


## Development of a New Method for Removal of Natural Gas Odorant by Sodium Ferrate

Faezeh Alibabaei<sup>1</sup> , Ehsan Saebnoori<sup>1,\*</sup>, Amirreza Talaeikhozani<sup>2</sup>, Pejman Roohi<sup>3</sup>, Fereydoon Moghadas<sup>3</sup>, Taghi Alian<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

<sup>2</sup> Department of Civil Engineering, Jami Institute of Technology, Isfahan, Iran

<sup>3</sup> Isfahan Province Gas Company, Isfahan, Iran

\* **Corresponding Author:** Ehsan Saebnoori, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran. Email: saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

### Abstract

**Received:** 28/12/2019

**Accepted:** 04/02/2020

#### How to Cite this Article:

Alibabaei F, Saebnoori E, Talaeikhozani A, Roohi P, Moghadas F, Alian T. Development of a New Method for Removal of Natural Gas Odorant by Sodium Ferrate. *J Occup Hyg Eng.* 2020; 7(1): 51-59. DOI: 10.29252/johe.7.1.51

**Background and Objective:** Mercaptan is used to add odor to natural gas. The current method utilized for deodorizing empty barrels by sodium hypochlorite has been carried out through chemical oxidation and reported with some problems. In this regard, the current study investigated the changes in the initial concentration parameters of sodium ferrate nanoparticles, initial temperature, and initial pH in the removal efficiency of the odorant.


**Materials and Methods:** To evaluate sodium ferrate nanoparticles in different concentrations, mercaptan compounds were added to the gas odorant, and the effect of different parameters on removal efficiency was investigated.

**Results:** The obtained results of the present study showed that by increasing the sodium ferrate concentrations, the removal efficiency of the odorant increased through decreasing the initial temperature and pH.

**Conclusion:** The use of sodium ferrate nanoparticles was investigated in this study due to the reduction of the oxidation time and number of used chemicals, ease of operation by this material, safe operation, odorlessness, nontoxicity, and high performance.

**Keywords:** Deodorization; Mercaptan; Oxidation; Sodium Ferrate

## توسعه روشی نوین در حذف ماده بوزای گاز شهری (ادورانت) با استفاده از فرات سدیم

فائزه علی بابایی<sup>۱</sup> , احسان صائب نوری<sup>۲\*</sup>، امیررضا طلایی خوزانی<sup>۲،۳</sup>، تقی علیان<sup>۴</sup>، پژمان روحی<sup>۴</sup>، فریدون مقدس<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف‌آباد، نجف‌آباد، ایران

<sup>۲</sup> استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف‌آباد، نجف‌آباد، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار، گروه مهندسی عمران، مؤسسه آموزش عالی جامی، اصفهان، ایران

<sup>۴</sup> کارشناس شرکت گاز استان اصفهان، شرکت گاز استان اصفهان، اصفهان، ایران

\* نویسنده مسئول: احسان صائب نوری، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف‌آباد، نجف‌آباد، ایران.  
ایمیل: saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

## چکیده

**سابقه و هدف:** برای بودار کردن گاز طبیعی از مرکاپتان‌ها استفاده می‌شود. روش فعلی برای بوزدایی شبکه‌های خالی ماده بودارکننده توسط هیپوکلریت سدیم-سود و به روش اکسیداسیون شیمیایی صورت گرفته و دارای مشکلاتی می‌باشد. در این ارتباط، در پژوهش حاضر تغییرات پارامترهای غلظت اولیه نانوذرات فرات سدیم، دمای اولیه و pH اولیه در راندمان حذف ادورانت مورد مطالعه قرار گرفت.

**مواد و روش‌ها:** برای بررسی نانوذرات فرات سدیم در غلظت‌های مختلف به ماده بودارکننده از ترکیبات مرکاپتان اضافه شد و تأثیر پارامترهای مختلف بر راندمان حذف بررسی گردید.

**یافته‌ها:** نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت نانوذرات فرات سدیم، کاهش دمای اولیه و pH راندمان حذف ادورانت افزایش می‌یابد.

**نتیجه‌گیری:** استفاده از نانوذرات فرات سدیم به دلیل کاهش زمان عملیات اکسیداسیون و تعداد مواد شیمیایی مورد استفاده، سهولت و آسانی در کار کردن با این ماده، بی‌خطر بودن عملیات، بدون بو و غیر سمی بودن و بالا بودن کارایی ماده‌ای مؤثر است.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۱۰/۰۷

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۹/۰۱/۳۱

تمامی حقوق نشر برای دانشگاه علوم پزشکی همدان محفوظ است.

**واژگان کلیدی:** اکسیداسیون؛ بوزدایی؛ فرات سدیم؛ مرکاپتان

## مقدمه

متیل مرکاپتان، دی‌متیل سولفید، دی‌متیل دی‌سولفید، متان‌تیول، دی‌سولفید کربن و کربن سولفید) است. ترکیبات سولفور فرار به طور کلی به عنوان یکی از آشکارترین عوامل بوزا در عملیات تصفیه فاضلاب مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲]. با توجه به مقدار آستانه بوی بسیار کم (محدوده یک در میلیارد حجمی)، سمیت بالا و اثر خوردگی بالقوه، حضور ترکیبات گوگرد ناپایدار در گازهای باقی‌مانده مستلزم توجه شدید می‌باشد.

مواد بودارکننده گاز را می‌توان به دو گروه اصلی تقسیم کرد: مواد بودارکننده کلاسیک بر پایه گوگرد هستند که بیشتر به آلکیل مرکاپتان‌ها، آلکیل سولفیدها و سولفیدهای حلقوی تقسیم می‌شوند و یا انواع جدیدی از مواد بودارکننده گوگرد آزاد بر پایه آکریلات‌ها که در سال‌های اخیر به بازار عرضه شده‌اند و پتانسیل خاص آن‌ها به ویژه در محیط زیست، مسائل مربوط به انتشار صفر دی‌اکسید گوگرد پس از احتراق گاز می‌باشد [۳،۴].

گاز طبیعی نوعی سوخت فسیلی گازی شکل است که معمولاً اثرات زیان‌آور کمتری نسبت به سوخت‌های فسیلی دارد و جزء منابع تجدیدناپذیر می‌باشد. گاز طبیعی یک گاز قابل اشتعال و بی‌رنگ است. بودار کردن گاز طبیعی عملیاتی است که شامل افزودن مواد بودارکننده (ادورانت) به گاز برای اطمینان از تشخیص بوی گاز طبیعی می‌باشد؛ بویی که برای مردم متمایز و ناخوشایند باشد؛ به طوری که حضور گاز در غلظت‌های پایین‌تر از حد انفجار (LEL: Lower Explosive Limit) قابل تشخیص است. با افزودن مواد بودارکننده، هیچ‌یک از ویژگی‌های فیزیکی یا شیمیایی (به جز بو) گاز طبیعی نمی‌تواند تغییر کند. به طور کلی در فرایند عرضه گاز طبیعی برای استفاده عمومی و صنعتی، بودار کردن برای افرادی که از آن استفاده می‌کنند، ایمنی می‌بخشد [۱].

ماده بودارکننده گاز طبیعی که به نام ادورانت شناخته می‌شود، حاوی ترکیبات سولفور (عمدتاً شامل: سولفید هیدروژن،

اکسایش  $H_2S$  و متان تیول ( $CH_3SH$ ) را در دماهای پایین گزارش نمودند [۲۲].

فراات به دلیل واکنش پذیری بالا و غیر سمی بودن محصولات جانبی آن و نیز به دلیل قدرت بالای انتخابی آن نسبت به اکسیدان‌های سنتی، یک عامل مطلوب برای حذف بو است. به دلیل اینکه فراات اکسیداسیون انتخابی قابل توجهی در مورد ترکیبات حاوی سولفور به طور سریع دارد، گاز حاوی ترکیبات بودار مانند  $H_2S$  و مرکاپتان‌ها می‌تواند به سرعت توسط محلول آبی قلیایی جذب شود و بلافاصله توسط فراات اکسید گردد [۲۳].

با توجه به بررسی‌های کتابخانه‌ای انجام شده توسط مجریان، تاکنون بوزدایی از مواد بودارکننده گاز طبیعی با استفاده از فراات انجام نشده است و این مطالعه می‌تواند روشی نوین برای بوزدایی از بشکه‌های حاوی مرکاپتان باشد. همچنین با بررسی اجمالی پارامترهای pH، دما، زمان واکنش و غلظت فراات می‌توان شرایط مناسب استفاده از این ماده دوستدار محیط زیست را در جهت افزایش عمل بوزدایی به دست آورد.

روش فعلی برای بوزدایی بشکه‌های خالی ماده بودارکننده، با استفاده از هیپوکلریت سدیم- سود به روش اکسیداسیون شیمیایی انجام می‌شود. استفاده از هیپوکلریت سدیم- سود روشی مؤثر برای اکسیداسیون شیمیایی مرکاپتان‌ها محسوب می‌گردد؛ اما استفاده از این مواد به دلیل آزاد شدن گاز کلر می‌تواند خطرناک باشد؛ از این رو نیاز به استفاده از ترکیبات اکسند جدیدی در این زمینه احساس می‌گردد؛ بنابراین استفاده از فراات به عنوان یک اکسیدان شیمیایی قوی برای کنترل بو به صورت بالقوه امکان پذیر بوده و نیازمند بررسی و تحقیق می‌باشد. با توجه به مطالب بیان شده، در پژوهش حاضر به بررسی شرایط واکنش فراات سدیم با ادورانت مورد استفاده در شرکت گاز ایران پرداخته شد و پارامترهای تأثیرگذار بر آن بررسی گردید.

### مواد و روش‌ها

محلول‌های حاضر در آب مقطر فوق دیونیزه با خلوص حدود ۲/۷ میکروزیمنس در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد از دستگاه آب مقطرگیری دوبار تقطیر شرکت GFL آلمان تهیه شده‌اند. در این مطالعه ماده بودارکننده مواد مصرفی در شرکت ملی گاز ایران تحت عنوان ادورانت با نام تجاری Spotleak1007 مورد استفاده قرار گرفت. فرمول شیمیایی این ترکیب شامل ۸۰ درصد ترشری بوتیل مرکاپتان و ۲۰ درصد متیل اتیل سولفید است.

در این مطالعه نانوذرات فراات سدیم برای انجام بوزدایی به روش پلاسما محلولی در الکترولیت  $NaOH$  با جریان AC تولید شدند. تولید فراات در ولتاژ ۳۵، دمای اولیه محلول ۳۰ و الکترولیت M ۱۶ انجام شد. توضیحات بیشتر در این زمینه در پژوهشی که پیش‌تر صورت گرفته است، ارائه شده است [۲۴]. پس از تولید نانوذرات فراات سدیم در الکترولیت، جهت جداسازی ذرات از قیف بوخنر و ارلن خلاء استفاده گردید. فرایند شستشوی ذرات و خشک

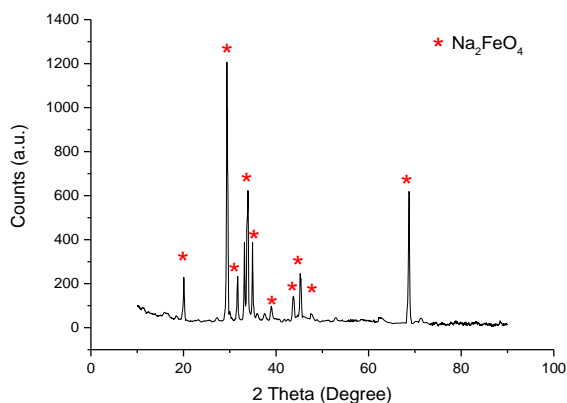
برای حذف آلودگی بو از هوا، برخی از فناوری‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند؛ از جمله جذب با کربن فعال [۵]، اکسیداسیون با کاتالیزورها [۶]، سوزاندن کاتالیزوری (کوره‌های نفتی) [۷] و جایگزین‌های بیولوژیکی [۸].

با این وجود، مزایا و معایب مختلف و نیز درجات بهره‌وری متفاوتی برای این روش‌ها وجود دارد؛ به طور مثال در استفاده از جاذب‌ها، این مواد می‌بایست پس از فاصله زمانی مشخصی تعویض، دفع و یا احیا شوند. در میان فناوری‌های مربوط به کنترل بو، تخریب ترکیبات بو با استفاده از روش پیشرفته اکسیداسیون (AOP: Advanced Oxidation Processes) مؤثر بوده است؛ به عنوان مثال فوتوکاتالیست مبتنی بر  $TiO_2$  می‌تواند عملکرد بوزدایی مؤثری داشته باشد [۹]؛ اما برخی از گازهای سمی محصولات جانبی (مانند  $CO$  و  $SO_2$ ) همیشه در طول فرایند فوتوکاتالیست انتشار می‌یابند که این امر منجر به تأثیر منفی بر کیفیت هوا می‌شود. پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) نیز برای حذف ترکیبات گوگردی به کار گرفته شده است [۱۰]؛ در حالی که اعمال کردن  $H_2O_2$  می‌تواند خطرناک بوده و تکمیل واکنش زمان‌بر باشد؛ بنابراین، بررسی اکسیدان‌های دیگر مواد دوستدار محیط زیست و در عین حال مؤثر برای کنترل بو ضروری است.

انواع فراات (VI: Ferrate) برای مدت زمان طولانی به عنوان ماده شیمیایی بسیار قوی اکسیدکننده با پتانسیل احیای ۲/۲۰ ولت در pH اسیدی و ۰/۷۲ ولت در شرایط قلیایی شناخته شده است [۱۱]. اکسیداسیون سریع فراات به ترکیبات بی‌خطر زیست محیطی (Fe (III)) آن را برای استفاده در طیف وسیعی از کاربردها مناسب می‌سازد [۱۲]. فراات همچنین یک اکسیدان برگزیده با عملکرد اکسیداسیون بسیار کارآمد برای تجزیه تعدادی از ترکیبات گوگرد است [۱۳]؛ به عنوان مثال ترکیبات معدنی گوگرد دی‌اکسید، تیواوره، تیواستامید و هیدروژن سولفید  $H_2S$  [۱۴]. نیمه عمر واکنش‌های فراات با آلاینده‌هایی از این قبیل تحت شرایط بهینه استفاده از فراات طی چند ثانیه تا چند دقیقه می‌باشد که با تولید محصولات غیر خطرناک همراه است.

یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر اکسیداسیون ترکیبات آلی گوگردار توسط فراات، pH است. pH برابر منفی لگاریتم مبنای ۱۰ غلظت مولی یون هیدروژن فعال در محلول می‌باشد. در مطالعات طولانی و همکاران در سال ۲۰۱۶، بالاترین حذف هیدروژن سولفید به صورت ۱۰۰ درصد در pH کمتر از ۲ به دست آمد [۱۵]. این در حالی است که Chun He و همکاران در سال ۲۰۰۹، pH بهینه برای حذف ترکیبات سولفیدی با استفاده از فراات را ۹ در نظر گرفتند [۱۶]. به طور کلی عملکرد فراات در شرایط اسیدی به عنوان عامل اکسیدکننده ترکیبات حاوی گوگرد و نیتروژن بهینه گزارش شده است [۱۷، ۱۸، ۱۹].

در اکثر مطالعات انجام شده، تأثیر دما بر اکسایش مرکاپتان‌ها تحت شرایط موجود در خط لوله انتقال گاز در محدوده ۱۵۰ تا ۳۰۰ بیان شده است [۲۰، ۲۱]؛ در حالی که Kastner و همکاران



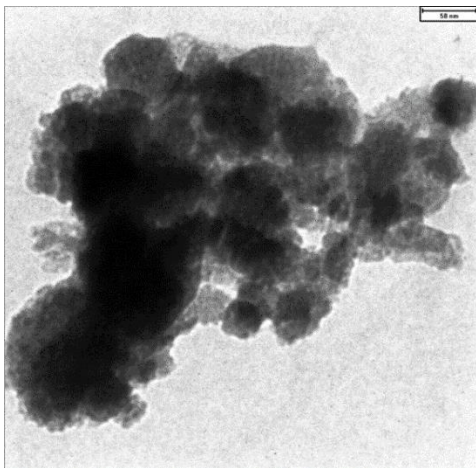
شکل ۱: نمودار آزمون پراش اشعه ایکس و فازبندی از پودر فرات سدیم سنتز شده

سنتز شده برای این تحقیق را نشان می‌دهد. پس از تعیین فازها توسط نرم‌افزار Panalytical X'PERT مشخص شد که عمده فازهای ماده سنتز شده، فرات سدیم می‌باشد که با کد مرجع ۹۸-۰۰۲-۴۲۶۱ تطابق مناسبی دارد. علاوه بر این با استفاده از روش نوین شر اصلاح شده، اندازه بلورک‌های فرات سدیم برابر با ۴۲/۹ nm محاسبه گردید.

تصویر ریزساختار ذرات  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  توسط TEM در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، متوسط ذرات در حدود ۳۵ نانومتر با توزیع اندازه در محدوده ۱۰ تا ۹۰ نانومتر می‌باشد. این نتایج تأییدکننده آنالیز XRD بوده و نشان می‌دهد که ذرات در ابعاد نانومتری و به شکل تقریباً کروی و یکنواخت می‌باشند.

#### بررسی انجام واکنش فرات سدیم با ماده بودارکننده

با توجه به مطالعات انجام شده، واکنش اولیه در شرایط اسیدی و مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر ماده بودارکننده ترکیبی (۸۰ درصد ترشری بوتیل مرکاپتان (Tert-Butyl Mercaptan) TBM و ۲۰ درصد متیل اتیل سولفید (Methyl Ethyl Sulfide) MES)) در حضور اسید کلریدریک با افزودن ۲ میلی‌لیتر سوسپانسیون



شکل ۲: تصویر ذرات سنتز شده  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

کردن آن‌ها شامل چهار مرحله بود. در مرحله اول ذرات که توسط کاغذ صافی جداسازی شده بودند، چهار مرتبه هر بار با ۲۵ میلی‌لیتر آن هگزین شستشو داده شده و فیلتر گردیدند. در مرحله دوم با استفاده از ۲۵ میلی‌لیتر آن پنتین (همانند مرحله قبل) شستشو انجام شد. در مرحله سوم ذرات دو مرتبه با استفاده از محلول متانول (هر بار ۱۰ میلی‌لیتر) شستشو داده شدند و در مرحله آخر، ذرات در یک ظرف که جهت نگهداری آن‌ها در نظر گرفته شده بود ریخته شدند و از ۲۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل اتر برای خشک کردن ذرات استفاده گردید. در مرحله بعد، ذرات در خلأ کمتر از ۳۰ میلی‌متر

جیوه به مدت دو ساعت نگهداری شدند تا کاملاً خشک گردند. در پژوهش حاضر نانوذرات فرات سنتز شده توسط آزمایش پراش سنجی پرتو X فازبندی شدند. از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (ساخت شرکت Philips، مدل PW 1730) و لامپ پرتو X، آند مسی و مجهز به تک‌فام ساز بلوری پرتو  $\text{K}\alpha\text{-Cu}$  با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم استفاده شد. همچنین برای شناسایی فازهای گراف حاصل از آنالیز XRD (X-ray Diffraction) از نرم‌افزار X'Pert Highscore با دیتابیس PDF 2 سال ۲۰۱۳ استفاده گردید.

در این مطالعه اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM: Transmission Electron Microscope) مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه مورد استفاده، CM120 Philips بود. به منظور تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی محصولات پس از واکنش فرات با ماده ادورانت از آنالیز FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی انعکاسی (مدل ۶۳۰۰، ساخت کشور ژاپن) بهره گرفته شد.

حذف ادورانت به روش گراویمتری یا وزن‌سنجی رسوب سولفات با استفاده از معرف کلرید باریم با توجه به استاندارد Standard Test Method for Sulfate (ASTM D516-11) (Ion in Water) اندازه‌گیری شد. رابطه ۱ رابطه اصلی راندمان حذف می‌باشد؛ اما در این مطالعه با فرض تبدیل کامل  $\text{SO}_4$  به SH از رابطه ۲ راندمان حذف به دست آمده که همان نتیجه‌ای مشابه با رابطه ۱ حاصل شده است.

$$\text{Removal Efficiency (\%)} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

$$\text{Removal \%} = \frac{(C_2 - C_1)}{cf} \times 100 \quad \text{رابطه ۲}$$

در این رابطه  $C_1$  = وزن اولیه کاغذ صافی بر حسب گرم،  $C_2$  = وزن نهایی آن پس از انجام اکسیداسیون و وزن‌سنجی و  $C_f$  = غلظت کل سولفات تشکیل شده است (با فرض تبدیل کامل SH به  $\text{SO}_4$ ).

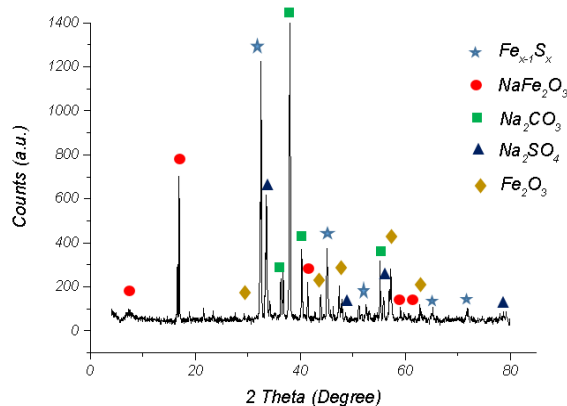
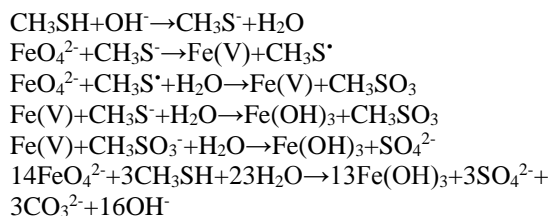
#### یافته‌ها

##### ویژگی‌یابی نانوذرات سنتز شده

شکل ۱ نتایج آزمون پراش اشعه ایکس از پودر فرات سدیم

و پیک مربوط به پیوند C=O در عدد موجی  $1450\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. باندهای جذبی ظاهر شده در محدوده  $2824\text{ cm}^{-1}$  تا  $2853\text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-H های آلیفاتیک می باشد. همچنین پیک پهن در محدوده  $3300\text{ cm}^{-1}$  تا  $3500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به O-H مولکول های آب جذب شده روی سطح اکسیدهای فلزی و OH روی سطح خود اکسیدها است. باندهای جذبی  $630$ ،  $687$ ،  $836$  و  $903\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند آهن و اکسیژن می باشد. این مشاهدات با نتایج XRD همخوانی دارند.

با توجه به نتایج حاصل از آنالیز FTIR (سنجش یونی) می توان اطمینان حاصل کرد که از واکنش فرات سدیم و مواد بودارکننده محصولاتی از قبیل هیدروکسید، آلکن و سولفات به دست می آید و می توان از طریق سنجش وزنی سولفات، راندمان حذف مرکاپتان را محاسبه کرد. می توان نتیجه گرفت که گروه SH موجود در مواد بودارکننده براساس واکنش های زیر از طریق اکسیداسیون با استفاده از نانوذرات فرات سدیم به سولفات تبدیل می شود.

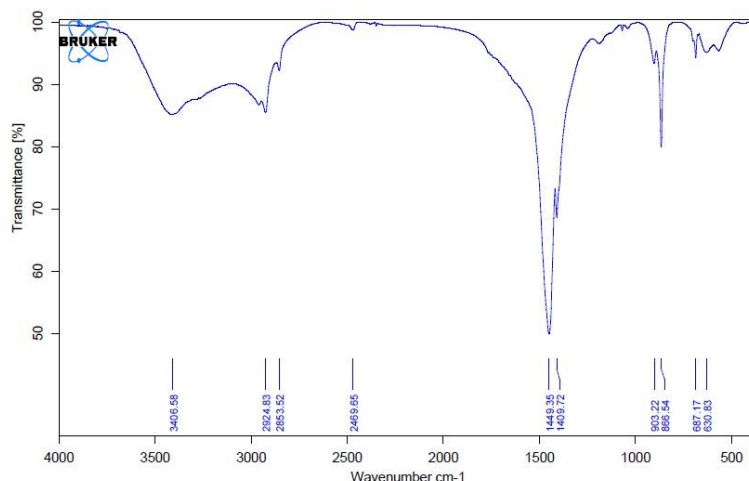


شکل ۳: نمودار آزمون پراش اشعه ایکس و فازبندی از محصول واکنش فرات سدیم و مواد بودارکننده

فرات سدیم صورت گرفت. بررسی نمونه نمک حاصل از واکنش ماده بودارکننده و فرات سدیم با استفاده از آزمون XRD انجام شد. پیک های نمایش داده شده در شکل ۳ نشان می دهد که واکنش اکسایش ماده بودارکننده انجام شده و عمدتاً فازهای کربناتی و سولفاتی تولید شده است.

#### بررسی تولید سولفات با استفاده از آزمون FTIR

شکل ۴ نتایج آزمون FTIR را نشان می دهد. براساس این نتایج، بخشی از محصولات واکنش شامل سولفات و کربنات می باشد. پیک مربوط به پیوند S=O در عدد موجی  $1409\text{ cm}^{-1}$



شکل ۴: نمودار FTIR از محصول واکنش اکسایش ماده بودارکننده با استفاده از فرات سدیم

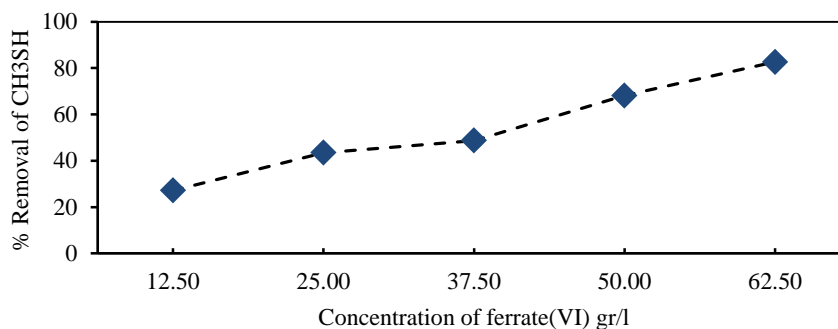
#### بحث

##### تأثیر غلظت اولیه فرات سدیم بر راندمان حذف

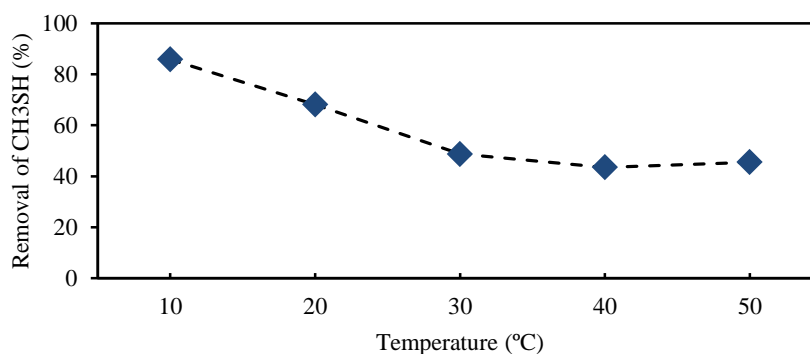
در این مطالعه برای ارزیابی تأثیر غلظت بهینه فرات سدیم در عمل اکسیداسیون و بوزدایی مواد بودارکننده از پودر فرات سدیم استفاده شد. با افزایش غلظت، احتمال برخورد بیشتر شده و سرعت واکنش افزایش می یابد. در این پژوهش غلظت اولیه فرات سدیم بین  $1\text{ g/l}$  تا  $5\text{ g/l}$  تا  $5\text{ g/l}$  محاسبه گردید. با توجه به شکل ۵ می توان گفت که با افزایش غلظت، راندمان حذف

افزایش می یابد.

Angelo و همکاران در پی بررسی تأثیر غلظت فرات بر کاهش گوگرد BT (Benzothiophene) و DBT (Dibenzothiophene) نشان دادند که در سیستم تولید درجا، میزان حذف ترکیبات گوگرد در غلظت های بالای فرات، به مراتب بهتر صورت می گیرد. غلظت پایین فرات به دلیل ناکافی بودن مقدار اکسیدان موجود به منظور کاهش BT و DBT به سولفون ها،



شکل ۵: تأثیر غلظت اولیه فرات سدیم بر راندمان حذف



شکل ۶: تأثیر دمای اولیه بر راندمان حذف

می‌باشد.

در مطالعه طلایی و همکاران توانایی فرات در حذف فرمالدئید در دماهای متفاوت با سنجش COD (Chemical Oxygen Demand) ارزیابی شد [۲۶]. نتایج نشان دادند که افزایش دما از ۲۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد منجر به افزایش حذف COD از ۵۰ آب می‌شود؛ در حالی که حدود ۹۷ درصد از COD در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد حذف گردید. با این حال افزایش بیشتر دما، حذف COD را کاهش می‌دهد.

به منظور توجیه این روند، اثر دما بر تخریب فرات توسط اسکندری بررسی شد [۲۷]. نتایج نشان دادند که افزایش دما تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد منجر به افزایش تدریجی غلظت فرات می‌شود. در این دما افت ناگهانی غلظت فرات مشاهده گردید.

با توجه به مطالعات انجام شده می‌توان عملکرد بالای نرخ واکنش در دمای پایین را در حضور کاتالیست توجیه کرد و گفت که به نظر می‌رسد در واکنش فرات به عنوان اکسیدکننده (با توجه به معادله ۱)، با تولید رادیکال هیدروکسیل و آلفای فرات سه ظرفیتی در دمای پایین به عنوان کاتالیست و واسطه‌های واکنش عمل می‌کند [۲۸]. از آنجایی که ماهیت مواد بودارکننده دارای فشار بخار بسیار پایین است، می‌توان گفت که عمل بوزدایی به مراتب در دماهای پایین‌تر به دلیل کنترل واکنش، مؤثرتر و به صرفه‌تر خواهد بود.

در شکل ۶ نشان داده شده است که با افزایش دما، راندمان حذف کاهش می‌یابد. در این مطالعه دمای اولیه از ۱۰ تا ۵۰

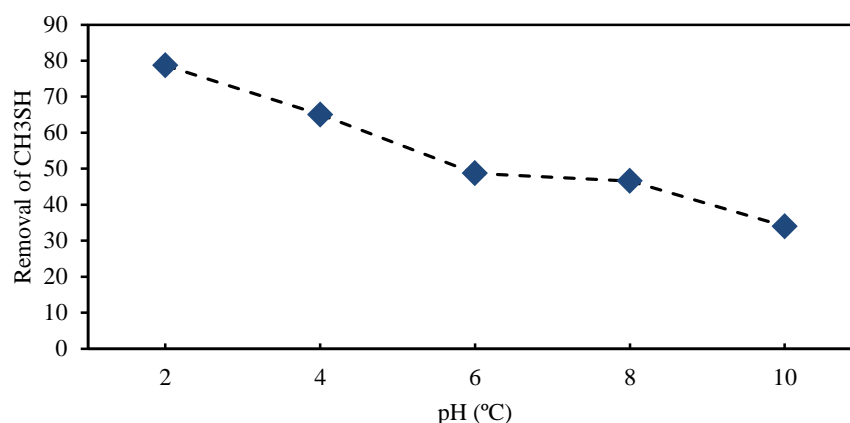
قابلیت اکسیداسیون محدودی دارد. تبدیل به گوگرد بالا در ۲۰۰ بخش در میلیون فرات، ۷۹/۰ و ۸۶/۰ درصد به ترتیب برای BT و DBT به دست آمد. افزایش غلظت فرات به ۳۰۰ بخش در میلیون باعث کاهش میزان راندمان حذف گوگرد شد. غلظت بالای فرات، pH مخلوط را به pH اصلی تغییر می‌دهد؛ در نتیجه تبدیل BT و DBT کاهش می‌یابد. فعالیت اکسیداسیون پایین Fe(VI) به دلیل پتانسیل بازآوری مجدد آن در محیط پایه نمایش داده شده است [۱۷].

از سوی دیگر، طلایی و همکاران نشان دادند که افزایش غلظت فرات منجر به افزایش حذف فرمالدهید می‌شود. در pH=۱ با افزایش غلظت فرات تا ۰/۶۴ میلی‌گرم بر لیتر ۹۵ درصد فرمالدهید از بین می‌رود. به نظر می‌رسد بهترین غلظت فرات بین ۰/۶۴ و ۱ میلی‌گرم بر لیتر باشد و کارایی حذف فرمالدهید را تا حد ممکن حفظ کند [۲۶].

#### تأثیر دمای اولیه بر راندمان حذف

دما یک فاکتور تأثیرگذار بر نرخ واکنش بوده و در اکثر مقالات افزایش سرعت واکنش وابسته به دما، حجم و فشار در نظر گرفته شده است؛ به گونه‌ای که با افزایش دما، سرعت واکنش افزایش می‌یابد و دما عاملی مهم در واکنش‌های شیمیایی محسوب می‌شود. نتایج بررسی عملکرد فرات در واکنش اکسیداسیون حاکی از آن بودند که با افزایش دما، راندمان حذف کاهش می‌یابد؛ اما وابسته به ماهیت مواد و شرایط واکنش





شکل ۷: تأثیر pH اولیه بر راندمان حذف

افزایش می‌یابد؛ از این رو حذف هیدروژن سولفید به احتمال زیاد با نیمه عمری کمتر از ۱ میلی‌ثانیه در  $\text{pH} < 7$  رخ می‌دهد [۱۶]. شکل ۸ افزایش راندمان حذف به همراه کاهش مقدار pH را نشان می‌دهد. در این مطالعه تغییرات pH توسط HCl از ۲/۰ تا ۱۰/۰ بررسی شدند و نتایج نشان دادند که اکسیداسیون فرات و بوزدایی در شرایط اسیدی دارای بالاترین راندمان است. یک دلیل قابل تصور برای افزایش حذف مواد آلی ممکن است افزایش تشکیل گونه‌های واسطه واکنش شامل:  $\text{Fe(V)}$  و  $\text{Fe(IV)}$  در محتوای فرات و اسید مخلوط شده در محلول باشد.

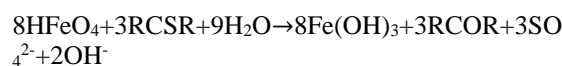
#### محدودیت‌ها

با وجود کارآمدی نانوذرات فرات سدیم، از نظر اقتصادی در صنعت توجیه‌پذیر نبوده و لازم است در مطالعات بعدی با توجه به نتایج این مقاله، استفاده از سوسپانسیون فرات سدیم در مقیاس صنعتی مطالعه گردد. همچنین به دلیل سرعت بالای آهن شش ظرفیتی در اکسیداسیون می‌بایست اعمال فشار همه‌جانبه به فضای داخلی بشکه‌ها لحاظ گردد.

#### نتیجه‌گیری

ماده بودارکننده که به منظور افزایش ایمنی به گاز طبیعی افزوده می‌شود، باقیمانده آن در بشکه‌ها از نظر زیست محیطی، بهداشت و ایمنی می‌تواند مشکلات زیادی را ایجاد کند؛ از این رو حذف و امحای آن در کوتاه‌ترین زمان، استفاده کمتر از مواد شیمیایی و استفاده از مواد کم‌خطرتر از اهداف شرکت ملی گاز ایران می‌باشد. یکی از روش‌های سریع و مؤثر برای بوزدایی از مواد بودارکننده، استفاده از فرات سدیم به عنوان ماده شیمیایی اکسیدکننده است. در این پژوهش پارامترهای مؤثر (زمان ماند هیدرولیکی، غلظت اولیه فرات سدیم، دمای اولیه و pH اولیه) بر راندمان حذف ماده بودارکننده با استفاده از فرات محاسبه شدند. نتایج حاصل از آزمایشات نشان دادند که با افزایش غلظت فرات سدیم، کاهش دمای اولیه و کاهش pH راندمان حذف ادورانت افزایش می‌یابد.

درجه سانتی‌گراد بررسی شد که به دلیل ماهیت فرات و ماده بودارکننده در واکنش دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای واکنش، به دلیل اینکه ماهیت واکنش گرماده است، به صرفه‌تر بیان می‌کند.



#### تأثیر pH اولیه بر راندمان حذف

با توجه به شکل ۷ مشاهده می‌شود که pH به عنوان تأثیرگذارترین عامل در عملکرد اکسیداسیون فرات معرفی می‌شود و فرات در شرایط اسیدی، قوی‌ترین ماده شیمیایی اکسیدکننده می‌باشد.

در این راستا، Manoli و همکاران بیان نمودند که فرات می‌تواند با اضافه کردن مقدار کمی اسید از قبیل هیدروکلریک اسید، نیتریک اسید یا استیک اسید عمل کند. این پژوهشگران گزارش کردند که فرات فعال شده، حذف کافئین، اسسولفام پتاسیم و آنتولول را در عرض چند ثانیه به چند دقیقه افزایش می‌دهد؛ در حالی که بدون افزودن اسید به محلول (فرات فعال نشده)، حذف مواد شیمیایی فوق طی چند دقیقه تا چند ساعت در شرایط pH مشابه رخ داده است [۲۹].

در مطالعه طلایی و همکاران سولفید هیدروژن و COD از فاضلاب توسط فرات پس از افزودن HCl و کاهش مقدار pH به کمتر از ۲ حذف گردید [۳۰]. برخلاف نتایج Manoli و همکاران (۲۰۱۶) [۲۹] و Feng و همکاران (۲۰۱۶) [۳۱]، در مطالعه طلایی و همکاران سولفید هیدروژن و COD نیاز به زمان بیشتری در مقایسه با کافئین، اسسولفام پتاسیم و آنتولول در شرایط یکسان داشت.

Chun He و همکاران نیز گزارش نمودند که سولفیدها و مرکاپتان‌ها، ترکیبات اصلی بوی لجن برای اکسیداسیون توسط فرات در  $\text{pH} = 9/0$  هستند و مقادیر نیمه عمر کمتر از ۱ ثانیه دارند. این پژوهشگران بیان نمودند که نرخ اکسیداسیون با کاهش pH

نموده‌اند.

## تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از یک کار تحقیقاتی با حمایت شرکت ملی گاز ایران در استان اصفهان انجام شده است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند سپاسگزاری خود را از این حمایت ابراز نمایند.

## تضاد منافع

پژوهش حاضر هیچ‌گونه تضاد منافی برای نویسندگان نداشته است.

## ملاحظات اخلاقی

نویسندگان تمامی نکات اخلاقی شامل: عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت

## سهم نویسندگان

فائزه علی بابایی: جمع‌آوری اطلاعات و نگارش (۴۵ درصد)، احسان صائب نوری: تحلیل علمی و نگارش (۲۵ درصد)، امیررضا خوزانی: مشاوره علمی (۹ درصد)، تقی علیان، پژمان روحی و فریدون مقدس: مشاوره علمی و صنعتی (هرکدام ۷ درصد)

## حمایت مالی

پژوهش حاضر با حمایت مالی شرکت گاز اصفهان انجام گرفته است.

## REFERENCES

- Negaresh M, Farrokhnia M, Mehranbod N. Modeling and control of natural gas bypass odorizer. *J Natl Gas Sci Engin.* 2018;**50**:339-50. DOI: 10.1016/j.jngse.2017.12.010
- Son YS, Jung IH, Lee SJ, Koutrakis P, Kim JC. Decomposition of sulfur compounds by radiolysis: II. By-products and mechanisms. *Chem Engin J.* 2015;**269**:27-34. DOI: 10.1016/j.ccej.2015.01.079
- Kersting T. Adoration of natural gas. DVGW. Available at: URL: <https://www.dvgw.de>; 2012.
- Odorization of gas, 49 CFR 192.625. GOVREGS. Available at: URL: [https://www.govregs.com/regulations/expand/title49\\_chapterI\\_part192\\_subpartL\\_section192.625](https://www.govregs.com/regulations/expand/title49_chapterI_part192_subpartL_section192.625); 2019.
- Le-Minh N, Sivret EC, Shammay A, Stuetz RM. Factors affecting the adsorption of gaseous environmental odors by activated carbon: a critical review. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 2018;**48**(4):341-75. DOI: 10.1080/10643389.2018.1460984
- Lu N, Yu HT, Su Y, Wu Y. Water absorption and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> in a scrubber system for odor control at varying pH. *Separat Purificat Technol.* 2012;**90**:196-203. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.02.035
- Liu TX, Li XZ, Li FB. Development of a photocatalytic wet scrubbing process for gaseous odor treatment. *Indust Engin Chem Res.* 2010;**49**(8):3617-22. DOI: 10.1021/ie1000295
- Estrada JM, Kraakman NJ, Lebrero R, Muñoz R. Integral approaches to wastewater treatment plant upgrading for odor prevention: activated sludge and oxidized ammonium recycling. *Bioresource Technol.* 2015;**196**:685-93. PMID: 26316402 DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.044
- Dong H, Zeng G, Tang L, Fan C, Zhang C, He X, et al. An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Res.* 2015;**79**:128-46. PMID: 25980914 DOI: 10.1016/j.watres.2015.04.038
- Yin R, Fan C, Sun J, Shang C. Oxidation of iron sulfide and surface-bound iron to regenerate granular ferric hydroxide for in-situ hydrogen sulfide control by persulfate, chlorine and peroxide. *Chem Engin J.* 2018;**336**:587-94. DOI: 10.1016/j.ccej.2017.12.060
- Sharma VK. Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant. *Adv Environ Res.* 2002;**6**(2):143-56. DOI: 10.1016/S1093-0191(01)00119-8
- Sharma VK. Oxidation of inorganic compounds by ferrate (VI) and ferrate (V): one-electron and two-electron transfer steps. *Environ Sci Technol.* 2010;**44**(13):5148-52. PMID: 20527775 DOI: 10.1021/es1005187
- Sharma VK, Luther III GW, Millero FJ. Mechanisms of oxidation of organosulfur compounds by ferrate (VI). *Chemosphere.* 2011;**82**(8):1083-9. PMID: 21215423 DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.12.053
- Sharma VK. Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV)-kinetics and mechanisms: a review. *J Environ Manage.* 2011;**92**(4):1051-73. PMID: 21193263 DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.026
- Talaiekhazani A, Eskandari Z, Talaie MR, Salari M. Hydrogen sulfide and organic compounds removal in municipal wastewater using ferrate (VI) and ultraviolet radiation. *Environ Health Eng Manag J.* 2017;**4**(1):7-14. DOI: 10.15171/EHEM.2017.02
- He C, Li XZ, Sharma VK, Li SY. Elimination of sludge odor by oxidizing sulfur-containing compounds with ferrate (VI). *Environ Sci Technol.* 2009;**43**(15):5890-5. PMID: 19731693 DOI: 10.1021/es900397y
- Liu S, Wang B, Cui B, Sun L. Deep desulfurization of diesel oil oxidized by Fe (VI) systems. *Fuel.* 2008;**87**(3):422-8. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.05.029
- Zhang X, Lei H, Chen K, Liu Z, Wu H, Liang H. Effect of potassium ferrate (K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) on sludge dewaterability under different pH conditions. *Chem Engin J.* 2012;**210**:467-74. DOI: 10.1016/j.ccej.2012.09.013
- Sharma VK, Zboril R, Varma RS. Ferrates: greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies. *Acc Chem Res.* 2015;**48**(2):182-91. PMID: 25668700 DOI: 10.1021/ar5004219
- Gao L, Xue Q, Liu Y, Lu Y. Base-free catalytic aerobic oxidation of mercaptans for gasoline sweetening over HTLcs-derived CuZnAl catalyst. *AIChE J.* 2009;**55**(12):3214-20. DOI: 10.1002/aic.11928
- Bashkova S, Bagreev A, Bandoz TJ. Effect of surface characteristics on adsorption of methyl mercaptan on activated carbons. *Indust Engin Chem Res.* 2002;**41**(17):4346-52. DOI: 10.1021/ie020137t
- Kastner JR, Das KC, Buquoi Q, Melear ND. Low temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide and methanethiol using wood and coal fly ash. *Environ Sci Technol.* 2003;**37**(11):2568-74. PMID: 12831045 DOI: 10.1021/es0259988
- Ding L, Liang HC, Li XZ. Oxidation of CH<sub>3</sub>SH by in situ generation of ferrate (VI) in aqueous alkaline solution for odour treatment. *Separat Purificat Technol.* 2012;**91**:117-24. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.01.006
- Samimi-Sedeh S, Saebnoori E, Talaiekhazani A, Fulazzaky MA, Roestamy M, Amani AM. Assessing the efficiency of sodium ferrate production by solution plasma process. *Plasma Chem Plasma Proc.* 2019;**39**(4):769-86. DOI: 10.1007/s11090-019-09989-2
- Choi AE, Roces S, Dugos N, Futalan CM, Lin SS, Wan MW. Optimization of ultrasound-assisted oxidative desulfurization of model sulfur compounds using commercial ferrate (VI). *J Taiwan Instit Chem Engin.* 2014;**45**(6):2935-42. DOI: 10.1016/j.jtice.2014.08.003
- Talaiekhazani A, Salari M, Talaie MR, Bagheri M, Eskandari Z. Formaldehyde removal from wastewater and air by using UV, ferrate (VI) and UV/ferrate (VI). *J Environ Manage.* 2016;**184**(Pt 2):204-9. PMID: 27717675 DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.09.084
- Eskandari Z. Control of hydrogen sulfide and organic compounds in municipal wastewater by using ferrate (VI) produced by electrochemical method. Isfahan, Iran: Jami



- Institute of Technology; 2016.
28. Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, Kageyama H, Genet MJ, Delmon B. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J Catalysis*. 1993;**144**(1):175-92. DOI: [10.1006/jcat.1993.1322](https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1322)
  29. Manoli K, Nakhla G, Ray AK, Sharma VK. Enhanced oxidative transformation of organic contaminants by activation of ferrate (VI): possible involvement of FeV/FeIV species. *Chem Engin J*. 2017;**307**:513-7. DOI: [10.1016/j.cej.2016.08.109](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.109)
  30. Talaiekhosani A, Eskandari Z, Bagheri M, Talaie MR. Removal of H<sub>2</sub>S and COD using UV, ferrate and UV/ferrate from municipal wastewater. *J Hum Environ Health Promot*. 2016;**2**(1):1-8. DOI: [10.29252/jhehp.2.1.1](https://doi.org/10.29252/jhehp.2.1.1)
  31. Feng M, Wang X, Chen J, Qu R, Sui Y, Cizmas L, et al. Degradation of fluoroquinolone antibiotics by ferrate (VI): effects of water constituents and oxidized products. *Water Res*. 2016;**103**:48-57. PMID: [27429354](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27429354/) DOI: [10.1016/j.watres.2016.07.014](https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.014)