

Numerical Kinetic and Hydrodynamic Study of Advanced Oxidation Process for a Dye Degradation in a Fluidized Bed Reactor

M. Ebrahimi Farshchi¹, H. Aghdasinia²

1. PhD Student, Department of Chemical Engineering,
Faculty of Chemical and Petroleum Engineering,
University of Tabriz, Tabriz, Iran
2. Assist. Prof., Department of Chemical Engineering,
Faculty of Chemical and Petroleum Engineering,
University of Tabriz, Tabriz, Iran
(Corresponding Author) aghdasinia@tabrizu.ac.ir

(Received May 26, 2017 Accepted Oct. 1, 2017)

To cite this article :

Ebrahimi Farshchi, M., Aghdasinia, H., 2018, "Numerical kinetic and hydrodynamic study of advanced oxidation process for a dye degradation in a fluidized bed reactor." *Journal of Water and Wastewater*, 29(6), 91-101.
Doi: 10.22093/wwj.2017.87390.2413 (In Persian)

Abstract

Organic contaminants in industrial wastewater are mostly non-biodegradable, so advanced oxidation processes (AOPs) should be used as a promising alternative for conventional treatment processes. In this investigation, degradation of an organic dye was studied in a fluidized bed reactor, using Fenton heterogeneous process. Application of fluidized bed reactor in this process makes it more effective because of high mass transfer and turbulence rate. Pyrite is a natural mineral ironstone which is abundant on earth and is known as a sustainable catalyst for AOPs. In the first part of this study, computational fluid dynamics (CFD) simulation was prepared, which showed a good agreement with the experimental results in dye removal efficiency and hydrodynamics of the reactor. In the second part of the study, a kinetic model was developed for evaluating the hydrodynamic effects on the heterogeneous Fenton reaction in a fluidized bed reactor. Unlike the CFD model, the provided kinetic model does not contain the momentum and mass transfer balances. The CFD results were more similar to the experiment results than the kinetic model. It showed that some of the components that were involved in this process had smaller eddy dissipation rate compared to the kinetic rate.

Keywords: Computational Fluid Dynamics, Fluidized Bed Reactor, Degrading Dye, Advanced Oxidation Process, Fenton Heterogeneous Process.



مطالعه عددی سینتیکی و هیدرودینامیکی فرایند اکسایش پیشرفته برای حذف ماده رنگزا در راکتور بستر سیال

مهدی ابراهیمی فرشچی^۱، حسن اقدسی نیا^۲

۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
(نویسنده مسئول) aghdasinia@tabrizu.ac.ir

(دریافت ۹۶۳/۵ پذیرش ۹۶۷/۹)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

ابراهیمی فرشچی، م.، اقدسی نیا، ح.، ۱۳۹۷، "مطالعه عددی سینتیکی و هیدرودینامیکی فرایند اکسایش پیشرفته برای حذف ماده رنگزا در راکتور بستر سیال" مجله آب و فاضلاب، ۲۹(۶)، ۹۱-۱۰۱. Doi: 10.22093/wwj.2017.87390.2413

چکیده

بخش زیادی از آلاینده‌های موجود در صنعت آلاینده‌های آلی هستند که در برابر تصفیه بیولوژیکی مقاومت بالایی از خود نشان می‌دهند. استفاده از روش‌های اکسایش پیشرفته راه حل مناسبی برای از بین بردن این نوع آلاینده‌ها است. در این پژوهش، ماده رنگزای آلی طی فرایند فنتون هتروژن داخل راکتور بستر سیال حذف شد. استفاده از این نوع راکتور به دلیل بالا بودن میزان آسفنگی و در نتیجه میزان انتقال جرم، تأثیر بالقوه‌ای در حذف آلاینده‌های طی فرایند فنتون هتروژن دارد. کاتالیست مورد استفاده سنگ طبیعی پیریت بود که به دلیل داشتن ویژگی‌های فراوان اعم از سازگار بودن با محیط زیست و کم هزینه بودن، می‌تواند در فرایندهای اکسایش پیشرفته بسیار مورد توجه قرار گیرد. در ادامه این پژوهش، مدل‌سازی فرایند و حل عددی مدل به دست آمده با روش دینامیک سیالات محاسباتی، انجام شد. نتایج حاصل از مدل ارائه شده از لحاظ هیدرودینامیکی فرایند و همچنین از لحاظ شیمیایی (واکنشی آن)، با نتایج عملی تطابق قابل قبولی داشت. در ادامه، برای پی بردن به تأثیر هیدرودینامیک سیستم بر روی سینتیک فرایند، مطالعه سینتیکی غیر وابسته به معادلات انتقال مومنتم و جرم، انجام شد. نتایج نشان داد که به علت کم بودن نرخ اتلاف گردابه‌ای برخی اجزا نسبت به نرخ سینتیکی، نرخ اتلاف گردابه‌ای به عنوان کنترل‌کننده واکنش عمل می‌کند و بنابراین نتایج دینامیک سیالات محاسباتی نسبت به نتایج مدل‌سازی سینتیکی به نتایج عملی نزدیک‌تر است.

واژه‌های کلیدی: شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی، راکتور بستر سیال، حذف مواد رنگزا، فرایند اکسایش پیشرفته، فرایند فنتون هتروژن

۱- مقدمه

از جمله صنایعی که گستردگی وسیعی در جهان و ایران دارد، صنایع رنگرزی و نساجی است. این صنایع یکی از بزرگ‌ترین مصرف‌کنندگان آب به‌شمار می‌روند، به طوری که مقدار قابل توجهی پساب در مراحل مختلف فرایند، تولید می‌شود. پساب اغلب واحدهای رنگرزی و نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی و سمی هستند که از جمله این ترکیبات مواد رنگزای آلی می‌باشند. حضور مواد رنگزای آلی در پساب‌ها یکی از نگرانی‌های ویژه محیط زیست به‌شمار می‌رود، زیرا نه تنها رنگ نامطلوبی به آب می‌دهند بلکه ترکیبات مضر دارند و از طریق اکسایش، هیدرولیز

با توجه به ماهیت و منشاء آلاینده‌های وارد شده به منابع آبی، تقسیم‌بندی‌های مختلفی برای آنها در نظر گرفته شده است. آلاینده‌های آب از نظر ماهیت به سه گروه عمده مواد معدنی، بیولوژیکی و آلی تقسیم می‌شوند. متداول‌ترین آلاینده‌های معدنی آب شامل ترکیبات ایجادکننده اسیدیته، کودهای شیمیایی و فلزات سنگین می‌باشند. دسته دیگر آلاینده‌ها مانند ویروس‌ها، باکتری‌ها و انگل‌ها منشاء بیولوژیکی دارند. با این وجود آلاینده‌های آلی بخش مهمی از پساب‌های صنعتی را تشکیل می‌دهند. پساب‌های صنایع مختلف معمولاً حاوی ترکیبات آلی سمی هستند (Langford et al., 2011).



اکسایش الکتروشیمیایی، سونوشیمیایی، از ناسیون کاتالیستی و واکنش‌های

فتوکاتالیستی می‌باشند (Lee and Batchelor, 1999).

واکنش فنتون (واکنش ۱، جدول ۱) در اثر اکسایش Fe^{2+} به Fe^{3+} و تجزیه پراکسید هیدروژن به رادیکال‌های هیدروکسیل و یون هیدروکسید انجام می‌شود. به دلیل خاصیت اکسیدکنندگی غیرانتخابی و قوی رادیکال هیدروکسیل، واکنش‌گر فنتون در موارد زیاد برای تصفیه آلاینده‌های خطرناک از آب‌های آلوده به کار می‌رود (Andreozzi et al., 1999). واکنش‌های دخیل در فرایند فنتون هتروژن در جدول ۱ آورده شده‌اند (Ghafoori et al., 2013).

جدول ۱- مکانیسم واکنش برای حذف اسید زرد ۳۶

Table 1. Reaction mechanisms for mineralization of Acid Yellow 36

No.	Reaction
1	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet$
2	$Fe^{2+} + OH^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$
3	$Fe^{2+} + O_2^{\bullet-} \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$
4	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+$
5	$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + OH^\bullet + H^+$
6	$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$
7	$Fe^{3+} + O_2^{\bullet-} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$
8	$H_2O_2 + OH^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$
9	$H_2O_2 + HO_2^\bullet \rightarrow O_2 + H_2O + OH^\bullet$
10	$HO_2^\bullet \rightarrow O_2^{\bullet-} + H^+$
11	$HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow O_2 + HO_2^-$
12	$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow O_2 + H_2O_2$
13	$HO_2^\bullet + OH^\bullet \rightarrow O_2 + H_2O$
14	$OH^\bullet + OH^\bullet \rightarrow H_2O_2$
15	$OH^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow O_2 + OH^-$
16	$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$
17	$HO_2^- + OH^\bullet \rightarrow OH^- + HO_2^\bullet$
18	$AY36 + OH^\bullet \rightarrow IP \rightarrow CO_2 + H_2O$

کاتالیست مورد استفاده در این فرایند سنگ طبیعی پیریت است که فراوان‌ترین سولفید فلزی روی سطح زمین محسوب می‌شود. ترکیب شیمیایی آن دارای ۴۶ درصد آهن و ۵۴ درصد

یا واکنش‌های شیمیایی دیگر که در آب اتفاق می‌افتد، محصولات جانبی خطرناک تولید می‌نمایند. فاضلاب‌های صنعتی حاوی مواد رنگزا به خاطر قابل رویت بودن و مقاومت در مقابل تجزیه پذیری منبع مهم آلودگی محیط‌زیستی به حساب می‌آیند. تخمین زده شده است که در جهان سالانه بیش از ۵۰۰۰۰ تن فاضلاب رنگی به محیط تخلیه می‌شود (Ledakowicz and Gonera, 1999).

در حال حاضر روش‌های تصفیه شامل فیلتراسیون غشایی، اکسیداسیون پیشرفته، شناورسازی هوای محلول، انعقاد و ته‌نشینی، جذب سطحی و روش‌های بیولوژیکی اغلب در صنایع مختلفی اعم از تصفیه پساب حاوی آلاینده‌های آلی و رنگزا به کار می‌روند؛ ولی این فرایندها نمی‌توانند راه حل قطعی برای حذف آلاینده‌های آلی از آب باشند؛ زیرا مواد رنگزا به دلیل پایداری مولکولی بالا و حلالیت زیاد در آب به‌طور مؤثری از طریق فرایندهای مذکور حذف نمی‌شوند. عیب دیگر این روش‌ها از جمله جذب سطحی توسط کربن فعال این است که مواد آلاینده را تخریب نمی‌کنند، بلکه آنها را از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌کنند. بنابراین نوع جدید و متفاوتی از آلاینده ایجاد می‌شود که نیاز به تصفیه ثانویه خواهد داشت (Garrido-Rmirez et al., 2010). روش‌های مبتنی بر استفاده از ترکیبات کلر نیز اغلب به دلیل تولید ترکیبات سمی کلردار مناسب نمی‌باشند.

اخیراً فرایندهای اکسایش پیشرفته، به‌عنوان روشی مفید و امیدبخش برای حذف آلاینده‌های مقاوم از آب‌های آلوده، مورد توجه قرار گرفته‌اند. فرایندهای اکسایش پیشرفته در دما و فشار محیط و با انرژی کمتری نسبت به اکسایش مستقیم اجرا می‌شوند و استفاده از آنها ساده است. نقطه مشترک فرایندهای اکسایش پیشرفته متعدد ایجاد رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل می‌باشد. رادیکال‌های هیدروکسیل در حمله به آلاینده‌های آلی، انتخابی عمل نمی‌کنند. این ویژگی در واقع برای یک اکسیدکننده که در تصفیه پساب و به‌منظور حذف آلاینده‌ها استفاده می‌شود یک خاصیت مفید به شمار می‌رود (Gogate and Pandit, 2004). رادیکال هیدروکسیل اکسیدکننده بسیار فعالی است ($E_{OH/H_2O} = 2.80 \text{ eV}$) که با ثابت سرعت بالا به ترکیبات آلی حمله نموده و در نهایت موجب معدنی‌سازی آن‌ها (یعنی تبدیل آنها به CO_2 و H_2O) می‌شود (Babuponnusami and Muyhukumar, 2014). فرایندهای اکسایش پیشرفته شامل فنتون، فتوفنتون، سونوفنتون،



غیره به شدت بر روی نحوه عملکرد این راکتورها تأثیر دارد (Aghdasinia et al., 2016 a, b).

لذا بررسی آنها در مقیاس نیمه صنعتی و حتی آزمایشگاهی نیازمند صرف هزینه‌های فراوانی خواهد بود و بنابراین اهمیت مدل‌سازی و شبیه‌سازی این‌گونه مسایل مشخص می‌شود.

دو روش اساسی برای حل معادلات حاکم بر سیستم به دست آمده از مدل‌سازی شامل روش‌های تحلیلی و روش‌های عددی است. حل تحلیلی در صورتی که فرض خاصی برای فیزیک مسئله گرفته نشود دارای جواب دقیقی خواهد بود ولی روش‌های عددی جواب تقریبی در اختیار می‌گذارد و دارای خطاهای گسسته‌سازی و گرد کردن و غیره است.

اگر از روش‌های مناسب عددی، تعداد مراحل محاسباتی بالا و همچنین المان‌های ریزتری برای شبکه‌بندی فیزیک مسئله استفاده شود، این خطاها می‌توانند حتی به صفر نیز میل کنند. روش‌های تحلیلی نیازمند محاسبات بسیار پیچیده‌ای بوده و برخی از معادلات نیز وجود دارند که با روش‌های تحلیلی غیرقابل حل می‌باشند، در حالی که با حل عددی می‌توان به پاسخ همان معادلات پیچیده غیرقابل حل دست یافت (Versteeg, 2012).

روش دینامیک سیالات محاسباتی یکی از روش‌های عددی حل معادلات حاکم بر سیستم است که با استفاده از نرم‌افزارهای کد نویسی شده می‌توان روی مسئله مورد نظر اعمال نمود. منابع فراوانی در بحث شیمیایی این فرایند وجود دارد اما کمتر پژوهشی است که این فرایند را در راکتور بسترسیال به صورت عملی مطالعه کرده باشد؛ هیچگونه پژوهشی در زمینه شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی برای فرایند هتروژن در راکتور بسترسیال انجام نگرفته است.

در این پژوهش پارامترهای هیدرودینامیکی و واکنشی سیستم و همچنین توزیع و پخش کاتالیست در راکتور بسترسیال با استفاده از روش دینامیک سیالات محاسباتی مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین در ادامه این پژوهش برای پی بردن به تأثیر هیدرودینامیک سیستم بر روی سینتیک فرایند، مطالعه سینتیکی غیر وابسته به معادلات انتقال مومنتم و جرم، انجام شد. با انجام مطالعه سینتیکی معادلات مربوط به سرعت‌های واکنش حل شد و با مطالعه دینامیک سیالات، علاوه بر سرعت‌های واکنش، موازنه‌های جرمی و موازنه مومنتمی نیز حل شد. با توجه با بالا بودن

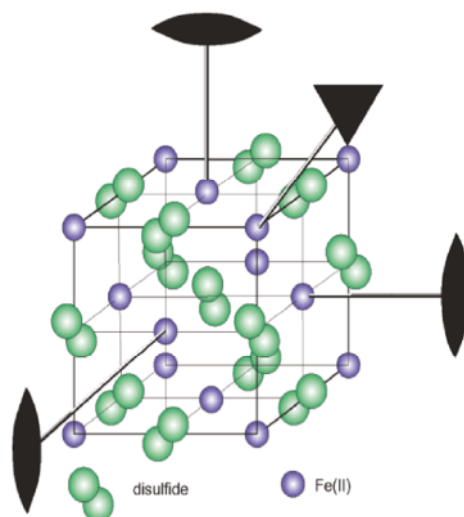


Fig. 1. Pyrite structure
شکل ۱- ساختار مکعبی پیریت

گوگرد است. پیریت از نظر بلورشناسی دارای ساختار مکعبی مشابه NaCl است. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است گروه‌های S_2^{2-} در مرکز مکعب و نقاط وسط لبه‌های مکعب واقع شده‌اند و اتم‌های Fe(II) در گوشه‌های مکعب و مراکز وجوه آن قرار گرفته‌اند (Lee and Batchelor, 1999).

یکی از راه‌های افزایش انتقال جرم بین فازهای موجود در سیستم، استفاده از راکتورهای بسترسیال است. با جریان یافتن سیال، ذرات جامد کاتالیست موجود در این راکتورها، داخل فاز سیال به صورت یکنواخت غوطه‌ور می‌شوند و همراه با سیال حرکت می‌کنند (پدیده سیالیت). استفاده از فرایندهای اکسایش پیشرفته در درون یک راکتور بسترسیال به عنوان یک پتانسیل بالقوه برای افزایش بازدهی عمل می‌کند. این راکتورها دارای مزایای ویژه‌ای نسبت به راکتورهای بستر ثابت و همچنین راکتورهای همزن‌دار هستند. میزان عمر کاتالیست‌ها نسبت به راکتورهای دیگر بیشتر می‌باشد و همچنین راکتورهای بسترسیال به دلیل هزینه پایین نگهداری و بهره‌برداری مورد توجه قرار گرفته‌اند.

استفاده از راکتور بسترسیال در فرایند اکسایش پیشرفته باعث می‌شود که زمان فرایند به حداقل برسد، زیرا میزان انتقال جرم در راکتورهای بسترسیال بالا بوده و در نتیجه زمان انجام واکنش کمتر خواهد شد. در راکتورهای بسترسیال پارامترهایی اعم از اندازه بهینه ذرات، حجم کاتالیست نسبت به میزان دبی عبوری، نسبت قطر به طول راکتور، اندازه کاتالیست‌ها، چگالی کاتالیست و مایع و



یک راکتور بستر سیال به ارتفاع ۱۰۰ سانتی متر، با قطر داخلی ۶ سانتی متر و قطر خارجی ۷ سانتی متر انجام گرفت.

بدنه راکتور از جنس پلکسی گلاس بود و به منظور توزیع یکنواخت ذرات کاتالیست از توزیع کننده‌های از جنس استیل ضدزنگ که سایز منافذ آن حدود ۰/۵ میلی متر است، در قسمت تحتانی راکتور استفاده شد.

به منظور توزیع مناسب ذرات از پمپی با توان ۰/۳ اسب بخار (پمپ Fujian چین مدل IDB40S) استفاده شد و دبی جریان توسط روتامتری با محدوده ۲ تا ۱۳ لیتر در دقیقه (روتامتر بلویی با بدنه اکریلیک ایرانی مدل ACA 05-15ZT) اندازه‌گیری شد.

برای جلوگیری از خروج ذرات همراه با جریان سیال، یک توری از جنس استیل ضدزنگ در قسمت خروجی راکتور نصب شد. محلول رنگ اسید زرد تهیه شده با غلظت مشخص درون مخزن راکتور ریخته شد و حجم مشخصی از پراکسید هیدروژن به آن افزوده شد. شماتیک راکتور در شکل ۲ آمده است.

به منظور رسم و شبکه‌بندی و مدل‌سازی راکتور از نرم‌افزار محاسباتی (CFD) راکتور بستر سیال از نرم‌افزار ANSYS Fluent 16 Release استفاده شد. کدهای مربوط به واکنش هتروژن در زبان C++ نوشته و وارد نرم‌افزار شد.

اصول و پایه این شبیه‌سازی استفاده از روش حجم محدود است که در طی آن معادلات مومنتم و انرژی و جرم حاکم بر سیستم به روش مرتبه دوم گسسته‌سازی شدند. کوپل فشار و سرعت^۴ با استفاده از روش SIMPLE انجام شد و گرادیان‌های حاضر در معادلات اساسی حاکم بر سیستم و راکتور به روش Least squares cell based محاسبه شد.

موازنه‌های سینتیکی برای تمامی اجزای دخیل در فرایند فنتون در نرم‌افزار MatLab نوشته شد و با استفاده از روش رانگ کاتای مرتبه چهارم حل شد. نتایج مدل‌سازی سینتیکی و مدل‌سازی CFD با نتایج عملی مقایسه و تأثیر هیدرودینامیک بر روی سینتیک فرایند بررسی شد.

تلاطم در این راکتورها، مقاومت انتقال جرم حفره‌ای ناچیز است و همچنین اتلاف آشفستگی^۱ بسیار زیادی وجود دارد که باعث می‌شود مکانیسم واکنش به‌عنوان عامل کنترل‌کننده فرایند عمل نماید.

۲- مواد و روش‌ها

ماده رنگزای مورد بررسی، اسید زرد ۳۶ بود که به‌طور گسترده‌ای در صنایع رنگرزی ابریشم، کاغذ، چرم و غیره به‌عنوان یک عامل رنگ‌آمیز مؤثر مورد استفاده قرار می‌گیرد. کاتالیست مورد استفاده در این پژوهش سنگ طبیعی پیریت (معدن مس سونگون) بود.

سنگ معدن طبیعی پیریت دارای سطح ناهموار و خلل و فرج فراوان است که از این لحاظ پیریت به‌عنوان یک کاتالیزور مناسب می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد (Aghdasinia et al., 2016b).

برای تمیز کردن ناخالصی‌های سطح پیریت، کاتالیست به همراه متانول ۹۵ درصد به‌مدت ده دقیقه در دستگاه اولتراسونیک (Sonic 6D، ساخت چین) قرار گرفت و سپس با اسید سولفوریک یک مولار و چندین بار با آب دی‌یونیزه^۲ شسته شد (Barhoumi et al., 2016). همچنین از پراکسید هیدروژن محصول مرک^۳ در این فرایند استفاده شد.

در کار پژوهشی انجام شده قبلی تأثیرات میزان غلظت اولیه ماده رنگزا، مقدار کاتالیست، میزان pH و مقدار اولیه هیدروژن پراکسید بر روی فرایند فنتون هتروژن در راکتور بستر سیال مورد مطالعه قرار گرفته و با استفاده از روش آنالیز واریانس مقادیر بهینه برای هر یک از این پارامترها به‌دست آمده بود (Aghdasinia et al., 2016b) که در این پژوهش، نقاط بهینه کار قبلی به‌عنوان نقطه کار، مورد استفاده قرار گرفت.

نقطه بهینه برای فرایند مذکور دارای مقادیر ۲ میلی‌مولار هیدروژن پراکسید، ۱۰ میلی‌گرم در لیتر غلظت اولیه ماده رنگزا، pH اولیه ۳ و مقدار اولیه ۱ گرم در لیتر کاتالیست پیریت است. در این پژوهش برای مقایسه نتایج شبیه‌سازی با نتایج تجربی، مقادیر مذکور، در غلظت‌های اولیه مختلف ماده رنگزا (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر) استفاده شدند.

کارهای عملی مربوط به حذف ماده رنگزای اسید زرد ۳۶ در

¹ Eddy dissipation

² Deionized

³ Merck

⁴ Pressure-velocity couple



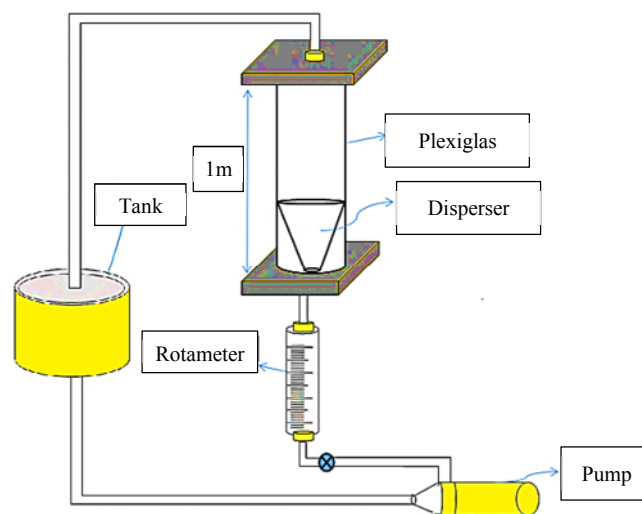


Fig. 2. Schematic diagram of fluidized bed reactor

شکل ۲- شماتیک راکتور بستر سیال

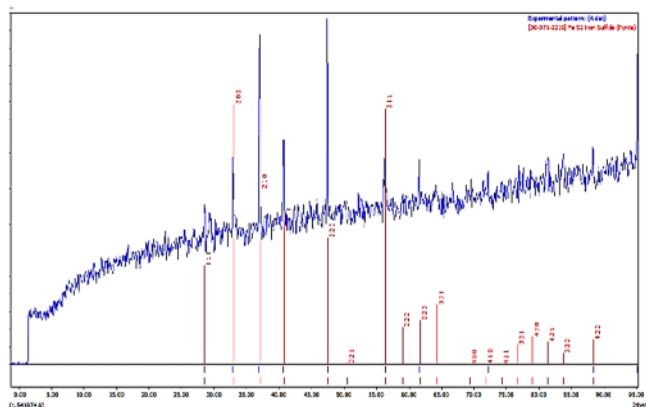


Fig. 4. XRD analysis

شکل ۴- آنالیز XRD

سیستم، شکل به اجزای کوچک تر تجزیه می شود (مش بندی) و در هریک از جزء های کوچک تر، معادلات حل می شوند و جواب های آن جزء به عنوان شرط مرزی برای جزء دیگر لحاظ می شود. هرچه اجزا کوچک تر باشند، پاسخ دقیق تر خواهد بود، ولی زمان محاسبات افزایش خواهد یافت. بنابراین پاسخ معادلات به اندازه مش وابسته است پس باید مش های مختلف برای حل معادلات انتخاب شود تا در نهایت استقلال حل نسبت به مش^۱ تعیین شود. در این پژوهش سه اندازه مش نامنظم مختلف ۳ و ۴ و ۵ میلی متر که به ترتیب دارای ۵۵۶۲۲، ۱۰۹۰۵۶ و ۲۵۸۴۰۰ عدد

¹ Mesh independence

۳- نتایج و بحث

مورفولوژی ذرات پیریت در اندازه کوچک تر از ۵۰۰ میکرومتر می باشند. همان طور که در شکل ۳ (آنالیز SEM) مشاهده می شود سنگ معدن طبیعی پیریت دارای سطح ناهموار و خلل و فرج فراوان است، از این لحاظ پیریت به عنوان یک جاذب مناسب نیز می تواند مورد استفاده قرار بگیرد.

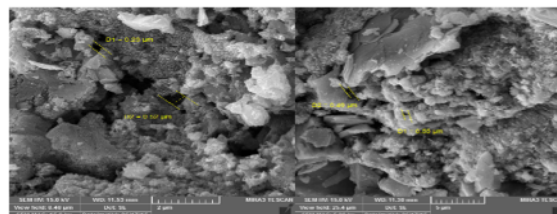


Fig. 3. SEM analysis

شکل ۳- آنالیز SEM

شکل ۴ طیف XRD این کاتالیست را نشان می دهد که پیک ها بیان کننده ساختار مکعبی شکل این مواد طبیعی هستند (Ebrahimi Farshchi et al., 2017) صحت نتایج شبیه سازی از دو وجه هیدرودینامیکی و واکنشی بررسی شد. از دیدگاه هیدرودینامیکی دو پارامتر زمان ماند متوسط و ارتفاع صعود کاتالیست ها داخل راکتور و همچنین از دیدگاه واکنشی میزان حذف آلاینده با نتایج عملی مقایسه شد. در روش های عددی به جای حل معادلات مربوطه در کل

$$\theta = \frac{t}{\tau} \tag{۳}$$

$$E(\theta) = \tau E(t) \tag{۴}$$

که در این معادلات

t زمان بر حسب ثانیه، C غلظت ردیاب بر حسب میلی گرم در لیتر، τ زمان ماند متوسط بر حسب ثانیه، E(t) تابع توزیع و E(θ) توزیع است.

نمودار توزیع زمان ماند برای مش ۴ میلی متری به دو روش پله‌ای و آنی در شکل ۵ آمده است.

نمودار شکل ۶-b نشان دهنده موقعیت حضور کاتالیست داخل راکتور طی آزمایش‌ها است که از آنالیز شکل ۶-a با استفاده از نرم افزار Plot Digitizer به دست آمده است. روش کارکرد نرم افزار به گونه‌ای است که با کالیبره کردن هر مختصات شکل می‌تواند تمامی نقاط در آن شکل را در اختیار کاربر بگذارد که اصطلاحاً به آن پردازش تصویر گفته می‌شود. در ارتفاع ۱۵ سانتی متری راکتور ذرات کاتالیست تقریباً قطاع شعاعی راکتور را پر کرده‌اند که با نتیجه شبیه‌سازی تطابق کامل را دارد (شکل ۷). همچنین با افزایش ارتفاع، شکل ۶-b نشان می‌دهد که کاتالیست‌ها به یک سمت میل کرده‌اند که در مدل ارائه شده (شکل ۶، ارتفاع ۲۰ و ۲۲ سانتی متری) به وضوح قابل رؤیت است.

سلول بودند، بررسی شدند. در مش ۵ میلی متر زمان ماند متوسط ۱۳/۵۶۰ ثانیه و برای مش ۴ و ۳ میلی متر این زمان به ترتیب ۱۳/۲۷۶ و ۱۳/۲۶۸ ثانیه به دست آمد که نشان می‌دهد با کوچک تر شدن مش، محاسبات مربوط به زمان ماند همگرا شده و در نهایت این همگرایی بین مش‌های ۴ و ۳ میلی متر به ۰/۰۸ ثانیه می‌رسد. بنابراین می‌توان مش ۴ میلی متر را به عنوان مش مناسب برای حل این فرایند انتخاب نمود.

یکی از ساده‌ترین راه‌های تعیین رژیم اختلاط انجام آزمایش‌های RTD (توزیع زمان ماند) است. در این آزمایش‌ها یک ردیاب (در این پژوهش رنگ) با غلظت و حجم مشخص به دو صورت پله‌ای و آنی به ورودی پساب تزریق می‌شود، سپس از روی تعیین غلظت خروجی، RTD فاز مایع و زمان ماند متوسط مشخص می‌شود. مطالعه RTD در این سیستم‌ها فقط باعث تعیین اختلاط مایع می‌شود ولی چون در اکثر موارد دانسیته آلاینده‌ها نزدیک به آب است، لذا میزان اختلاط پساب، همان اختلاط مایع خواهد بود. نمودار و محاسبات RTD با استفاده از معادلات زیر به دست می‌آیند

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \tag{۱}$$

$$\tau = \int_0^{\infty} tE(t)dt \tag{۲}$$

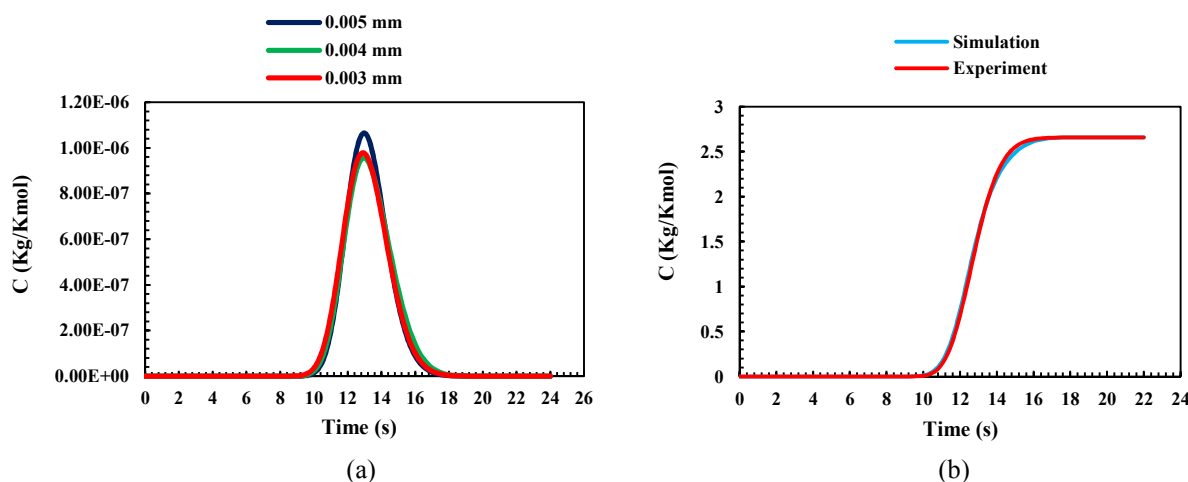


Fig. 5. Resident time distribution; a) pulse method b) step method
 شکل ۵- توزیع زمان ماند به روش (a) Step (b) Pulse



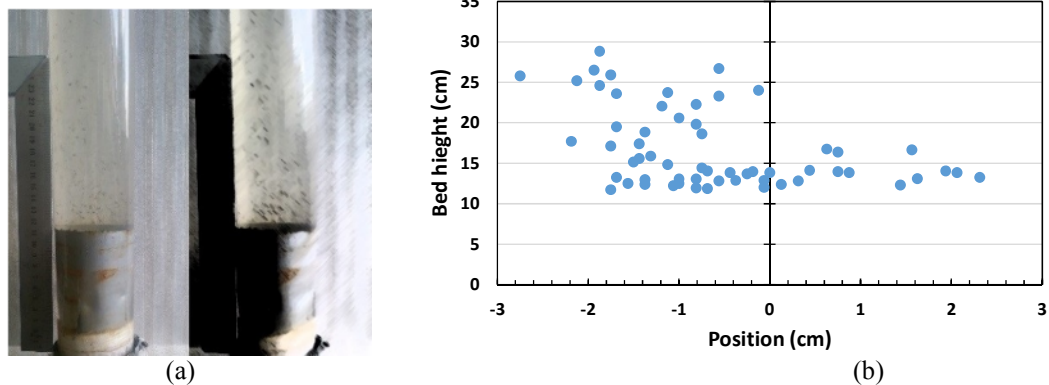


Fig. 6. Bed expansion of catalysts; a) experimental result b) image processing result
شکل ۶- ارتفاع صعود ذرات کاتالیست به صورت (a) نتایج عملی (b) پردازش تصویری نتایج عملی

سطح آنها، رادیکال هیدروکسیل تولید شده و در طی راکتور به دلیل فعالیت بسیار بالا به مواد رنگزای آلی موجود در پساب حمله کرده و باعث تولید مواد بی اثر و کمتر سمی می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۸-ا مشاهده می‌شود، جزء جرمی رادیکال هیدروکسیل بسیار کوچک است؛ علت این امر و همچنین عدم پخش شدن آنها در داخل راکتور، فعالیت بالا و در نتیجه طول عمر بسیار کوتاه این مواد است.

مدل سینتیکی ارائه شده شامل هجده واکنش (جدول ۱) است. همان‌طور که ذکر شد در این فرایند رادیکال‌ها نقش به‌سزایی دارند زیرا باعث حذف رنگزا، تولید اکسیژن، تبدیل چرخه‌ای یون‌های فروس و فریک به یکدیگر و همچنین مصرف هیدروژن پراکسید در سیستم می‌شوند. فعال‌ترین رادیکال حاضر در این فرایند رادیکال هیدروکسیل است که مستقیماً از واکنش هیدروژن پراکسید و پیریت تولید می‌شود. به دلیل طول عمر بسیار اندک رادیکال‌ها برای مدل‌سازی آن‌ها در فرایند از نظریه تقریب حالت پایا^۱ استفاده شد. طبق این نظریه به دلیل کوتاه بودن طول عمر مواد و سرعت بالای مصرف آنها، می‌توان نرخ خالص تولید و مصرف را برابر صفر در نظر گرفت.

شکل ۹ نمودارهای میزان حذف اسید زرد ۳۶، در زمان مؤثر واکنش را در غلظت‌های اولیه مختلف ماده رنگزا نشان می‌دهد. در تمامی این غلظت‌های اولیه نتایج CFD نسبت به نتایج مدل‌سازی سینتیکی با استفاده از نرم‌افزار متلب، دقیق‌تر است زیرا در بحث مدل‌سازی سینتیکی تنها پارامترهای مربوط به واکنش حل می‌شود

¹ Steady state approximation

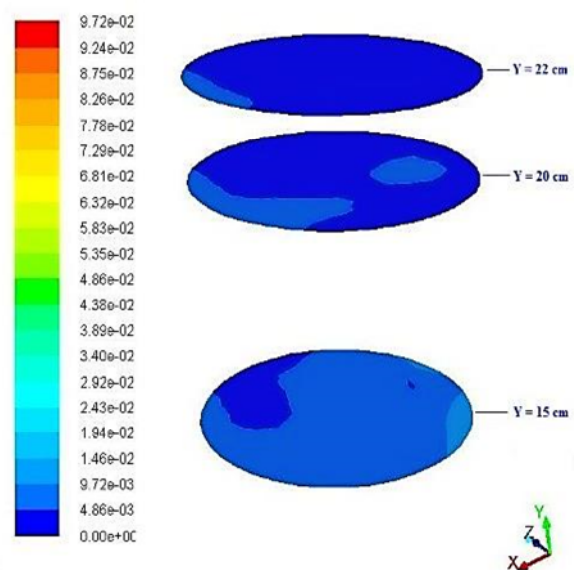


Fig. 7. CFD simulation results for bed expansion of catalysts

شکل ۷- نتایج شبیه‌سازی ارتفاع صعود ذرات کاتالیست

راکتور بسترسیال به صورت دو فازی با دیدگاه اولری حل شد. فاز اول مربوط به پساب و فاز دوم مربوط به سنگ طبیعی پیریت است. واکنش شماره ۱ که به‌عنوان کنترل‌کننده واکنش است در روی سطح کاتالیست‌ها صورت می‌گیرد و در نرم‌افزار با استفاده از کد UDF به صورت یک واکنش هتروژن تعریف شده و واکنش‌های دیگر به صورت واکنش حجمی در فاز محلول (پساب) داخل راکتور اعمال شد. در شکل ۸-ب و ۸-ج به ترتیب کنتور میزان حذف ماده رنگزا و مصرف هیدروژن پراکسید قابل مشاهده است. در جایی که کاتالیست‌های پیریت حضور دارند به سبب واکنش هتروژن بر روی

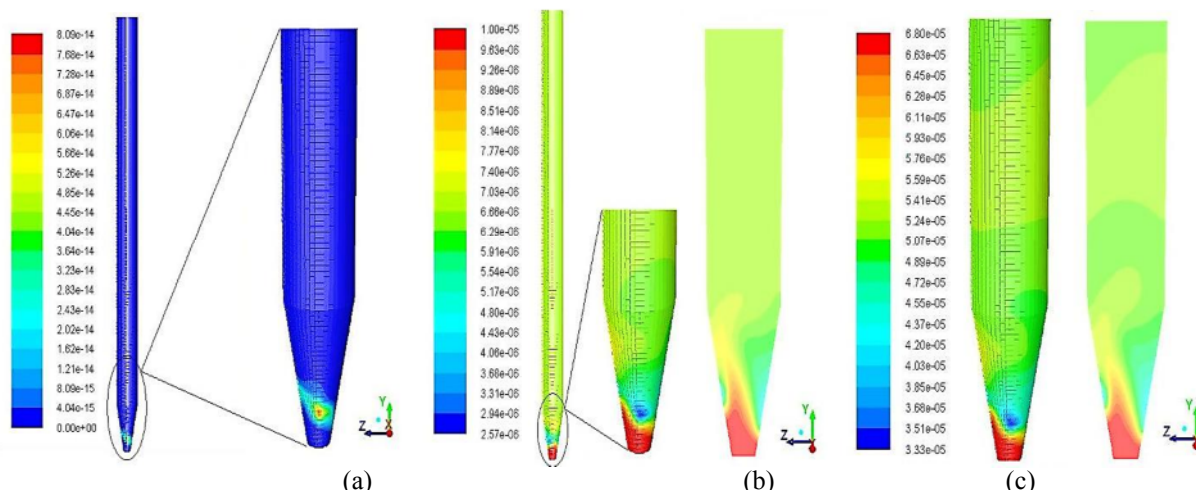


Fig. 8. Mass fraction contour of a) hydroxyl b) acid yellow 36 c) hydrogen peroxide
 شکل ۸- کانتور جزء جرمی (a) رادیکال هیدروکسیل (b) ماده رنگزای زرد اسیدی ۳۶ (c) پراکسید هیدروژن

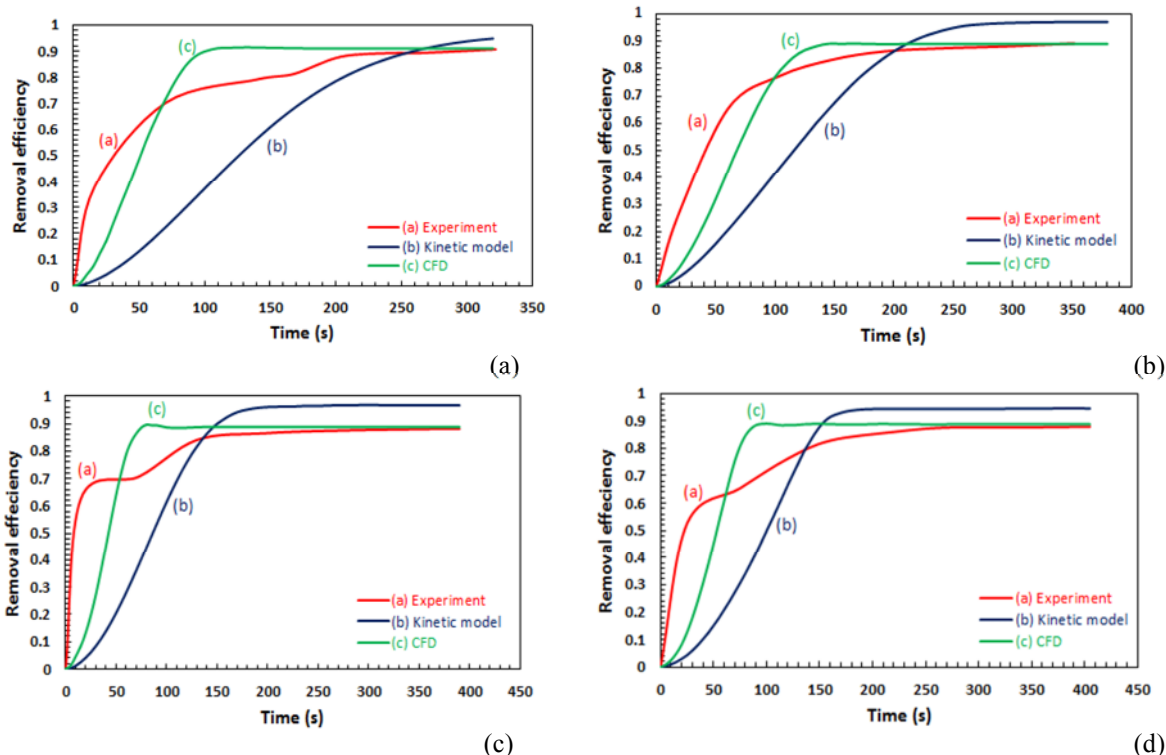


Fig. 9. Kinetic modeling, CFD modeling, and experimental results for dye degradation with a) 10 mg/L b) 20 mg/L c) 30 mg/L and d) 40 mg/L dye initial concentration

شکل ۹- نمودار میزان حذف رنگزا مدل سینتیکی، CFD و عملی در غلظت های اولیه (a) ۱۰ mg/L (b) ۲۰ mg/L (c) ۳۰ mg/L (d) ۴۰ mg/L از ماده رنگزا

حالی که در یک فرایند واقعی ممکن است میزان اختلاط و تماس بین اجزا، کنترل کننده واکنش باشند. در مدل CFD از این قابلیت نرم افزار استفاده شد؛ یعنی با محاسبه نرخ واکنش و نرخ اتلاف آشفستگی (نشان دهنده میزان

در حالی که در مدل CFD علاوه بر ترم های واکنشی ترم های مومنم و غیره نیز به طور همزمان حل می شوند. ثابت های یافت شده توسط پژوهشگران مختلف در شرایط ایده آل (یعنی در حالت اختلاط کامل و همچنین زمان تماس کافی) به دست آمده اند در



مدل CFD ارائه شده هیدرودینامیک راکتور بستر سیال و همچنین درصد حذف ماده رنگزای مورد مطالعه را با دقت بالایی پیش بینی نمود، که نشان دهنده مناسب بودن اسکیم های انتخابی در حل عددی مسئله است. با حل مدل سینتیکی این فرایند نیز مشاهده شد که میزان حذف ماده رنگزا بیش از میزان تجربی به دست می آید، که این مسئله نشانگر تأثیر هیدرودینامیک سیستم بر روی فرایند فنتون ناهمگن می باشد. پس مدل CFD به دلیل در نظر گرفتن عوامل کنترل کنندگی واکنش جواب نزدیک تری به آزمایش های عملی داشته است. این موضوع را می توان یکی از نقاط قوت تکنیک CFD در پیش بینی فرایندهای مختلف دانست.

۵- قدرتدانی

نویسندگان از حمایت های مادی و معنوی دانشگاه تبریز در انجام این پژوهش سپاسگزاری می نمایند. همچنین از مشاوره های ارزشمند آقای دکتر علیرضا ختائی قدرتدانی می نمایند.

اختلاف در سیستم)، نرخ که از لحاظ مقدار عددی کوچک تر از دیگری باشد به عنوان کنترل کننده واکنش عمل کرده و در معادلات جرم، این نرخ مورد استفاده قرار می گیرد. بنابراین انتظار می رود که مدل CFD پاسخ نزدیک تری به نتایج آزمایش ها و فیزیک مسئله، نسبت به مدل سینتیکی داشته باشد که در شکل ۹ نیز این پدیده مشاهده می شود.

۴- نتیجه گیری

انجام آزمایش های مختلف و بررسی پارامترهای متفاوت تأثیرگذار بر سیستم اغلب نیاز به هزینه زیادی دارد. بنابراین بحث های مدل سازی و شبیه سازی حائز اهمیت هستند. در راکتورهای چندفازی حل معادلات مومتم به صورت همزمان در بیش از یک فاز و هر فاز شامل بیش از یک جزء، بسیار پیچیده و زمان بر است؛ ولی در این مدل سازی با ارائه مدل اختلاط در فازها حجم محاسبات بسیار کاهش یافت.

References

- Aghdasinia, H., Arehiani, P., Vahid, B. & Khataee, A. 2016a. Fluidized-bed fenton-like oxidation of a textile dye using natural magnetite. *Research on Chemical Intermediates*, 42(12), 8083-8095.
- Aghdasinia, H., Bagheri, R., Vahid, B. & Khataee, A. 2016b. Central composite design optimization of pilot plant fluidized-bed heterogeneous Fenton process for degradation of an azo dye. *Environmental Technology*, 37(21), 2703-2712.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. & Marotta, R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- Babuponnusami, A. & Muthukumar, K. 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental and Chemical Engineering*, 2, 557-572.
- Barhouni, N., Oturan, N., Olvera-Vargas, H., Brillas, S., Gadri, A., Ammar, S. & Oturan, M.A. 2016. Pyrite as a sustainable catalyst in electro-Fenton process for improving oxidation of sulfamethazine. Kinetics, mechanism and toxicity assessment. *Water Research*, 94, 52-61.
- Ebrahimi Farshchi, M., Aghdasinia, H. & Khataee, A. 2017. Simulation of fluidized bed reactor to remove acid yellow 36 by computational fluid dynamics method. Iran Water and Wastewater Sciences and Engineering Congress, University of Tehran, Tehran, Iran. (In Persian)
- Garrido-Ramírez, E.G., Theng, B.K.G. & Mora, M.L. 2010. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. *Applied Clay Science*, 47, 182-192.
- Ghafoori, S., Mehrvar, M. & Chan, P.K. 2013. Photoassisted Fenton-like degradation of aqueous poly (acrylic acid): From mechanistic kinetic model to CFD modeling. *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 2617-2629.
- Gogate, P.R. & Pandit, A.B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.



- Langford, K.H., Reid, M. & Thomas, K.V. 2011. Multi-residue screening of prioritised human pharmaceuticals, illicit drugs and bactericides in sediments and sludge. *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 2284-2291.
- Ledakowicz, S. & Gonera, M. 1999. Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Water Research*, 33, 2511-2516.
- Lee, W. & Batchelor, B. 1999. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 1. pyrite and magnetite. *Environmental Science and Technology*, 36, 5147-5154.
- Versteeg, H. & Malalasekera, W. 2007. *An introduction to computational fluid dynamics the finite volume method*, 2nd Ed., Pearson Education. U.K.

