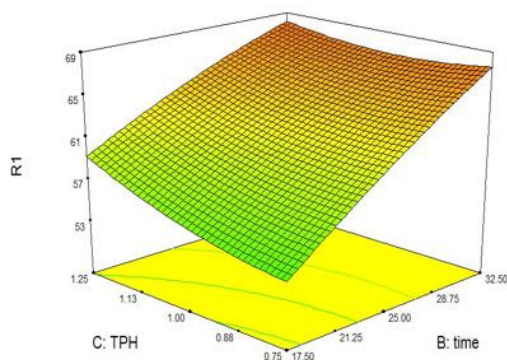
با این توصیف که A برابر با PH، B برابر با زمان بر حسب دقیقه، C برابر با فاکتور غلظت TPH بر حسب (g/l) و D فاکتور مربوط به دوز ازن بر حسب (mg/min) می‌باشد. از آزمون رگرسیون خطی جهت اعتبارسنجی مدل‌ها استفاده گردید. پس از مدلسازی آماری و آنالیز



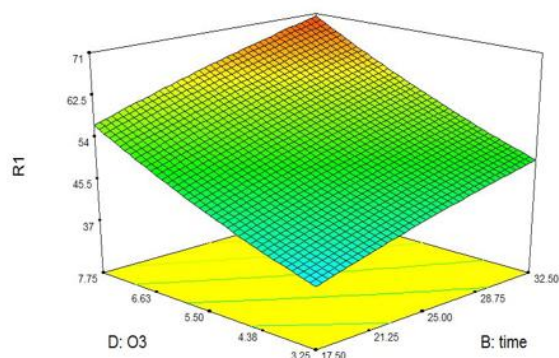
(b)



(a)

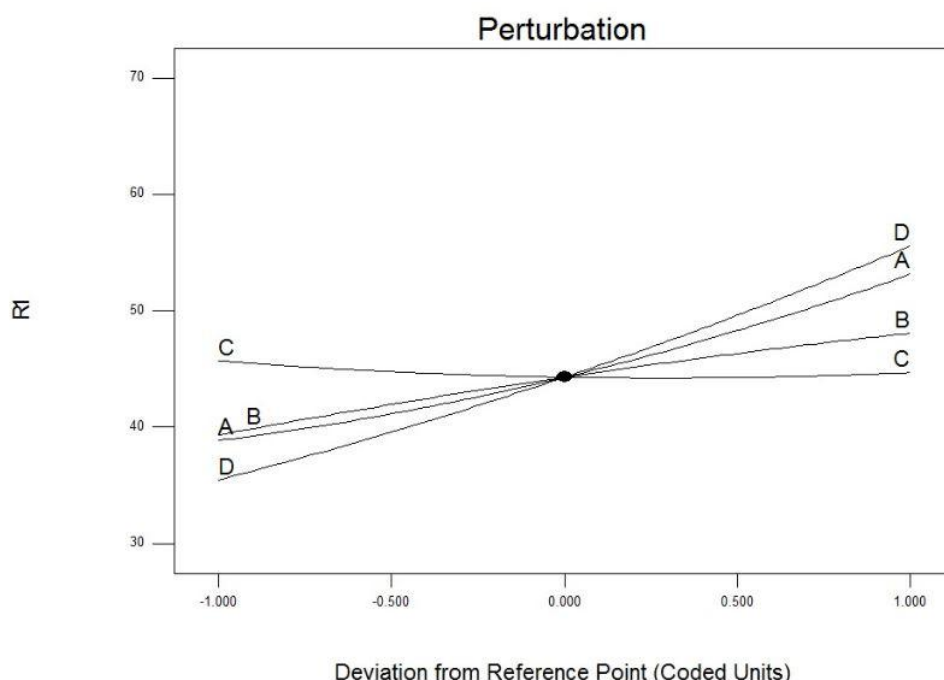


(d)



(c)

تصویر ۲: برهمکنش متغیرها (a) نمای دو بعدی از تغییرات زمان و PH، (b) نمای سه بعدی از تغییرات زمان و PH، (c) نمای سه بعدی از تغییرات زمان و دوز ازن، (d) نمای سه بعدی از تغییرات زمان و غلظت TPH در حذف هیدروکربن‌های نفتی با فرایند ازن زنی



تصویر ۳: تأثیر فاکتورهای مستقل بر کارایی حذف هیدروکربنهای نفتی از نفتاب با فرایند ازن زنی (PH برابر با ۹، دوز ازن برابر ۵/۵۰ میلی گرم بر دقیقه، غلظت TPH برابر با ۱ گرم بر لیتر و زمان واکنش ۲۵ دقیقه)

PH اولیه ۱۰/۵۰ دارد همانطور که در تصویر ۲ (b,a) ملاحظه می‌نمایید در شرایط TPH برابر با ۰/۸۴ گرم بر لیتر و دوز ازن برابر با ۷/۲۰ میلی گرم بر دقیقه (a) و TPH برابر با ۰/۸ گرم بر لیتر و دوز ازن ۷/۵۷ میلی گرم بر دقیقه (b) راندمان حذف TPH با افزایش PH با گذشت زمان افزایش میابد. بطوریکه قبلاً نیز اشاره شده است ازن به دو طریق مستقیم و غیر مستقیم (عمدتاً رادیکال هیدروکسیل) با مواد آلی وارد واکنش می‌گردد [۱۶]. در واکنش مستقیم، ازن به طور انتخابی با ترکیبات حلقوی آلی نفتی وارد واکنش می‌گردد در حالیکه در روش واکنش غیر مستقیم، ازن از طریق واکنش‌های زنجیره‌ای به اکسید کننده‌های ثانویه (عمدتاً رادیکال هیدروکسیل) تبدیل می‌گردد که دارای پتانسیل اکسیدکنندگی خیلی بالاتری از مولکول ازن می‌باشد [۱۶]. با افزایش PH در فرایند ازن زنی، مشارکت واکنش غیر مستقیم ازن در تخریب و تجزیه ترکیبات آلی افزایش می‌یابد. بنابراین اکسید کننده‌های قوی‌تر مانند رادیکال هیدروکسیل راندمان حذف TPH را بالاتر برده است. همچنین قدرت واکنش پذیری و سرعت واکنش حالت یونی ترکیبات آلی با ازن و به ویژه رادیکال هیدروکسیل معمولاً خیلی بالاتر از حالت غیر یونی آنها می‌باشد. بنابراین با توجه به تولید رادیکال هیدروکسیل و تبدیل حالت یونی در PH برابر با ۱۰/۵۰ راندمان حذف TPH از نفتاب بالاتر از سایر TPH ها می‌باشد و به عنوان PH بهینه برای فرایند ازن زنی انتخاب می‌گردد. بر اساس دلایل مطرح شده در بحث PH برابر با ۱۰، در ۸ PH نیز راندمان تجزیه از PH برابر با ۷ بالاتر است. به دلیل پایین بودن تولید رادیکال هیدروکسیل و غیر یونی بودن بخش مهمی از هیدروکربنهای نفتی در PH برابر با ۷ راندمان تجزیه در PH خیلی کمتر است. موسوی و همکاران در سال ۲۰۱۱ کارایی فرایند انعقاد الکتریکی را در حذف هیدروکربنهای نفتی از

نحوه تأثیر اثرات متغیرهای اصلی بر پاسخ‌های مورد مطالعه در تصویر ۳ آورده شده است. این نمودار تغییرات پاسخ‌ها را در شرایطی نشان می‌دهد که بجز فاکتور مورد نظر سایر فاکتورها در سطح صفر خود ثابت می‌باشند.

بحث

فرایند تولید نفت و گاز حجم زیادی فاضلاب تولید می‌کند که به آن فاضلاب حوزه‌های نفتی و یا نفتاب می‌گویند که در واقع شامل آب همراه نفت و آب اضافه شده در حین بهره‌برداری می‌باشد [۱، ۲]. نفتاب حاوی هیدروکربنهای محلول و نامحلول (مانند بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن، نفتالن، فنانترن، دی بنزو تیوفن، هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) و فنول‌ها)، فلزات سنگین، مواد رادیو اکتیو، املاح مختلف (غلظت نمک‌ها ۳۰۰۰۰-۱۰۰۰ ppm)، مواد شیمیایی افزوده شده برای استحصال نفت (سورفکتانت‌ها، مواد ضد کف، ضد رسوب و ضد خوردگی و بیوسایدها)، ذرات معلق و ... می‌باشند که می‌تواند با آلوده نمودن هوا، خاک و منابع آبی مشکلات بهداشتی و زیست محیطی عدیده‌ای را ایجاد نماید [۲، ۱۶، ۱۸، ۱۹]. در این پژوهش جهت اعمال گزینه مدیریت نفتاب‌ها از فرایند ازن زنی استفاده گردید که نتایج پژوهش مبحث ذیل را نشان داد. بدون شک مهمترین پارامتر تأثیر گذار در فرایند ازن زنی PH است. لذا در این مطالعه قبل از هر پارامتر دیگری بر بررسی تأثیر PH در محدوده ۶ تا ۱۲ بر کارایی ازن زنی در مقادیر سایر پارامترها پرداخته شده، با توجه به اهمیت بالای PH در فرایند ازن زنی و یونیزه شدن ترکیبات آلی در این مطالعه اثر اولیه نفتاب ورودی در تجزیه و حذف هیدروکربنهای نفتی مورد بررسی قرار گرفت. فرایند ازن زنی بیشترین راندمان حذف را در

سطح ۱+ بر کارایی فرایند ازون زنی در حذف TPH از نفتاب نشان می‌دهد. همانطور که قبلاً بیان گردید این نمودار تغییرات پاسخ‌ها را در شرایطی نشان می‌دهد که بجز فاکتور مورد نظر سایر فاکتورها در سطح صفر خود ثابت می‌باشند. نمودار نشان می‌دهد با افزایش فاکتور A (PH) از سطح ۱- ($7/50$) به سطح ۱+ ($10/50$) کارایی فرایند در حذف TPH از ۳۸ به ۵۱/۵ درصد افزایش می‌یابد. با افزایش فاکتور B (Time min) از سطح ۱- ($17/50$) به سطح ۱+ ($32/50$) کارایی فرایند در حذف TPH از ۳۹ به ۴۶ درصد افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش فاکتور C ($TPH\ g/l$) از سطح ۱- ($0/75$) به سطح ۱+ ($1/25$) کارایی فرایند در حذف TPH از ۴۳ به ۴۵ درصد افزایش می‌یابد. با افزایش فاکتور D ($O_3\ mg/min$) از سطح ۱- ($3/25$) به سطح ۱+ ($7/75$) کارایی فرایند در حذف TPH از ۳۴/۵ به ۵۳/۵ درصد افزایش می‌یابد.

روش سطح پاسخ (RSM) مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی مفید برای مدل سازی و آنالیز مسائلی است که در آن پاسخ مورد نظر تحت تأثیر متغیرهای مختلف قرار گرفته است و هدف بررسی تغییرات یک متغیر در سطوح مختلف سایر متغیرها و همچنین بهینه سازی پاسخ می‌باشد. روش طراحی مرکب مرکزی مورد استفاده در این تحقیق متداولترین روش طراحی آزمایش می‌باشد. در چند سال اخیر، استفاده از روش RSM در فرایندهای متعدد شیمیایی، بیو شیمیایی و محیط زیست جهت آنالیز رو به گسترش بوده است [۲۸، ۲۹]. با توجه به پارامترهای آماری ذکر شده در جدول ۴، مقدار ضریب رگرسیون کلی با در نظر گرفتن کلیه پارامترهای مستقل R^2 مدل برای راندمان حذف معادل $0/9325$ گردید، ضریب رگرسیون اصلاح شده که فقط پارامترهای تأثیر گذار را در نظر می‌گیرد $Adj-R^2$ برای مدل راندمان حذف معادل $0/8694$ و ضریب رگرسیون پیش بینی شده توسط مدل $Pred\ R^2$ برای پاسخ راندمان حذف معادل $0/7036$ برآورد گردید. لذا در این مطالعه تطابق رضایت بخشی بین ضریب رگرسیون آزمایش و ضریب رگرسیون پیش بینی شده توسط مدل وجود دارد. بر اساس داده‌های آماری مقدار F-Value مدل حذف هیدروکربن‌های نفتی معادل $14/79$ بدست آمد که دلالت بر معنی دار بودن مدل دارد. مقادیر $prob > F$ (P-Value) کمتر از $0/05$ بیانگر این است که مدل از نظر آماری با حدود اطمینان ۹۵ درصد معنی دار می‌باشد. نتایج همچنین نشان می‌دهد که مقدار P-Value هر کدام از متغیرها به تنهایی کمتر از $0/0001$ است. مقدار بالای P-Value پارامتر عدم برازش (Lack Of Fit) معادل $1/07$ و همچنین کوچک بودن F-Value پارامتر عدم برازش معادل $0/4992$ بر معنادار نبودن عدم برازش مدل در ارتباط با خطای خالص و به عبارت دیگر بر تطابق پیش بینی مدل با مقادیر واقعی دلالت دارد. $49/92$ درصد که فقدان برازش مقدار آماره F ناشی از noise باشد. همچنین شاخص Adequate Precision نسبت پاسخ پیش بینی شده به خطای آن و یا همان نسبت سیگنال به نویز است و اگر این شاخص برابر یا بزرگتر از ۴ باشد دقت مدل مورد قبول خواهد بود. در این مطالعه مقدار AP در تمام موارد بالاتر از ۴ بود که نشان دهنده توان بالای مدل در پیش بینی نتایج می‌باشد و همچنین این مدل می‌تواند به تنهایی جهت تعیین ماهیت فضای طراحی مورد استفاده قرار گیرد ($14/029$ Adequate Precision).

آب‌های زیر زمینی آلوده مورد مطالعه قرار دادند نیز به این نتیجه رسیدند که با افزایش PH کارایی حذف TPH نیز افزایش میابد [۲۰]. EL-Naas و همکاران نیز در مطالعه‌ای که در زمینه تصفیه فاضلاب پالایشگاه نفت توسط الکترو کواگولاسیون انجام داده‌اند اعلام نموده‌اند که کارایی حذف TPH در PH های قلیایی نسبت به PH های خنثی و اسیدی بیشتر است [۲۱]. آقای Zhao و همکارانش نیز دریافتند که با افزایش pH از ۳ به ۱۱ در فرایند ازون زنی کاتالیزوری راندمان حذف نیترو بنزن افزایش می‌یافت [۲۲]. در ادامه اثر زمان واکنش بر تجزیه هیدروکربن‌های نفتی در فرایند ازون زنی مورد بررسی قرار گرفت در این تحقیق زمان واکنش در محدوده ۱۰ تا ۴۰ دقیقه بر تجزیه هیدروکربن‌های نفتی مورد مطالعه قرار گرفت. تجزیه TPH در فرایند ازون زنی، با افزایش زمان واکنش دارای روند افزایشی یکنواخت بوده البته این روند افزایشی در ۱۰ PH اندکی بیشتر از PH برابر با ۸ می‌باشد. راندمان حذف هیدروکربن‌های نفتی در فرایند ازون زنی در PH برابر با ۱۰ و غلظت هیدروکربن‌های نفتی $0/75$ گرم بر لیتر با دوز ازون $7/75$ میلی گرم بر دقیقه با مدت زمان به ترتیب $17/50$ و $32/50$ دقیقه برابر با ۵۳ و ۶۸ درصد برآورد شده است. در مطالعه‌ای که توسط آقا پور و همکاران در حذف کاتکول با ازون زنی کاتالستی در ترکیب با فرایند بیولوژیکی انجام گرفت نتایج نشان داد که راندمان حذف ترکیبات نفتی رابطه مستقیمی با زمان واکنش ازون دارد [۲۳].

همچنین برای درک بهتر اثر دوز ازون مورد بررسی قرار گرفت همانطور که در تصویر ۲(c) نشان داده شده است با افزایش دوز ازون در فرایند ازون زنی از دوز $3/25$ تا $7/75$ میلی گرم بر دقیقه راندمان حذف از $46/5$ تا $66/5$ در شرایط PH برابر با ۱۰، غلظت TPH برابر با $0/75$ با مدت زمان ۳۰ دقیقه افزایش می‌یابد. در مطالعه‌ای که توسط مظلومی و همکاران با عنوان بررسی حذف هیدروکربن‌های با استفاده از فرایند ازون زنی کاتالیزوری از منابع آب زیر زمینی صورت پذیرفت نیز به این نتیجه رسیده‌اند که با افزایش دوز ازون تزریقی راندمان اکسیداسیون ترکیبات بالاتر می‌رود [۲۴]. همچنین در مطالعه دیگری که دهولی و همکاران بر روی راندمان ازون زنی کاتالیزوری بر روی فاضلاب مورد بررسی قرار دادند به نتایج مشابه رسیده‌اند [۲۵]. همچنین آقا پور و همکاران نشان دادند که حذف کتکول با افزایش دوز ازون از $2/1$ به $3/1$ میلی گرم بر دقیقه راندمان حذف را از ۲۸ درصد به ۷۰ درصد افزایش می‌دهد [۲۳]. در این مطالعه همچنین، اثر غلظت هیدروکربن‌های نفتی بر تجزیه آن در فرایند ازون زنی در نفتاب نیز مورد بررسی قرار گرفت مقایسه نتایج حاصل از این بررسی نشان می‌دهد که افزایش غلظت راندمان را کاهش می‌دهد. (تصویر ۲(d)) در غلظت‌های پایین نیاز به زمان واکنش خیلی پایین خواهد بود که در نتیجه آن حجم راکتور و هزینه‌های مربوط به آن نیز کاهش می‌یابد. مطالعات مختلف نتایج مشابه‌ای را در خصوص کاهش راندمان فرایند ازون زنی با افزایش غلظت آلاینده‌ها بیان نموده‌اند [۲۶، ۲۷]. با توجه به نتایج آزمایشات حداکثر راندمان در PH برابر $10/50$ با دوز ازون $7/75$ میلی گرم بر دقیقه در غلظت $0/75$ TPH گرم بر لیتر در مدت زمان دقیقه $32/50$ به میزان $73/3$ درصد برآورد شده است. همچنین حداقل راندمان به میزان $26/5$ در PH برابر ۹ با دوز ازون ۱ میلی گرم بر دقیقه در غلظت ۱ TPH گرم بر لیتر در مدت زمان ۲۵ دقیقه برآورد شده است. تصویر ۳ تأثیر تغییرات فاکتورهای A، B، C، D را در بین سطح ۱- تا

جدول ۴: آنالیز واریانس برای مدل حذف TPH

منبع	مجموع مربعات	df	Mean Square	مقدار F	Prob > F
مدل	۴۳۵۶/۱۲	۱۴	۳۱۱/۱۵	۱۴/۷۹	۰/۰۰۰۱ <
باقیمانده	۳۱۵/۵۰	۱۵	۲۱/۰۳		
فقدان برازش	۲۱۵/۳۳	۱۰	۲۱/۵۳	۱/۰۷	۰/۴۹۹۲
خطای خالص	۱۰۰/۱۷	۵	۲۰/۰۳		
Cor Total	۴۶۷۱/۶۳	۲۹			

به عنوان شرایط بهینه برای فرایند انتخاب گردید. نتایج مطالعه نشان داد که فرایند اکسیداسیون به روش ازن زنی راندمان خوبی در حذف هیدروکربنهای نفتی نفتاب دارد و می‌تواند به عنوان پیش تصفیه سیستم‌های ارزانتر جهت شکسته شدن ترکیبات پیچیده هیدروکربن و تبدیل آن به ترکیبات قابل تجزیه‌تر بکار رود.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از مسئولان پالایشگاه نفت تندگویان شهری که در راستای انجام این پژوهش محققین را یاری نمودند، کمال تشکر بعمل می‌آید.

نتیجه گیری

در این تحقیق حذف هیدروکربنهای نفتی از نفتاب با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته ازن مورد مطالعه قرار گرفت. در بخش اول این تحقیق شبیه سازی نفتاب واقعی و سپس شرایط بهینه فرایند شیمیایی ازن زنی تعیین و در نهایت کارایی این فرایند در حذف هیدروکربنهای نفتی از نفتاب حوزه نفتی مورد مطالعه قرار گرفت. در بخش دوم مطالعه، تأثیر پارامترهای مهم مانند pH اولیه محلول، زمان واکنش، غلظت TPH و دوز ازن بر کارایی فرایند شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت در این تحقیق PH برابر با ۱۰/۵۰، زمان واکنش ۳۲/۵۰ دقیقه و دوز ازن ۷/۷۵ میلی گرم بر دقیقه و غلظت TPH ۰/۷۵ گرم بر لیتر

References

- Fakhru'l-Razi A, Pendashteh A, Abdullah LC, Biak DR, Madaeni SS, Abidin ZZ. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. J Hazard Mater. 2009;170(2-3):530-51. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.044 PMID: 19505758
- Ekins P, Vanner R, Firebrace J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. J Clean Prod 2007;15(13-14):1302-15. DOI: 10.1016/j.jclepro.2006.07.014
- Khatib Z, Verbeek P. Water to Value - Produced Water Management for Sustainable Field Development of Mature and Green Fields. SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production; Kuala Lumpur, Malaysia 2013.
- Ma H, Wang B. Electrochemical pilot-scale plant for oil field produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection. J Hazard Mater. 2006;132(2-3):237-43. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.043 PMID: 16300884
- de Lima RM, da Silva Wildhagen GR, da Cunha JW, Afonso JC. Removal of ammonium ion from produced waters in petroleum offshore exploitation by a batch single-stage electrolytic process. J Hazard Mater. 2009;161(2-3):1560-4. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.058 PMID: 18508196
- Ferro B, Smith M. Global Onshore and Offshore Water Production 2007 2017 [cited 2012]. Available from: <http://www.touchoilandgas.com/global>.
- Bayati F, Shayegan J, Noorjahan A. Treatment of oilfield produced water by dissolved air precipitation/solvent sublation. J Petroleum Sci Eng. 2011;80(1):26-31. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.10.001
- Moussavi G, Barikbin B. Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. Chem Eng J. 2010;162(3):893-900. DOI: 10.1016/j.ccej.2010.06.032
- Cha Z, Lin CF, Cheng CJ, Andy Hong PK. Removal of oil and oil sheen from produced water by pressure-assisted ozonation and sand filtration. Chemosphere. 2010;78(5):583-90. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.10.051 PMID: 19931115
- Rocha JHB, Gomes MMS, Fernandes NS, da Silva DR, Martínez-Huitle CA. Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. Fuel Proc Technol. 2012;96:80-7. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.12.011
- Pazos M, Iglesias O, Gomez J, Rosales E, Sanroman MA. Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic-Fenton technology. J Ind Eng Chem. 2013;19(3):932-7. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.11.010
- Gargouri B, Gargouri OD, Gargouri B, Trabelsi SK, Abdelhedi R, Bouaziz M. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using lead dioxide and boron-doped diamond electrodes. Chemosphere. 2014;117:309-15. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.07.067 PMID: 25129707
- Moussavi G, Ghorbanian M. The biodegradation of petroleum hydrocarbons in an upflow sludge-blanket/fixed-film hybrid bioreactor under nitrate-reducing conditions: Performance evaluation and microbial identification. Chem Eng J. 2015;280:121-31. DOI: 10.1016/j.ccej.2015.05.117
- Poyatos JM, Muñoz MM, Almecija MC, Torres JC, Hontoria E, Osorio F. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. Water Air Soil Pollut. 2009;205(1-4):187-204. DOI: 10.1007/s11270-009-0065-1
- Oller I, Malato S, Sanchez-Perez JA. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review. Sci Total Environ. 2011;409(20):4141-66. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061 PMID: 20956012
- Guolin J, Lijie X, Yang L, Wenting D, Chunjie H. Development of a four-grade and four-segment electro dialysis setup for desalination of polymer-flooding produced water. Desalin. 2010;264(3):214-9. DOI: 10.1016/j.desal.2010.06.042
- APHA A, and WEF. Standard Methods for the examination of water and wastewater Washington, DC: American Public Health Association; 2005. 21st [
- Ramallo AMZ, Martínez-Huitle CA, Silva DRd. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. Fuel. 2010;89(2):531-4. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.07.016
- Fakhru'l-Razi A, Pendashteh A, Abidin ZZ, Abdullah LC, Biak DR, Madaeni SS. Application of membrane-coupled sequencing batch reactor for oilfield produced water recycle

- and beneficial re-use. *Bioresour Technol.* 2010;101(18): 6942-9. DOI: [10.1016/j.biortech.2010.04.005](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.005) PMID: [20434905](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20434905/)
20. Moussavi G, Khosravi R, Farzadkia M. Removal of petroleum hydrocarbons from contaminated groundwater using an electrocoagulation process: Batch and continuous experiments. *Desalin.* 2011;278(1-3):288-94. DOI: [10.1016/j.desal.2011.05.039](https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.039)
 21. El-Naas MH, Al-Zuhair S, Al-Lobaney A, Makhlof S. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. *J Environ Manage.* 2009;91(1):180-5. DOI: [10.1016/j.jenvman.2009.08.003](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.003) PMID: [19717218](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19717218/)
 22. Zhao L, Ma J, Sun Z-z, Zhai X-d. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. *Appl Catal B: Environ.* 2008;83(3-4):256-64. DOI: [10.1016/j.apcatb.2008.02.009](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.02.009)
 23. Aghapour A, Moussavi G, Yaghmaeian K. Application of ozone for the removal of catechol from aquatic environment. *J Urmia Univ Med Sci.* 2015;26(7):561-70.
 24. Mazloomi S, Nabizadeh Noudehi R, Noori Sepehr M. Efficiency of Response Surface Methodology for Optimizing Catalytic Ozonation Process with Activated Carbon in Removal of Petroleum Compound from Groundwater Resources. *Health* 2013;4(3):198-206.
 25. Dehouli H, Chedeville O, Cagnon B, Caqueret V, Porte C. Influences of pH, temperature and activated carbon properties on the interaction ozone/activated carbon for a wastewater treatment process. *Desalin.* 2010;254(1-3):12-6. DOI: [10.1016/j.desal.2009.12.021](https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.021)
 26. Moussavi G, khavanin A, Alizadeh R. The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. *Appl Catal B: Environ.* 2010;97(1-2):160-7. DOI: [10.1016/j.apcatb.2010.03.036](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.036)
 27. de Oliveira TF, Chedeville O, Fauduet H, Cagnon B. Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influence of activated carbon textural and chemical properties. *Desalin.* 2011;276(1-3):359-65. DOI: [10.1016/j.desal.2011.03.084](https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.084)
 28. Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chen L, Oturan MA. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode. *Chemosphere.* 2012;87(6):614-20. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2012.01.036](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.036) PMID: [22342334](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22342334/)
 29. Chen ZB, Cui MH, Ren NQ, Chen ZQ, Wang HC, Nie SK. Improving the simultaneous removal efficiency of COD and color in a combined HABMR-CFASR system based MPDW. Part 1: optimization of operational parameters for HABMR by using response surface methodology. *Bioresour Technol.* 2011;102(19):8839-47. DOI: [10.1016/j.biortech.2011.06.089](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.089) PMID: [21778052](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21778052/)



Research Article

Investigation of the Ozonation Process Efficiency in Total Petroleum Hydrocarbons Removal from Produced Waters

Mahdi Farzadkia¹, Mahdi Ghorbanian², Mitra Gholami¹, Ehsan Abouee Mehrizi^{3,*}

¹ Professor, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran

³ PhD Candidate, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

* **Corresponding author:** Ehsan Abouee Mehrizi, PhD Candidate, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. E-mail: Ehsan.Abouee@gmail.com

DOI: [10.29252/nkjmd-09038](https://doi.org/10.29252/nkjmd-09038)

How to Cite this Article:

Farzadkia M, Ghorbanian M, Gholami M, Abouee Mehrizi E. Investigation of the Ozonation Process Efficiency in Total Petroleum Hydrocarbons Removal from Produced Waters. JNKUMS. 2018; 9 (3):435-444

URL: <http://journal.nkums.ac.ir/article-1-1284-fa.html>

Received: 16 Apr 2017

Accepted: 06 Jun 2017

Keywords:

Produced Waters

Ozonation

Total Petroleum

Hydrocarbons

Central Composite Design

Abstract

Introduction: Large amounts of oilfield water production in oil reserves of countries, such as Iran, is one of the most important environmental predicaments, and since this water contains large quantities of pollutants (aliphatic and aromatic hydrocarbons), its treatment is necessity. The produced waters contain great amounts of refractory substances. Nowadays, using chemical methods for pretreatments and primary conversion of resistant compounds to degradable compounds is more acceptable due to significant lower operational costs. The aim of this study was to survey the efficiency of ozone oxidant removal of oil hydrocarbons of water.

Methods: This experimental study was done in an impinger reactor in a laboratory scale. The impact of effective variables including reaction time (10 to 40 minutes), pH (6 to 12), ozone concentration (1 to 10 mg/minute) and initial total petroleum hydrocarbons concentration (0.5 to 1.5g/l) on TPH removal efficiency was studied. Thirty samples were taken with regards to the Central Composite Design (CCD) and results were analyzed by Response Surface Methodology (RSM) and Design Expert 7 software and statistical tests including an analysis of variance and regression.

Results: Results showed that under optimized conditions, total petroleum hydrocarbons removal efficiency was 73.3% according to statistical tests (ANOVA and regression) and showed that the model had a high accordance with lab results.

Conclusions: This study showed that ozonation process is an efficient way for removing total petroleum hydrocarbons from produced waters.