

شبیه‌سازی راکتور بسترسیال به منظور حذف ماده رنگزای زرد اسیدی ۳۶ به روش

دینامیک سیالات محاسباتی

مهدی ابراهیمی فرشچی^۱، حسن اقدسی‌نیا*^۱، علیرضا ختائی^۲

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، ایران

۲- آزمایشگاه پژوهشی فرآیندهای پیشرفته تصفیه آب و پساب، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۱۵

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۷/۲۲

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۱/۲۲

چکیده

بخش بزرگی از ترکیبات آلی که باعث ایجاد آلودگی در آب‌های طبیعی می‌گردند، مواد رنگزای شیمیایی هستند. مواد رنگزا در بسیاری از صنایع همچون کاغذ، پلاستیک، مواد غذایی، مواد آرایشی، نساجی و رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به دلیل ساختار شیمیایی این مواد رنگزا، روش‌های معمول تصفیه شیمیایی و بیولوژیکی قادر به تصفیه آن‌ها نیستند. افزایش مشکلات ناشی از این پساب‌ها و نیز استانداردهای بین‌المللی محیط زیست، منجر به توسعه روش‌های نوین در تصفیه مواد رنگزا و تبدیل آن‌ها به مواد بی‌ضرر شده است. محققان فرآیندهای اکسایش پیشرفته را برای این نوع پساب‌ها پیشنهاد نموده‌اند. اخیراً فرآیندهای اکسایش پیشرفته در راکتورهای بسترسیال به دلیل برخی از ویژگی‌های خاصی که این‌گونه راکتورها دارند، انجام می‌گیرد. در این پژوهش، نتایج شبیه‌سازی راکتور بسترسیال به روش دینامیک سیالات محاسباتی^۱ جهت حذف ماده رنگزای آلی طی فرآیند فنتون هتروژن گزارش شده که نتایج حاصل از هیدرودینامیک و واکنش داخل راکتور، تطابق بسیار خوبی با نتایج آزمایش‌های عملی داشته است.

واژگان کلیدی: شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی، راکتور بسترسیال، مواد رنگزا، فرآیند اکسایش پیشرفته، فرآیند فنتون، حذف مواد رنگزا

۱- مقدمه

از جمله صنایعی که گستردگی وسیعی در جهان و کشور ما دارد، صنایع رنگرزی و نساجی می‌باشند. این صنایع یکی از بزرگ‌ترین مصرف‌کنندگان آب بشمار می‌روند، به طوری که مقدار قابل توجهی پساب در مراحل مختلف فرآیند 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 محیط‌زیست بشمار می‌رود، زیرا نه تنها جلوه نامطلوبی به آب می‌دهند بلکه در بعضی موارد خودشان ترکیبات مضر بوده و می‌توانند توسط اکسایش، هیدرولیز یا واکنش‌های شیمیایی دیگر که در آب اتفاق می‌افتد، تولید محصولات جانبی خطرناک نمایند. فاضلاب‌های صنعتی حاوی مواد رنگزا به خاطر قابل روئیت بودن و مقاومت در مقابل تجزیه‌پذیری منبع مهم آلودگی محیط‌زیستی به حساب می‌آیند. مشکل

¹ Computational fluid dynamics (CFD)

Aghdasinia@tabrizu.ac.ir

* نویسنده مسئول: استادیار دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

زمانی مشهودتر می‌شود که تخمین زده شده است در جهان سالانه بیش از ۵۰۰۰۰ تن فاضلاب رنگین به محیط تخلیه می‌شود [۱].

مطالعات وسیعی در زمینه تصفیه پسابهای حاوی مواد رنگزا با استفاده از روش‌های شیمیایی و بیولوژیکی صورت گرفته است که نتیجه آنها صرف هزینه‌های فراوان بر روی این آزمایش‌ها و مطالعات بوده است.

کارهای اخیر گزارش شده در منابع، بر روی موفقیت فرآیندهای بیولوژیکی در بی‌رنگ کردن پساب‌های رنگی متمرکز شده است. با وجود اینکه روش‌های بیولوژیکی نتایج قابل قبولی را بر روی حذف مواد رنگزا داشته‌اند، ولی دارای نقاط ضعفی نیز می‌باشند. فرآیندهای بیولوژیکی شامل فرآیندهای هوازی و بی‌هوازی هستند که پرهزینه و سرعت انجام واکنش‌ها بسیار کند (معمولاً بیشتر از ۲۴ ساعت) می‌باشد. بسیاری از واکنشگرها نیازمند شرایط کاتالیزوری در راکتورهای بیولوژیکی هستند. به همین دلیل برای موثرتر کردن این نوع فرآیندها جهت حذف پساب‌های رنگی از آب‌های آلوده‌شده، از روش‌هایی مانند رسوب دادن شیمیایی، جذب سطحی روی کربن فعال، غشاهای اکسیداسیون کاتالیزوری، فرآیندهای الکتروشیمیایی و تصفیه اکسیداسیونی شامل هیدروژن پراکسید، اوزون و تابش UV استفاده شده است [۲]. تصفیه فاضلاب با روش‌های مرسوم با محدودیت‌هایی مواجه است. فرآیندهای اکسایش پیشرفته محدودیت‌های فرآیندهای حذف مرسوم را نداشته و روشی مؤثر به حساب می‌آیند. از محدودیت‌هایی که در روش‌های مذکور بالایی ممکن است اتفاق بیفتد می‌توان به تشکیل لجن، به وجود آمدن واسطه‌های سمی و نیاز به اکسیدانت بالا و... اشاره نمود. یکی از روش‌های فرآیند اکسایش پیشرفته، فرآیند فنتون^۱ هتروژن است. واکنش فنتون عبارت است از واکنش بین پراکسید هیدروژن و یون آهن (II) که منجر به تولید حد واسطه‌های فعال مثل رادیکال هیدروکسیل می‌شود. این پدیده اولین بار در سال ۱۸۹۴ در انگلستان توسط فنتون مشاهده شد و به نام او نیز معروف گردید. وی دریافت که H₂O₂ می‌تواند توسط نمک‌های فروس^۲ (Fe²⁺) به منظور اکسید کردن تارتاریک اسید به کار گرفته شود. چهل سال بعد گروه هابر در سال ۱۹۳۴ پیشنهاد دادند که رادیکال‌های هیدروکسیل مسئول فرآیند اکسایش در سیستم فنتون می‌باشند. واکنش فنتون (واکنش ۱) در اثر اکسایش Fe²⁺ به Fe³⁺ و تجزیه پراکسید هیدروژن به رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) 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 [۳]. واکنش‌های دخیل در فرآیند فنتون هتروژن به صورت زیر می‌باشند [۴].



¹ Fenton

² Ferrous



یکی از راه‌های افزایش انتقال جرم بین فازهای موجود در سیستم استفاده از راکتورهای بسترسیال می‌باشد. 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^۱). سیالیت بالای ذرات کاتالیست منجر به خروج آن‌ها با جریان محصول می‌شود، به همین دلیل در صورت خروج ذرات کاتالیست همراه با سیال، این ذرات توسط جداکننده‌های سیکلونی از سیال خروج جدا شده و پس از احیا مجدداً مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از فرآیندهای اکسایش پیشرفته در درون یک راکتور بسترسیال به‌عنوان 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 فرآیند اکسایش پیشرفته باعث می‌شود که زمان فرآیند 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 غیره به شدت بر روی نحوه عملکرد این راکتورها تاثیر دارد [۵، ۶]. لذا بررسی آنها در مقیاس نیمه صنعتی و حتی آزمایشگاهی نیازمند صرف هزینه‌های فراوانی خواهد بود. در اینجا است که اهمیت مدل‌سازی و شبیه‌سازی این‌گونه مسایل مشخص می‌گردد. دو روش اساسی برای حل معادلات حاکم بر سیستم به دست آمده از مدل‌سازی مسئله وجود دارد، روش‌های تحلیلی و روش‌های عددی. حل تحلیلی در صورتی که فرض خاصی برای فیزیک مسئله گرفته نشود دارای جواب دقیقی خواهد بود ولی روش‌های عددی جواب تقریبی

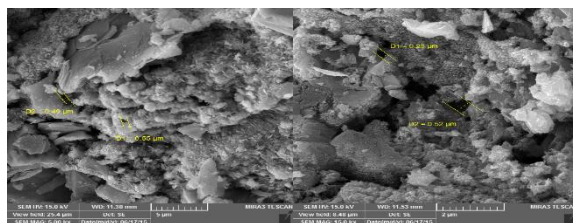
¹ Fluidization

در اختیار می‌گذارد و دارای خطاهای گسسته‌سازی و گرد کردن و غیره می‌باشد. 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 [۷]. روش دینامیک سیالات محاسباتی یکی از روش‌های عددی حل معادلات حاکم بر سیستم می‌باشد که با استفاده از نرم‌افزارهای کد نویسی شده می‌توان روی مسئله مورد نظر اعمال نمود. منابع فراوانی در بحث شیمیایی این فرآیند وجود دارد و کمتر پژوهشی است که این فرآیند را در راکتور بسترسیال به صورت عملی مطالعه کرده باشد و هیچگونه پژوهشی در زمینه شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی برای فرآیند فنتون هتروژن در راکتور بسترسیال انجام نگرفته است. در این پژوهش پارامترهای هیدرودینامیکی و واکنشی سیستم و همچنین توزیع و پخش کاتالیست در راکتور مورد مطالعه قرار گرفته شده است.

۲- روش تجربی

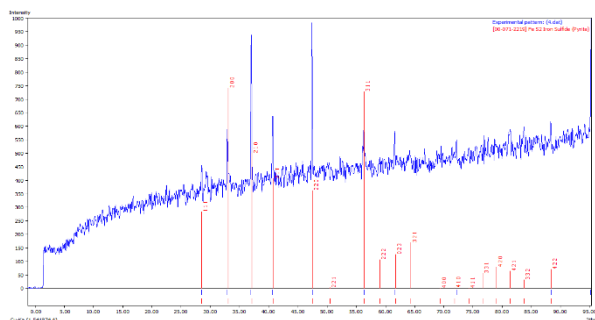
۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

ماده رنگزای مورد مطالعه، زرد اسیدی ۳۶ است 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 تحقیق سنگ طبیعی پیریت (معدن مس سونگون) می‌باشد که مورفولوژی ذرات پیریت در اندازه کوچکتر از ۵۰۰ میکرومتر می‌باشند. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود سنگ معدن طبیعی پیریت دارای سطح ناهموار و خلل و فرج فراوان است، از این لحاظ پیریت به‌عنوان یک کاتالیزور جاذب مناسب نیز می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد. همچنین از هیدروژن پراکسید (Merck) در این فرآیند استفاده شده است.



شکل ۱- تصاویر SEM از کاتالیست طبیعی پیریت

شکل ۲ نیز طیف XRD این کاتالیست را نشان می‌دهد که پیک‌های نشان داده شده در شکل، بیان‌کننده ساختار مکعبی شکل این مواد طبیعی هستند.



شکل ۲- الگوی XRD مربوط به پیریت طبیعی

کارهای عملی مربوط به حذف رنگ زرد اسیدی ۳۶ در یک راکتور بسترسیال به ارتفاع ۱۰۰ سانتی‌متر، با قطر داخلی ۶ سانتی‌متر و قطر خارجی ۷ سانتی‌متر انجام گرفته است [۶]. دبی پساب ۱۳ L/min و با غلظت اولیه رنگ ۱۵ mg/L، در حضور ۵ g کاتالیست با اندازه‌های متوسط ۱ میلی‌متر، غلظت هیدروژن پراکسید ۲ mM و در $\text{pH} = ۳$ وارد راکتور بستر سیال کرده و سپس آزمایش‌های مربوط به زمان ماند متوسط و واکنش فنتون را بررسی می‌شوند.

۲-۲- روش شبیه‌سازی

در این تحقیق برای رسم و شبکه‌بندی راکتور از نرم افزار GAMBIT و همچنین برای شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) راکتور بستر سیال از نرم افزار ANSYS Fluent 16 Release استفاده شده است. کدهای مربوط به واکنش هتروژن در زبان C++ نوشته شده و وارد نرم افزار جهت اجرا گردیده است. اصول و پایه این شبیه‌سازی استفاده از روش حجم محدود می‌باشد که در طی آن معادلات مومنوموم و انرژی و جرم حاکم بر سیستم به روش مرتبه دوم گسسته‌سازی شده‌اند. کوپل فشار و سرعت^۱ با استفاده از روش Simple انجام شده و گرادیان‌های حاضر در معادلات اساسی حاکم بر سیستم و راکتور به روش Least squares cell based مورد محاسبه قرار گرفته است.

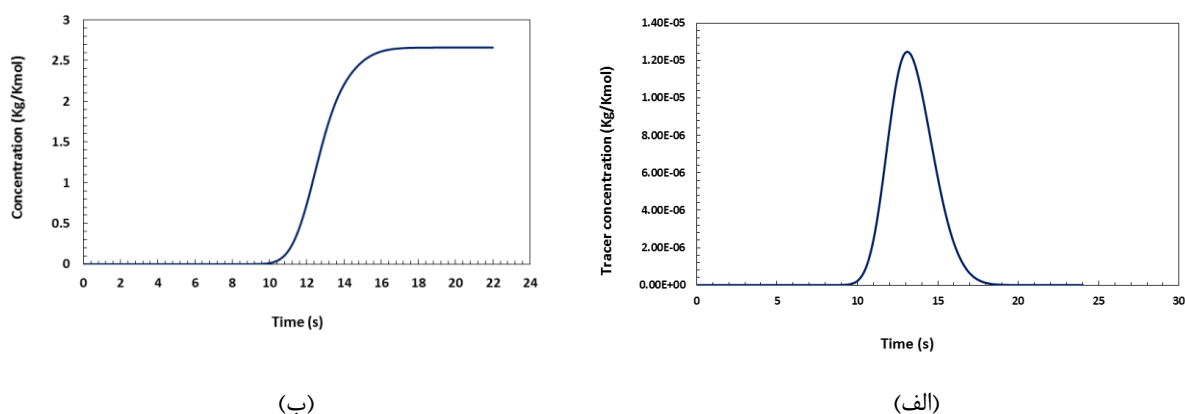
۳- نتایج و بحث

راکتور به طول یک متر و قطر داخلی شش سانتی‌متر در سه مش‌بندی متفاوت با سایزهای ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۴ و ۰/۰۰۵ متر انجام شده که زمان ماند متوسط مستقل از مش در اندازه مش ۰/۰۰۴ متر همگرا گشته و حل CFD در این مش مستقل از اندازه مش‌بندی بوده و در محاسبات مورد استفاده قرار گرفته شده است.

¹ Pressure-velocity couple

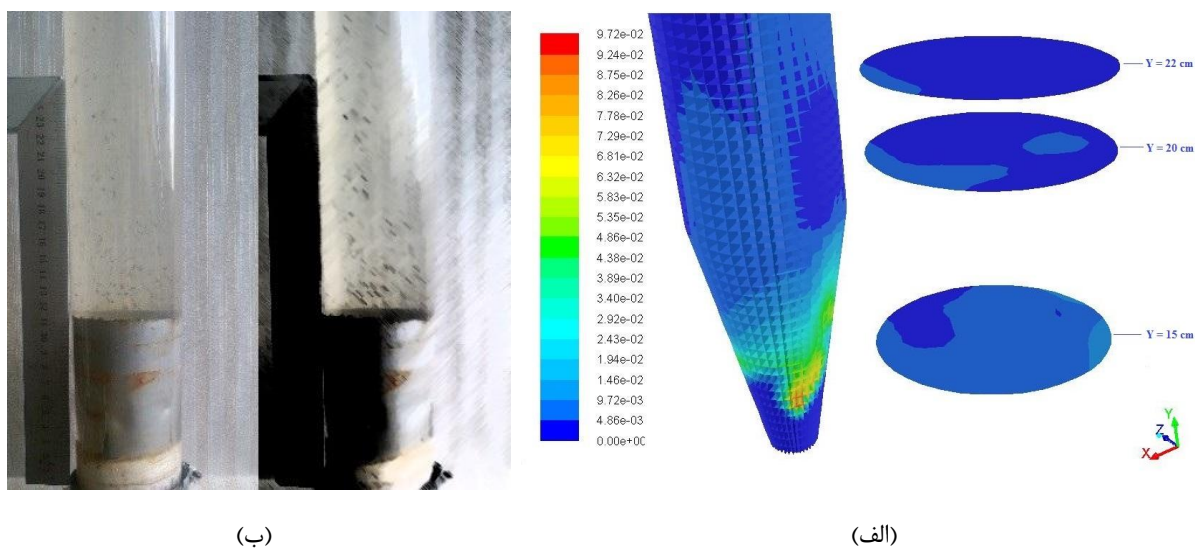
صحت نتایج شبیه‌سازی از دو وجه هیدرودینامیکی و واکنشی بررسی گردیده است. از دیدگاه هیدرودینامیکی دو پارامتر زمان ماند متوسط و ارتفاع صعود کاتالیست‌ها داخل راکتور و همچنین از دیدگاه واکنشی میزان حذف آلاینده مورد مقایسه با نتایج عملی قرار گرفته است.

با استفاده از محاسبات داده‌های تجربی زمان ماند متوسط داخل راکتور ۱۳/۱ ثانیه به دست آمده و زمان ماند با محاسبات CFD با استفاده از روش‌های Pulse و Step به ترتیب ۱۳/۲۷ و ۱۳/۳۵ ثانیه (شکل ۳) به دست آمده‌اند. که درصد خطای کمتر از دو درصد را داراست.



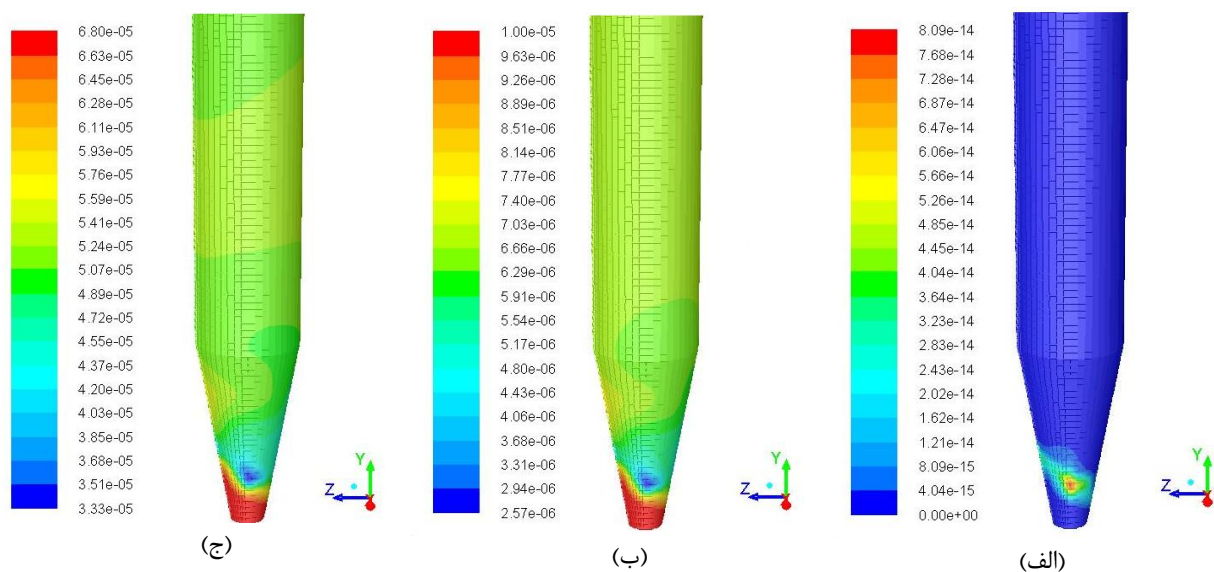
شکل ۳- توزیع زمان ماند به روش (الف) Pulse (ب) Step

شکل ۴ ارتفاع صعود کاتالیست‌ها را نشان می‌دهد، همانطور که مشخص است ذرات ۲۲ cm به سمت بالا حرکت کرده‌اند، که خطای ۵ درصد با نتایج آزمایشگاهی دارد که دلیل آن نیز می‌تواند در اندازه توزیع ذرات پیریت باشد.



شکل ۴- ارتفاع صعود ذرات کاتالیست به صورت (الف) نتایج شبیه‌سازی (ب) نتایج عملی

راکتور بسترسیال به صورت دو فازی با دیدگاه اولری حل شده است که فاز اول مربوط به پساب و فاز دوم مربوط به سنگ طبیعی پیریت می‌باشد. واکنش شماره ۱ که به عنوان کنترل‌کننده واکنش است در روی سطح کاتالیست‌ها صورت می‌گیرد و در نرم‌افزار با استفاده از کد UDF^۱ به صورت یک واکنش هتروژن تعریف شده و واکنش‌های دیگر به صورت واکنش حجمی در فاز محلول (پساب) داخل راکتور اعمال گردیده است. در شکل ۵ (ب) و ۵ (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 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 می‌گردد.



شکل ۵- کانتور جزء جرمی (الف) رادیکال هیدروکسیل (ب) رنگ زرد اسیدی ۳۶ (ج) هیدروژن پراکسید

همان‌طور که در شکل ۵ (الف) 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 می‌باشد.

نتیجه‌گیری

انجام آزمایش‌های مختلف و بررسی پارامترهای متفاوت تاثیرگذار بر سیستم اغلب نیازمند هزینه بالایی می‌باشند بنابراین بحث‌های مدل‌سازی و شبیه‌سازی حائز اهمیت می‌گردند. در راکتورهای چندفازی حل معادلات مومنتوم به صورت همزمان در بیش از یک فاز و هر فاز شامل بیش از یک جزء، بسیار پیچیده و زمان‌بر می‌باشد که در این مدل‌سازی با ارائه مدل اختلاط در فازها حجم محاسبات بسیار کاهش یافته است.

² User define function

مدل CFD ارائه شده خطاهای کمتر از ۵ درصد در هیدرودینامیک و نوع جریان دارد. همچنین این مدل درصد حذف ماده رنگزا مورد مطالعه را ۸۷ درصد پیش بینی نمود که نسبت به نتایج عملی حدود ۸ درصد خطا در راکتور بسترسیال دارد، از این رو می‌توان ادعای دقت، صحیح بودن، شیوه‌های گسسته‌سازی اعمال شده در این مدل را داشت.

۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تبریز به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

۵- مراجع

- [1] S. Ledakowicz, M. Gonera, Water Research, **33** (1999) 2511-2516.
- [2] R. Suárez-Parra, I. Hernández-Pérez, M.E. Rincón, S. López-Ayala, M.C. Roldán-Ahumada, Solar Energy Materials and Solar Cells, **76** (2003) 189-199.
- [3] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Catalysis Today, **53** (1999) 51-59.
- [4] S. Ghafoori, M. Mehrvar, P.K. Chan, Chemical Engineering Research and Design, **91** (2013) 2617-2629.
- [5] H. Aghdasinia, P. Arehjeni, B. Vahid, A. Khataee, Research on Chemical Intermediates, **42** (2016) 8083-8095.
- [6] H. Aghdasinia, R. Bagheri, B. Vahid, A. Khataee, Environmental Technology, **37** (2016) 2703-2712.
- [7] Versteeg, An Introduction to Computational Fluid Dynamics The Finite Volume Method, second edition ed., (2007), Pearson Education.