

بررسی و تحلیل روش‌های تصفیه فاضلاب کاستیک مستعمل واحدهای پتروشیمی و شبیه‌سازی روش بهینه

اسداله کریمی^{۱*}، چیا سواری^۱، شکوفه بازیار^۲ و مهسا رفیعی^۲

^۱ استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه مراغه

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

(دریافت: ۹۷/۳/۳، پذیرش: ۹۷/۸/۱۴، نشر آنلاین: ۹۷/۸/۴)

چکیده

برای شیرین‌سازی برش‌های مختلف هیدروکربوری در مجتمع‌های پالایشگاهی و پتروشیمی از محلول کاستیک تازه استفاده می‌گردد. فاضلاب حاصل شده با نام فاضلاب کاستیک مستعمل دارای بار آلاینده‌ی زیاد از جمله، ترکیبات گوگردی، اسیدهای آلی و مقدار COD بالا بوده و جزء فاضلاب‌های بسیار خطرناک دسته‌بندی می‌گردد. به‌منظور تصفیه فاضلاب می‌توان از روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی مانند اکسیداسیون هوای مرطوب، اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه بیولوژیکی و کاتالستی استفاده کرد. در استفاده از این روش‌ها مسائل زیست محیطی، هزینه اقتصادی و بازدهی حائز اهمیت می‌باشد. در این مقاله روش‌های مختلف تصفیه کاستیک مستعمل شناسایی شده و فرایند تحلیل سلسله مراتبی بکار گرفته شده تا بهترین روش تصفیه با استفاده از نرم‌افزار Expert Choice انتخاب گردیده و نهایتاً روش انتخابی در نرم‌افزار Aspen Hysys شبیه‌سازی شده است. پنج معیار و چهار گزینه صنعتی برای انتخاب بهترین روش تصفیه در فرایند آماری انتخاب گردید. نتایج مقایسه نشان می‌دهند که، روش اکسیداسیون کاتالستی با ۳۴ درصد دارای بیشترین ارجحیت در میان گزینه‌ها و معیار اقتصادی دارای ۲۸/۳ درصد ارجحیت نسبت به سایر معیارها است. نتایج شبیه‌سازی با توجه به دو تابع هدف تولید وزنی بیشتر کاستیک و سولفات سدیم، حاکی از این مطلب است که بهترین دما و فشار عملیاتی 150°C و ۵ بار می‌باشد.

کلیدواژه‌ها: کاستیک مستعمل، شبیه‌سازی، فرایند تحلیل سلسله مراتبی، Aspen Hysys.

۱- مقدمه

طبقه‌بندی می‌گردد، زیرا به دلیل سولفید بسیار واکنش‌پذیر و به دلیل pH بالا بسیار سمی و خورنده می‌باشد. این فاضلاب را نمی‌توان به آب‌ها یا محیط زیست تخلیه کرد، بنابراین برای حفظ محیط زیست و سلامتی موجودات زنده بایستی آن را تصفیه کرد. تصفیه این فاضلاب می‌تواند طی فرآیندهای بیولوژیکی، شیمیایی و حرارتی انجام شود که هر کدام به زیر شاخه‌هایی تقسیم می‌شوند (Hawari و همکاران، ۲۰۱۵). برای تصفیه فاضلاب کاستیک مستعمل روش‌های متعددی وجود دارد که هر کدام از این روش‌ها دارای مزایا و معایبی هستند. فرآیند اکسیداسیون هوای مرطوب (WAO)^۲ در تصفیه این فاضلاب جزء روش‌های مرسوم و قدیمی محسوب می‌شود (Jianbing و همکاران، ۲۰۱۴). فرایند اکسیداسیون هوای مرطوب اکسیداسیون ترکیبات محلول در فاز مایع بوده و با استفاده از اکسیژن یا هوا به‌عنوان اکسیدکننده انجام

فاضلاب‌های صنعتی به علت تهدید جدی برای محیط‌زیست، آب، هوا و خاک به‌ویژه در رابطه با سلامت انسان امروزه بسیار مورد توجه است، این فاضلاب‌ها ممکن است حاوی فلزات سنگین، امولسیون‌های نفتی، ترکیبات معدنی و آلی باشد که به دلیل حلالیت آن‌ها در آب خطرناک می‌باشد (Fernandes و Boczkaj، ۲۰۱۷). در واحدهای پتروشیمی و پالایشگاهی برای شیرین‌سازی جریان‌های ترش خوراک و یا محصولات گازی هیدروکربنی از محلول کاستیک (NaOH) ۱-۲۰ درصد وزنی استفاده می‌شود (Marco و همکاران، ۲۰۱۲). در این عملیات دی‌اکسیدکربن و ترکیبات گوگردی مانند سولفید هیدروژن، مرکاپتان‌ها و تیول‌ها جذب کاستیک شده و موجب تولید فاضلاب کاستیک مستعمل می‌گردد. فاضلاب کاستیک مستعمل جزء فاضلاب‌های خطرناک

2. Wet Air Oxidation

1. Sodium Hydroxide

* نویسنده مسئول؛ اسداله کریمی شماره تماس: ۰۴۱-۳۷۲۷۸۹۰۰

آدرس ایمیل: a.karimi@maragheh.ac.ir (ا. کریمی)، chiya.savari@maragheh.ac.ir (چ. سواری)، shokufe.baziyar@gmail.com (ش. بازیار)،

mahsarafiei92@gmail.com (م. رفیعی).

بلا استفاده کرد (Andreozzi و همکاران، ۱۹۹۹). در اکثر فرآیند-های اکسیداسیون هوای پیشرفته از یک اکسیدکننده قوی مانند پراکسید هیدروژن یا هیپوکلریت استفاده می‌کنند (Zarrin و همکاران، ۲۰۱۶). مکانیسم این روش تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل (OH)[•] واکنش‌پذیر در دما و فشار نزدیک به محیط می‌باشد. هیدروکسیل‌های تولید شده، می‌توانند آلاینده‌های شیمیایی را در محیط مایع اکسید کنند (Boczka و Fernandes، ۲۰۱۷). در شرایط عملیاتی کنترل‌شده روش اکسیداسیون هوای پیشرفته می‌تواند غلظت آلاینده‌ها را به سطح معقولی کاهش دهد (Tungler، ۲۰۱۵). تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با استفاده از O_3 ، H_2O_2 ، یا کاتالیست‌های دی‌اکسید تیتانیوم، و یا منابع انرژی (اشعه ماورا بنفش) صورت می‌گیرد (Canizares و همکاران، ۲۰۰۹). روش‌های زیادی برای تولید رادیکال هیدروکسیل وجود دارد که شامل روش فتوشیمیایی، فتوکاتالیستی، فنتون و اکسیداسیون شیمیایی می‌باشند (Munter، ۲۰۰۱). فرآیندهای فتوشیمیایی شامل UV، UV/H_2O_2 و UV/O_3 بوده و روش فتوکاتالیستی و اکسیداسیون شیمیایی به ترتیب شامل فتوفنتون و O_3/H_2O_2 می‌باشد (Tungler، ۲۰۱۵). به‌کارگیری فنتون در فرایند اکسیداسیون پیشرفته بسیار کاربرد است، در این سیستم هیدروژن پراکسید به عنوان اکسیدکننده و یون آهن به عنوان کاتالیست استفاده می‌گردد (Fan و همکاران، ۲۰۱۱). یکی از مزایای اصلی فنتون راندمان بالا و توانایی برای تصفیه آلاینده‌های مختلف است، غالباً واکنش فنتون به عنوان یک پیش‌تصفیه قبل از ارسال خوراک به تصفیه بیولوژیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Bianco و همکاران، ۲۰۱۱). در تصفیه فاضلاب کاستیک مستعمل با استفاده از فرآیند الکتروفنتون COD دارای حذف ۹۵ درصدی در pH چهار و دمای ۴۰°C است (Rodriguez و همکاران، ۲۰۰۸). با استفاده از فرآیند فتوفنتون ۹۲ درصد از COD و ۹۸ درصد از سولفید در جریان کاستیک مستعمل حذف گردیده است (Abdulah و همکاران، ۲۰۱۱). با بررسی تأثیر pH در فرآیند فنتون بهترین بازه، محدوده ۳ تا ۴ پیشنهاد شده است (Sedlak، ۱۹۹۱). در سال ۲۰۱۶ زرین^۶ و همکارانش توسط روش اکسیداسیون پیشرفته توانستند مقدار سولفور در فاضلاب کاستیک مستعمل را به حداقل رسانده و مقدار COD را تا ۹۵ درصد کاهش دهند. روش تصفیه بیولوژیکی، یک فرآیند جدید برای تصفیه جریان کاستیک مستعمل می‌باشد و بایستی قبل از مرحله تصفیه بیولوژیکی فاضلاب از روش اکسیداسیون هوای مرطوب و یا اکسیداسیون پیشرفته استفاده کرد. کاستیک مستعمل را صرفاً با فرایند بیولوژیکی نمی‌توان تصفیه کرد زیرا کاستیک مستعمل حاوی

می‌پذیرد. این روش برای تصفیه فاضلاب حداقل نیازمند ۲۰۰°C دما و فشار ۲۰ bar است (Chen و همکاران، ۲۰۰۸؛ Alnaizy، ۲۰۱۷). از این روش اکسیداسیون هوای مرطوب کاتالیستی (CWAO)^۳ امیدوار کننده‌تر از WAO است، زیرا می‌توان آن را در شرایط بسیار ملایم انجام داد (Jianbing و همکاران، ۲۰۱۴). اکسیداسیون هوای مرطوب معمولاً برای پیش‌تصفیه فاضلاب کاستیک استفاده می‌شود (Forbess و همکاران، ۲۰۰۹). در فرآیند اکسیداسیون هوای مرطوب کاتالیستی، از کاتالیست‌های مانند فلزات نجیب مختلف (Pd، Ir، Rh، Pt، Ru) و برخی از اکسیدهای فلزی (Zn و Bi، Ti، V، Cr، Co، Mn، Cu) به عنوان کاتالیست‌های ناهمگن در این روش جهت کاهش شدت شرایط عملیاتی و تجزیه ساده‌تر آلاینده‌ها استفاده می‌برند. اکسیداسیون هوای مرطوب کاتالیستی باعث کاهش سرمایه و هزینه‌های عملیاتی می‌گردد، به‌طوری‌که هزینه اکسیداسیون کاتالیستی هوای مرطوب تقریباً نیمی از فرایند غیرکاتالیستی است (Tungler، ۲۰۱۵؛ Arena و همکاران، ۲۰۱۰). میزان حذف COD^۴ در روش اکسیداسیون هوای مرطوب کاتالیستی ۲۱ درصد بیشتر از روش غیرکاتالیستی است (Chen و همکاران، ۲۰۱۱). در سال ۲۰۰۸ تصفیه فاضلاب کاستیک مستعمل به روش اکسیداسیون هوای مرطوب (۲۰۰°C و ۲۰ bar) هزینه‌ای برابر با ۱/۲۱ دلار (به ازای هر گالن) داشت (Munter، ۲۰۰۱). به دنبال این روش می‌توان از روش خنثی‌سازی با اسید نیز استفاده کرد که غالباً اسید مورد استفاده اسیدسولفوریک می‌باشد (Farzi و همکاران، ۲۰۱۵). در سال ۲۰۱۳ در طول یک فرآیند دو مرحله‌ای خنثی‌سازی با اسید و پس از آن اکسیداسیون هوای مرطوب، باعث گردید تا ۸۸/۴۶ درصد از سولفید هیدروژن و ۹۴/۳۳ درصد از مرکاپتان‌ها حذف شوند (Ketu، ۲۰۱۳). فاضلاب کاستیک مستعمل واحد اتیلن توسط روش اکسیداسیون هوای مرطوب در یک سیستم دمای متوسط تصفیه شده و مقدار COD از ۴۲۱۰۰ mg/l به ۱۴۲۰ mg/l کاهش یافت، نتیجه کاهش مقدار سولفید و مرکاپتان نیز کمتر از ۱ mg/l به دست آمد. اکسیداسیون شیمیایی را می‌توان به دو دسته اکسیداسیون شیمیایی کلاسیک و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته تقسیم کرد. کلر، دی‌اکسید کلر، اکسیژن، پرسولفات، پرمنگنات، ازن و پراکسید هیدروژن رایج‌ترین اکسیدان‌های شیمیایی می‌باشند (Hawari و همکاران، ۲۰۱۵).

اکسیداسیون هوای پیشرفته (AOP)^۵ روش دیگری است که می‌تواند آلاینده‌های مختلف شیمیایی را اکسید کند. از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌توان برای تصفیه جریان فاضلاب با COD

6. Hydroxyls Radical
7. Hossein Zarrin

3. Catalytic Wet Air Oxidation
4. Chemical Oxygen Demand
5. Advanced Oxidation Process

شرایط عملیاتی بسیار مناسبی برخوردار است، هزینه‌های کلی مناسبی دارد. روش اکسیداسیون کاتالیستی قادر است تا مقدار COD را به ۵۰ درصد غلظت اولیه کاهش دهد (Karimi و همکاران، ۲۰۱۶). در این مقاله، برای مقایسه منطقی و سیستماتیک روش‌های متعدد موجود از روش سلسله مراتب تحلیلی (AHP) بهره گرفته شده است. برای به‌کارگیری این روش نرم‌افزار Expert Choice استفاده شده است. در نهایت روش برگزیده در نرم‌افزار Aspen Hysys شبیه‌سازی شده است و شرایط مختلف عملیاتی بررسی گردیده و شرایط بهینه عملکردی گزارش شده است.

۲- روش مطالعه

یک روش سیستماتیک تصمیم‌گیری براساس معیارهای مناسب روش تحلیل سلسله مراتبی است، که به‌طور گسترده توسط محققین مورد استفاده قرار می‌گیرد (Rosaria و همکاران، ۲۰۱۵). AHP این اجازه را می‌دهد تا مشکلات پیچیده با معیارهای متعدد و گاهی اوقات متناقض مورد ارزیابی قرار گیرد (Emrouznejad و Marra، ۲۰۱۷). روش AHP یک مدل تصمیم‌گیری است که از مقایسه زوجی داده‌های کیفی و کمی برای ارزیابی گزینه‌ها استفاده می‌کند. فرآیند سلسله مراتب تحلیلی عناصر هر مشکل را نشان می‌دهد، وضعیت را تجزیه و تحلیل می‌کند و آن‌ها را به قسمت‌های کوچک‌تر تبدیل کرده و سپس یک سری مقایسه انجام می‌دهد تا اهمیت نسبی هر عنصر را در سلسله مراتب ارزیابی کند و اولویت‌ها را در میان معیارهای راه‌حل‌ها مشخص می‌کند (Zhang و Yang، ۲۰۱۷). زمانی که محقق نیاز به تجزیه و تحلیل چندین مسئله دارد، با استفاده از AHP، کاربر می‌تواند گیری ریاضی است (Roux، ۲۰۱۴). روش AHP شامل ۶ گام شامل زیر می‌باشد:

(۱) تعریف مسئله و بیان اهداف

(۲) بیان جزئیات معیارها و گزینه‌ها

(۳) به‌کارگیری مقایسات جزئی برای ایجاد ماتریس‌های

مقایسه‌ای

(۴) برآورد وزن‌های نسبی عناصر تصمیم‌گیری

(۵) اطلاعات کمی و کیفی را جمع‌آوری کند. AHP یک روش

آماری و استنباطی نیست بلکه روش مدل‌سازی تصمیم محاسبه نرخ ناسازگاری ماتریس‌ها برای اطمینان از سازگاری قضاوت‌های تصمیم‌گیرندگان

(۶) رتبه‌بندی نهایی گزینه‌ها (Guarini و Addabbo، ۲۰۱۷).

نرم‌افزار اصلی برای اجرای روش سلسله مراتب تحلیلی Expert Choice نام دارد (Brunelli، ۲۰۱۵). مقایسه زوجی میان

فنول بوده که از تصفیه بیولوژیکی مطلوب ممانعت می‌کند. (Zarrin و همکاران، ۲۰۱۶). فاضلاب نفتی شامل COD و BOD بالایی است و تصفیه بیولوژیکی برای این فاضلاب مناسب است (کریمی و دلسال، ۱۳۹۶؛ ظروفچی و همکاران، ۱۳۹۳) سولفید موجود در فاضلاب از طریق باکتری‌های اکسیدکننده سولفید هالوقلیایی به سولفات تبدیل می‌شود (Kalantari و همکاران، ۲۰۱۷). در مطالعه‌ای بر روی فاضلاب با استفاده از روش بیولوژیکی و با به‌کارگیری زغال چوب به عنوان جاذب مقدار کل جامدات حل‌شده کاهش یافته است (Graaff، ۲۰۱۱). سولفیدهای موجود در کاستیک مستعمل، به‌طور جزئی به سولفات و گوگرد عنصری تبدیل شده و مرکپتان‌ها در کاستیک مستعمل به‌صورت بیولوژیکی تصفیه می‌شوند (www.fmforet.com، ۲۰۱۲). به دلیل غلظت بالای مواد جامد محلول در فاضلاب کاستیک پالایشگاهی از روش بیوچار برای کاهش تمامی مواد جامد محلول (TDS)^۸ استفاده شده است. در این مطالعه، بیوچار به عنوان یک جاذب برای حذف تمامی مواد جامد محلول در کاستیک مستعمل مورد استفاده قرار می‌گیرد (Young و همکاران، ۲۰۱۴؛ Lu و همکاران، ۲۰۱۱).

با توجه به توصیف فوق استفاده از روش بیولوژیکی می‌تواند روش قابل اعتماد و اقتصادی‌تری باشد. روش کاتالیستی تصفیه فاضلاب امروزه به دلیل این‌که روش‌های ذکرشده دارای محدودیت‌های هستند توسعه چشم‌گیری داشته است. اکسیداسیون کاستیک مستعمل و دی سولفیدها را می‌توان در حضور اکسیژن انجام داد، اما در شرایط عدم وجود یک کاتالیست مناسب میزان اکسیداسیون بسیار پایین خواهد بود. فلز فتالوسیانین به عنوان پایه، و فلزاتی از جمله کبالت، آهن، منگنز، مولیبدن و وانادیم، واکنش‌های اکسیداسیون را در یک محیط قلیایی به‌خوبی انجام می‌دهند (Ganguly و همکاران، ۲۰۱۲). مزیت استفاده از کاتالیست‌های همگن در فرایند اکسیداسیون کاستیک مستعمل به لحاظ اقتصادی و فرآیندی می‌باشد (Karimi و همکاران، ۲۰۱۶). مشتقات فتالوسیانین فلزی از جمله فلز کبالت در حضور هوا برای اکسیداسیون ترکیبات سولفیدیک بسیار کارآمد است (Rathore و همکاران، ۲۰۱۱). تا به امروز کاتالیست‌های فراوانی برای همین منظور در دنیا استفاده شده است که اکثر این کاتالیست‌ها بر پایه فتالوسیانین می‌باشد (Wallace و همکاران، ۱۹۶۴). انتخاب روش اکسیداسیون فتوکاتالیستی برای تخریب آلاینده‌ها قبل از روش بیولوژیکی و بعد از پیش‌تصفیه فیزیکی می‌تواند روشی منطقی و مؤثر باشد. با به‌کارگیری روش فتوکاتالیستی مقدار فنول ۹۷ درصد و مقدار COD ۹۶ درصد کاهش یافته است اکسیداسیون کاتالیستی به سبب این‌که از

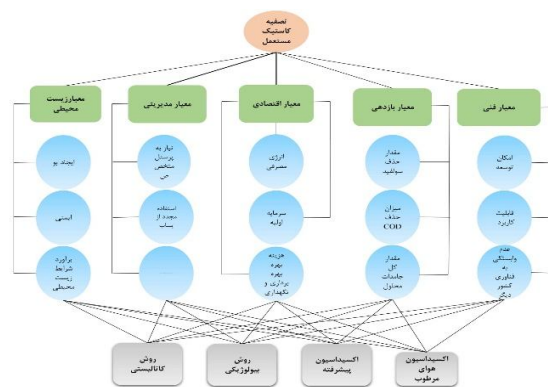
معیارهای اصلی و زیرمعیارها براساس مطالعات انجام شده شکل گرفت که این مقایسه زوجی در نرم افزار Expert Choice وارد شده و محاسبه گردید. مقایسه زوجی براساس پارامترهای مختلفی نظیر عددی، گرافیکی و حروفی انجام می گیرد، که پارامترهای زوجی عددی به علت درک ساده تر دارای کاربرد بیشتری نسبت به سایر گزینه ها است. با استفاده از نرم افزار Expert Choice، تحلیل حساسیت نتایج انجام می شود که در تصمیم گیری بسیار مهم است. در سال ۲۰۱۳ کارا و همکارانش از روش AHP برای ارزیابی پایداری محیطی و تصمیم گیری در محیط زیست استفاده کردند. در سال ۲۰۱۶ کریمی و همکاران روش های تصفیه کاستیک مستعمل را با استفاده از روش AHP بررسی کردند و روش کاتالیستی را از نظر بازدهی و اقتصادی برگزیدند. همچنین در سال ۲۰۱۷ کریمی و همکاران مجدداً با روش AHP این عمل را تکرار کرده و روش اکسیداسیون کاتالیستی با ۳۵/۸ درصد دارای بیشترین ارجحیت نسبت به دیگر روش ها بود. در این مقاله با توجه به اولویت ها و اهداف اصلی تصفیه پنج پارامتر امکان سنجی فنی، مدیریتی، زیست محیطی، اقتصادی و بازدهی به عنوان مهم ترین معیارهای این فرآیند در نظر گرفته شدند که هر یک از معیارها نیز به زیر معیارهایی نیز تقسیم می شوند که در شکل (۱) نشان داده شده است. همچنین چهار گزینه صنعتی (اکسیداسیون هوای مرطوب، اکسیداسیون پیشرفته، روش بیولوژیکی و کاتالیستی) برای انتخاب بهترین روش تصفیه کاستیک مستعمل برگزیده شدند که در نهایت با استفاده از نرم افزار Expert Choice مورد تجزیه و تحلیل، ارزیابی و اولویت بندی قرار می گیرند. با توجه به مطالب ذکر شده فلوچارت روش سلسله مراتب تحلیلی برای تصفیه کاستیک مستعمل در شکل (۱) نشان داده شده است که شامل معیارها، زیرمعیارها و گزینه های تصفیه کاستیک مستعمل نیز می باشد:

ناخالصی های موجود در گاز طبیعی مانند H_2S ، CO_2 ، آب، و بعضی دیگر ناخالصی ها منجر به مشکلاتی از قبیل خوردگی و آثار سو می شود، فرآیند شیرین سازی گاز اشاره به فرآیندهای گروهی دارد که برای حذف CO_2 و H_2S استفاده می شود (Sharifi و Amiri، ۲۰۱۷). برای حذف این گازهای اسیدی از گاز طبیعی از محلول های مختلف آمین قلیایی استفاده می کنند (Khan و همکاران، ۲۰۱۷). برای بهینه سازی و مدیریت عملکردی فرآیند بهتر است که از شبیه سازی فرآیند استفاده کرد، بنابراین پارامترهای مختلف در نرم افزارهای شبیه سازی از جمله Aspen Hysys شبیه سازی می شود تا حداکثر درصد حذف CO_2 و H_2S به دست آید (Bharath و همکاران، ۲۰۱۴).

براساس داده های شبیه سازی و با توجه به داده های تجربی، مدل سازی راکتورها و شبیه سازی فرآیند با استفاده از محیط های نرم افزاری انجام شده و اثر پارامترهای مختلف بر عملکرد فرآیند مورد بررسی قرار گرفته و روند براساس نتایج شبیه سازی مورد بررسی قرار می گیرد. هدف از شبیه سازی فرآیند برگزیده (در روش تحلیل سلسله مراتبی) بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر روی فرآیند می باشد و برای اجرای طراحی و بهینه سازی فرآیند نرم افزار شبیه ساز Aspen Hysys برگزیده شده است. به منظور شیرین سازی گاز اسیدی میتنی بر آمین را با تأکید به کمینه کردن انرژی مورد بررسی قرار دادند و برای اجرای طراحی و بهینه سازی فرآیند، از شبیه ساز Aspen Hysys استفاده کردند (Shokri و همکاران، ۲۰۰۸). فرآیند شیرین سازی را با استفاده از نرم افزار Aspen Hysys شبیه سازی کردند و سپس اثرات کاهش فشار مخزن را بر روی روند فرآیند شیرین سازی بررسی کردند (Bharath و همکاران، ۲۰۱۴).

۳- نتایج و بحث

در این ارزیابی چهار گزینه روش اکسیداسیون کاتالیستی، اکسیداسیون هوای مرطوب، روش اکسیداسیون پیشرفته و روش بیولوژیکی به عنوان گزینه های اصلی برای تصفیه فاضلاب کاستیک مستعمل انتخاب گردیدند. آنالیز مرسوم فاضلاب کاستیک مستعمل در جدول (۱) آورده شده است. تجزیه و تحلیل اولویت ها و ارجحیت های هر یک از معیارها و گزینه های موجود براساس الزامات موجود در فرآیند تصفیه فاضلاب کاستیک مستعمل انجام گردیده و در نرم افزار وارد می شود. پس از مقایسه زوجی معیارها و زیر معیارها در نرم افزار میزان ناسازگاری^{۱۰} برابر با ۹ درصد است. زمانی پاسخ های این روش می تواند با ارزش و قابل اطمینان باشد که، میزان ناسازگاری گزارش شده زیر ۱۰ درصد باشد. نسبت میزان سازگاری یکی از ارزیابی های پراهمیت



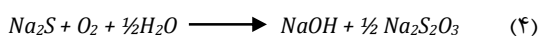
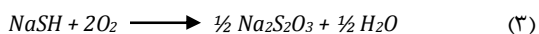
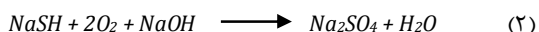
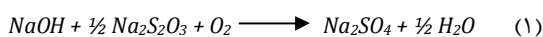
شکل ۱- فلوچارت روش AHP جهت تصفیه کاستیک مستعمل

10. Inconsistency

غلظت بسیار بالای COD این فاضلاب که معمولاً بالای ۳۰۰ ppm است و وجود آروماتیک‌ها از جمله فنول باعث می‌شود تا میکروارگانیسم‌های موجود در حوضچه‌های تصفیه نابود شوند. روش اکسیداسیون پیشرفته یک روش یا بازدهی بسیار بالا بوده که عموماً به عنوان یک روش تصفیه ابتدایی به کار می‌رود همچنین در این روش هزینه‌های عملیاتی تا حدودی زیاد بوده و معقول نیست. روش اکسیداسیون کاتالیستی یک روش نسبتاً جدیدی بوده و از هزینه‌های کمتری نسبت به سایر روش‌ها برخوردار است اما بازدهی حذف آن به‌طور نسبی از روش اکسیداسیون پیشرفته کمتر است. مقایسه زوجی گزینه‌های پیشنهادی در شکل (۳) نشان داده شده است.

با توجه به دلایل مطرح شده مقایسه زوجی گزینه‌ها در نرم‌افزار انجام گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که روش اکسیداسیون کاتالیستی با ۳۳/۵ درصد و اختلاف ۸ درصدی نسبت به روش اکسیداسیون پیشرفته دارای بیشترین ارجحیت است. در این ارزیابی روش اکسیداسیون هوای مرطوب دارای کمترین اولویت نسبت به سایر گزینه‌ها است. دلیل این امر را می‌توان در معیار اقتصادی جستجو کرد، که دارای بالاترین اولویت در میان معیارهای اصلی است.

یکی از مزیت‌های مهم کامپیوتر در صنایع شیمیایی شبیه‌سازی فرایندها با استفاده از نرم‌افزارهای شبیه‌ساز است. با انتخاب فرایند اکسیداسیون کاتالیستی به عنوان روش برگزیده در روش تحلیل سلسله مراتبی، برای بدست آوردن شرایط عملکردی بهینه و اطلاعات سینتیکی جدید از نرم‌افزار Aspen Hysys برای شبیه‌سازی فرایند استفاده گردید. در این شبیه‌سازی از یک راکتور کاتالیستی استفاده شده است. بعضی از واکنش‌های کلی^{۱۱} اکسیداسیون که در این فرایند تصفیه اتفاق می‌افتد در زیر آورده شده است (Karimi و همکاران، ۲۰۱۶).



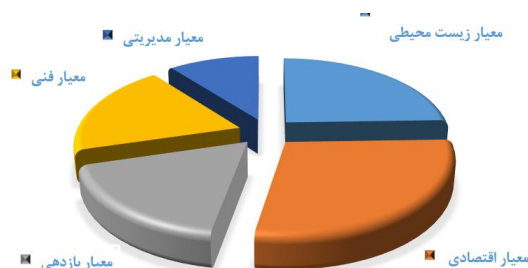
تمامی کاتالیست‌های مورد استفاده در فرایند مرکپتان زدایی و تصفیه فاضلاب کاستیک مستعمل بر پایه فتالوسیانین می‌باشد. اطلاعات سینتیکی مربوط به واکنش‌ها (۱-۴) براساس کاتالیست IVKAZ است، که بر پایه فتالوسیانین فلزی بوده و فاز فعال آن فلز کبالت می‌باشد. براساس مدل پیشنهادی برای این واکنش‌ها، درجه واکنش غیرابتدایی و اطلاعات مربوط به ثوابت سرعت، در

در فرایند AHP است اگر مقدار آن بیش از ۱۰ درصد باشد نشان می‌دهد، که مقایسه‌های زوجی مناسبی انجام نشده است. میزان سازگاری بایستی در قضاوت‌ها مورد ارزیابی قرار گیرد تا میزان ناهماهنگی در قضاوت‌ها در حداقل میزان ممکن خود باشد. شکل (۲) مقایسه زوجی معیارهای اصلی را نشان می‌دهد. معیار اقتصادی فرایند با بالاترین درصد (۲۸/۳ درصد) نسبت به سایر معیارهای اصلی دارای بیشترین ارجحیت می‌باشد و بعد از آن معیار زیست محیطی با ۲۴/۵ درصد در رده بعدی قرار دارد.

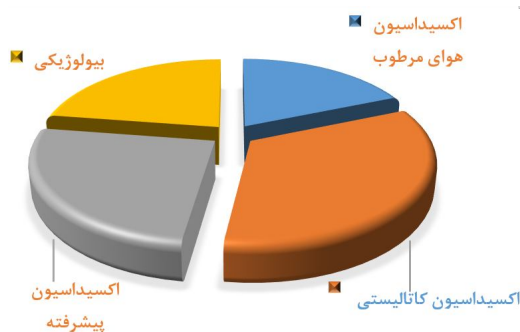
با توجه به مقایسه‌ای که در بخش مقدمه میان گزینه‌ها انجام گرفت، می‌توان روش‌های پیشنهادی را به لحاظ مزایا و معایب هر کدام مورد ارزیابی قرار داد. روش اکسیداسیون هوای مرطوب به لحاظ اقتصادی یک روش بسیار پرهزینه است. در این فرایند هزینه‌های راهبری و عملیاتی در درازمدت بسیار بالا خواهد بود. قبل از روش بیولوژیکی یک روش ابتدایی تصفیه بایستی انجام پذیرد، سپس پساب را وارد حوضچه‌های بیولوژیکی کرد.

جدول ۱- مشخصات ترکیبات فاضلاب کاستیک مستعمل

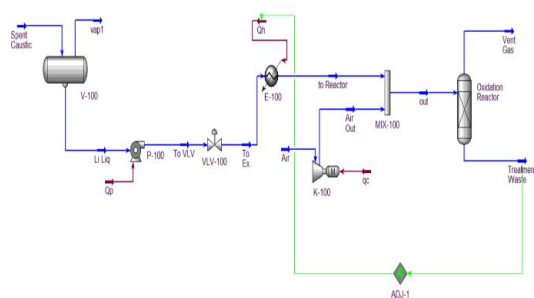
ماده	مقدار
کاستیک	۱-۲ Wt. %
COD	۷۰۰۰- ۱۵۰۰۰ ppm
pH	۱۳-۱۳/۵
فنول	۵۰- ۳۰۰ ppm



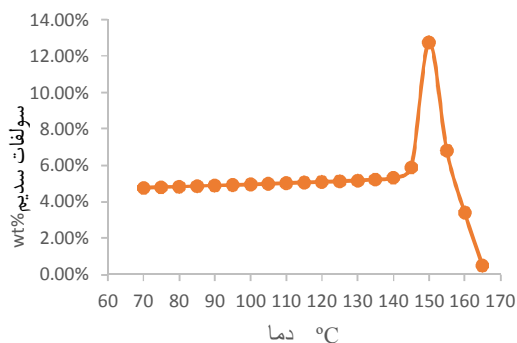
شکل ۲- نتایج به دست آمده از مقایسه زوجی معیارهای اصلی



شکل ۳- نتایج به دست آمده از مقایسه زوجی گزینه‌ها

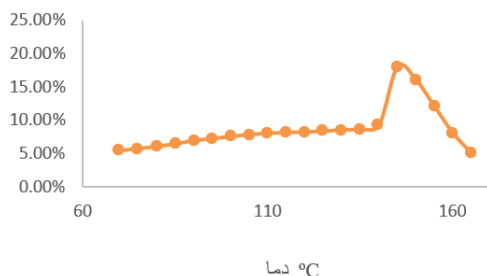


شکل ۴- نمودار جریان فرایند اکسیداسیون کاتالیستی کاستیک مستعمل در نرم افزار



شکل ۵- تغییرات وزنی ماده سولفات سدیم با متغیر دما

همان طور که ملاحظه می شود تا دمای ۱۴۰°C تولید سولفات سدیم به مقدار خیلی جزئی تغییر کرده و در دمای ۱۵۰°C به مقدار ۱۲ درصد وزنی افزایش می یابد. باتوجه به این که مقدار این ترکیب در ورودی راکتور هوادهی زیر یک درصد وزنی است نشان از تولید معقول این ماده دارد. همچنین ملاحظه می شود که، پس از این دما تولید سولفات سدیم تقریباً به صورت خطی کاهش می یابد. دلیل این امر را می توان در سینتیک واکنش (۱) و (۲) دنبال کرد. همین تغییرات برای ماده کاستیک تکرار شد که نتایج آن در شکل (۶) نشان داده شده است.



شکل ۶- تغییرات وزنی ماده کاستیک با متغیر دما

نرم افزار Aspen Hysys وارد شده است (Karimi, ۲۰۱۶). نمودار جریانی این فرایند را می توان در شکل (۴) مشاهده کرد.

با توجه به این که بعضی از ترکیبات موجود در واکنش های (۱-۴) در شبیه ساز وجود ندارند به صورت مجازی^{۱۲} وارد نرم افزار شده و اطلاعات مربوط به جرم مولکولی، دمای جوش طبیعی، چگالی و اطلاعاتی که برای اجرای شبیه سازی لازم است، وارد گردیدند. با در نظر گرفتن ماهیت غیر ایده الی ترکیبات معادله حالت در این شبیه سازی PRSV انتخاب شد و از شبیه سازی تجهیزاتی مانند صافی جداسازی ترکیبات جامد که تأثیر زیادی در شبیه سازی ندارند، استفاده نشد. تمامی واکنش ها به صورت سینتیکی^{۱۳} شبیه سازی شده و اطلاعات لازم مربوط به روابط سرعت در فاز مایع به صورت همگن در نرم افزار وارد شده اند. دو تابع هدف در این شبیه سازی می توان در نظر گرفت. اولین تابع هدف تولید بیشتر سولفات سدیم است چون اکثر ترکیبات سولفوری محلول در فاضلاب هستند با تبدیل شدن به سولفات می توان به صورت رسوب شده از فرایند استخراج کرد. همچنین با تولید سولفات و تیوسولفات بیشتر در پساب مقدار اکسیژن شیمیایی کاهش خواهد یافت. دلیل این امر حاکی از این پدیده است که، ترکیب شیمیایی کاملاً اکسید شده است و دیگر نیاز به اکسید شدن ندارد. کاهش COD در پساب یکی از معیارهای زیست محیطی است که مبنای فرایند تصفیه است. از توابع هدف دیگری که در این شبیه سازی می توان به دنبال آن بود تولید وزنی بیشتر کاستیک است، زیرا با تولید هرچه بیشتر این محصول می توان با تغییراتی در فرایند تصفیه مجدداً از این ترکیب استفاده کرد. با استفاده مجدد از این ماده می توان سالانه مقدار بیشتری از تولید فاضلاب خطرناک کاستیک مستعمل را کاهش داد. همچنین با برگشت این جریان می توان صرفه جویی اقتصادی مطلوبی از بابت خرید کاستیک تازه انجام داد، که سالانه توسط شرکت های پتروشیمی هزینه های هنگفتی برای خرید کاستیک تازه مصرف می شود. با توجه به ابزاری که در نرم افزار^{۱۴} وجود دارد به صورت موردی دما و فشار برای توابع هدف در فرایند اکسیداسیون بررسی شده و نتایج ذیل به دست آمد. شکل (۵) درصد وزنی ماده سولفات سدیم را در مقابل تغییر دما نشان می دهد. شرایط عملیاتی صنعتی در شرکت های پتروشیمی مختلف متفاوت بوده و هر کدام براساس دستورات سازنده تصفیه نامناسبی بر روی فاضلاب کاستیک مستعمل انجام می دهند، ولی در شرکت های که صرفاً از راکتور اکسیداسیون استفاده می کنند دما مابین ۱۲۰-۱۰۵°C بوده و فشار عملیاتی در حدود ۵-۶ بار می باشد. از این رو دما و فشار شبیه سازی بایستی در این محدوده باشد.

14. DataBook

12. Hypotheticals
13. Kinetic

نتایج شکل (۸) تقریباً مشابه با تولید سولفات سدیم می‌باشد. فشارهای کمتر از ۵ بار با تولید کاستیک کمتری روبرو خواهد بود. همچنین در این شکل مشاهده می‌شود که، افزایش فشار پس از ۶ بار تغییر محسوس بر روی تولید کاستیک نخواهد داشت. هرچند در این فرایند نتایج شبیه‌سازی تا فشار ۱۵ بار نیز تکرار شد، ولی تأثیر قابل‌ذکری در تولید کاستیک ایجاد نشد. همان‌طور که واضح و مبرهن است افزایش فشار عملیاتی به شدت هزینه‌های راهبری و نگهداری را افزایش می‌دهد. همین امر (فشار بالا) در فرایند هوای مرطوب باعث شده است تا این فرایند برای صنعت چندان جذاب نباشد.

۴- نتیجه‌گیری

روش‌های مختلف تصفیه فاضلاب کاستیک مستعمل در این مقاله ارزیابی شده و نتایج ذیل به دست آمد:

(۱) روش تحلیل سلسله مراتبی برای انتخاب صحیح و منطقی فرایند تصفیه فاضلاب کاستیک مستعمل به کار گرفته شده و از نرم‌افزار Expert Choice برای این منظور استفاده گردید. از میان معیارهای اصلی (معیار زیست محیطی، معیار اقتصادی، معیار فنی، معیار مدیریتی و معیار بازدهی) در این روش معیار اقتصادی با ۲۸/۳ درصد بیشترین ارجحیت را نسبت به سایر معیارها داشت. همچنین در این روش از میان گزینه‌های موجود یعنی روش اکسیداسیون هوای مرطوب، روش بیولوژیکی و روش اکسیداسیون پیشرفته، بیشترین ارجحیت را روش اکسیداسیون کاتالیستی به خود اختصاص داد.

(۲) پس از انتخاب روش مناسب، فرایند در نرم‌افزار Aspen Hysys شبیه‌سازی شده و شرایط بهینه فرایند براساس دو تابع هدف (تولید بیشتر ماده سولفات سدیم و کاستیک) استخراج گردید. بهترین دمای فرایند که در آن کاستیک و سولفات به ترتیب ۱۸ و ۱۲/۷ درصد وزنی تولید شدند، 150°C به دست آمد.

(۳) در دمای بهینه تابعیت متغیر فشار بر روی تولید وزنی بیشتر ماده سولفات سدیم و ماده کاستیک نیز بررسی شده و با توجه به محدودیت‌های راهبری و نگهداری، با فشار عملیاتی ۵ بار مناسب‌ترین نتایج حاصل گردید.

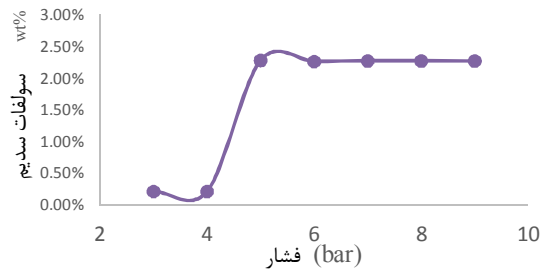
۵- مراجع

ظروفچی بنیس خ، فاتحی فرا، احمدی ج، محمدی م، "مدل‌سازی پخش آلودگی هوا با استفاده از نرم‌افزار ISCST در اطراف شرکت پالایش نفت تبریز"، نشریه مهندسی عمران و محیط زیست، ۱۳۹۳، ۷۷ (۴)، ۹۹-۱۰۶.

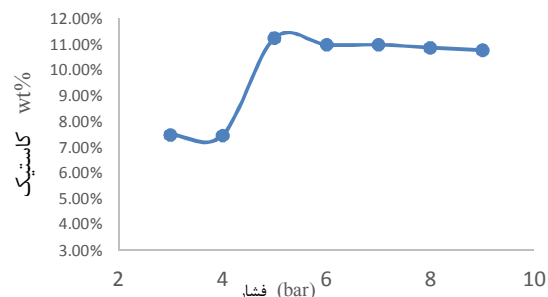
کریمی ا، دلسالم ر، "بررسی روش‌های تصفیه فاضلاب کاستیک مستعمل با بهره‌گیری از تحلیل آماری"، ۱۳۹۶، چهارمین

تغییر درصد وزنی ماده کاستیک با دما مقداری با ماده سولفات سدیم متفاوت بوده و شیب افزایش این ماده تا دمای 140°C کمی بیشتر است. چون ثابت سرعت در سینتیک واکنش (۴) زیاد بوده و همین امر تأثیر بسزایی در تولید بیشتر کاستیک خواهد داشت (Karimi, 2016). بعد از این دما با تغییر تندی مقدار وزنی کاستیک تا حدود ۲۰ درصد افزایش می‌یابد. این مقدار از غلظت وزنی کاستیک عموماً در ابتدای فرایند شیرین‌سازی مورد استفاده است که به تغییراتی در پساب می‌توان به عنوان جریان برگشتی از آن بهره برد. پس از مطالعه بر روی دما در مقادیر توابع هدف دمای بهینه برای این فرایند با مشخصات سینتیکی مشخص به دست می‌آید. با به دست آمدن دمای بهینه بایستی تغییرات فشار را بر روی توابع هدف ارزیابی کرد تا شرایط عملیاتی بهینه فرایند حاصل گردد. شکل (۷) تولید سولفات سدیم را در مقابل تغییرات فشار نشان می‌دهد.

شکل (۷) نشان می‌دهد که، بهترین فشار عملیاتی برای تولید هرچه بیشتر سولفات سدیم ۵ بار می‌باشد بعد از این فشار تولید این ماده مقداری کاهش یافته و تا فشاری حدود ۱۰ بار تقریباً بر روی ۲/۲۶ درصد وزنی ثابت و بدون تغییر باقی می‌ماند. این پدیده نشان می‌دهد که افزایش فشار تأثیر چندانی بر روی سینتیک واکنش‌های (۱-۲) نداشته و مقدار سولفات سدیم ثابت می‌ماند. ارزیابی تغییرات تولید ماده کاستیک در برابر فشار در شکل (۸) آورده شده است.



شکل ۷- تغییرات وزنی ماده سولفات سدیم با متغیر فشار



شکل ۸- تغییرات وزنی ماده کاستیک با متغیر فشار

- Guarini M, D'Addabbo N, "Multi-Criteria Analysis in Compound Decision Processes", The AHP and the Architectural Competition for the Chamber of Deputies in Rome, 2017.
- Hawari A, Ramadan H, Abu-Reesh I, Ouederni M, "A comparative study of the treatment of ethylene plant spent caustic by neutralization and classical and advanced oxidation", Journal of Environ Manage, 2015, 151, 105-12.
- Jianbing Wang "Catalytic wet air oxidation of phenol with functionalized carbon materials as catalysts", Reaction mechanism and pathway, 2014, 06-015.
- Karimi A, "Study of Regeneration of Spent Caustic of Olefin Unit with Catalyst in a Laboratory Bubble Column Reactor", PhD. Thesis, 2016.
- Kalantari HM, Nosrati SA, Shojaosadati M, Shavandi "Investigation of transient forms of sulfur during biological treatment of spent caustic", Environmental technology, 2018, 39 (12), 1597-1606.
- Karimi A, Fatehifar E, Alizadeh R, Ahadzadeh I, "Regeneration and treatment of sulfidic spent caustic using analytic hierarchy process", Environmental Health Engineering and Management Journal, 2016, 3, 203-208.
- Ketu JA, (Hons) "Treatment and disposal of spent caustic at tema oil refinery (TOR)", 2013.
- Khan S, Yusuf M, Malani A, "Selection of Amine in Natural Gas Sweetening Process for Acid Gases Removal", Petroleum & Petrochemical Engineering Journal, 2017, 1 (3).
- Lu H, Zhang W, Yang Y, Huang X, "Relative Distribution of Pb2 Sorption Mechanisms by Sludge-Derived Biochar", Water Res, 2012, 46, 854-862.
- De Graaff CM, Klok JBM, Bijmans MFM, Muijzer G, Janssen AJH, "Application of a 2-step process for the biological treatment of sulfidic spent caustics", water research, 2012, 46, 723-730.
- Munter R, "Advanced oxidation processes-current Status and prospects", 2001, 50, 59-80.
- Rathore V, Gupta S, Thorat TS, Rao PVC, Choudary NV, Biju G, "Catalytic oxidation of spentcaustic: Process to oxidise spent caustic in an existing treatment plant by a catalytic route in the presence of air enhances the quality of wastewater releases", Petroleum Technology Quarterly, 2011, 16 (3), 1-12.
- Rosaria de FSM, "Russo, Criteria in AHP: a Systematic Review of Literature", Procedia Computer Science, 2015, 55, 1123-1132.
- Rodriguez N, Hansen HK, Nuñez P, Guzman J, "Red Oil Wastewater COD Photocatalytic Removal with DOE Method", Journal of Environmental Science and Health part A, 2008, 43952.
- Roux I, "Applying the Analytic Hierarchy Process to Oil Sands Environmental Compliance Risk Management", Walden University, 2014.
- Sedlak D, "Aqueous oxidation of polychlorinated biphenyl's by hydroxyl radical", Environmental Science and Technology, 1991, 25, 8, 1419-1427.
- Sharifi A, Amiri EO, "Effect of the Tower Type on the Gas Sweetening Process", Oil & Gas Science and Technology, 2017, 72, 24.
- Shokri S, "Study of the Effective Factors in Gasoline کنفرانس ملی پژوهش‌های نوین شیمی و مهندسی شیمی.
- Abdulah SS, Hassan MA, Aris A, Noor ZZ, "Optimization of photo-fenton oxidation of sulfidic spent caustic by using response surface methodology", National Postgraduate Conference (NPC), Perak, Malaysia, 19-20 September, 2011.
- Alnaizy R, "Economic analysis for wet oxidation processes for the treatment of mixed refinery spent caustic", Environmental Progress, 2008, 27, 295-301.
- Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", Catalysis Today, 1999, 53, 51-59.
- Arena F, Italiano C, Raneri A, Saja C, "Mechanistic and kinetic insights into the wet air oxidation of phenol with oxygen (CWAO) by homogeneous and heterogeneous transition-metal catalysts", Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 321-328.
- Bianco B, De Michelis I, Vegliò F, "Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method", Journal of Hazardous Materials, 2011, 186, 1733-1738.
- Boczkaj C, Fernandes A, "Wastewater treatment by means of Advanced Oxidation Processes at basic pH conditions: A review", Chemical Engineering Journal, 2017, 320, 608-633.
- Brunelli M, "Introduction to the Analytic Hierarchy Process", Springer Briefs in Operations Research 2015.
- Canizares P, Paz R, Saez C, Rodrigo M, "Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters", A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. Environmental Management, 2009, 90, 410-420.
- Chen C, "Journal of the Chemical Society of Pakistan", 2011, 35, 244.
- Chen P, Soltan M, "Investigation on New Method of Spent Caustic Treatment", Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology, 2017.
- Emrouznejad A, Marra A, "The state of the art development of AHP 1979-2017", A Literature Review With A Social Network Analysis International Journal of Production Research, 2017, 55 (22), 6653-6675.
- Fan X, Hao H, Shen X, Chen F, Zhang J, "Removal and degradation pathway study of sulfasalazine with Fenton-like reaction", Journal of Hazardous Materials, 2011, 190, 493-500.
- Farzi A, Bayrami S, "Treatment of ethylene spent caustic pollutant using sulfuric acid", International Journal of Scientific & Engineering Research 2015, 6 (10), 382-386.
- Forbess R, Kumfer B, Olsen S, "Wet Air Oxidation Treatment of Spent Caustic in Ethylene Plants and Petroleum Refineries", 2009.
- Ganguly SK, Das G, Mohanty B, Bhargava R, Dawra S, "The Kinetics of Catalytic Oxidation of 1-Butanethiol in a Gas Liquid System", Petroleum Science and Technology, 2010, 28, 1287-1296.
- Graaff M, "Biological treatment of refinery spent caustics, journal homepage", Bioresource Technology, 2011, 102, 7257-7264.

- Sweetening Process” Petroleum and Coal, 2008, 3, 1-9.
- “Spent Caustic treatment with OHP® Wet Peroxide Oxidation”, Available from: <http://www.fmforet.com/Portals/FMCForetTO/Content/Docs/Spent%20Caustic%20treatment%20with%20OHP.pdf>, 2012.
- Tungler A, Szabados E, Hosseini A, “Wet Air Oxidation of Aqueous Wastes”, Chapter 1, 2015.
- Wallace TJ, Schriesheim A, Hurwitz H, Glaser MB, “Base-catalyzed oxidation of mercaptans in the presence of inorganic transition metal complexes”, Industrial Engineering Chemical Process Design and Development, 1964, 3, 237-241.
- Yang MY, Zhang YW, “Analysis of Analytic Hierarchy Process to Build a Cities Evaluation System Based on Smart Growth”, Current Urban Studies, 2017, 5, 483-489.
- Oh SY, Shin DS, “Removal of total dissolved solids in spent caustic using biochar: Pretreatment for subsequent biological treatment”, Clean Soil Air Water, 2015, 43 (1), 92-95.
- Zarrin H, Mollart T, Kumfer B, “Exploring efficient electrochemical advanced oxidation process of industrial wastewater”, 2016.

EXTENDED ABSTRACT

Study of Spent Caustic Wastewater Treatment Methods in Petrochemical Plants and Simulation of Optimum Process

Asadollah Karimi ^{a,*}, Chiya Savari ^a, Shokofe Bazyar ^b, Mahsa Rafiei ^b

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, Maragheh, Iran

^b Chemical Engineering

Received: 25 May 2018; Accepted: 06 November 2018

Keywords:

Spent caustic, Simulation, Analytic hierarchy process, Aspen hysys.

1. Introduction

Fresh caustic scrubbing is commonly applied in petrochemical and refinery plants for sweetening process. The wastewater produced is known as spent caustic wastewater. Spent caustic contains noxious components such as sulfur compounds, phenol, mercaptans, and high COD. Various treatment methods exist. Treatment of spent caustic can be carried out by either biological or oxidation, each of which can be divided into subcategories. The chemical oxidation is divided into three way wet air oxidation (WAO), advanced oxidation (AOP), and catalytic oxidation (CAO) (Karimi et. al., 2016; Alniazy, 2008). In this work, the treatment methodology of spent caustic wastewater was investigated by applying the analytic hierarchy process (AHP) and finally is the simulated optimal method via Aspen Hysys software.

2. Methodology

2.1. Experimental study

The base of the purpose of this research, the AHP process is used for collaborative decision-making (Ramanathan, 2001; Jaafarzadeh et al, 2016). AHP addresses the influencing criteria and alternatives that use of the software. For this goal, Expert Choice software was selected. The main criteria are developed in accordance with the spent caustic treatment process, which consists of technical, management, cost, environmental issues and efficiency. The four alternatives selected are wet air oxidation, advanced oxidation, biological methods, and catalytic oxidation.

Sulfate sodium and caustic concentration in treatment solution are chosen as objective functions. Aspen Hysys software (ver. 7.3) was used to simulate the spent caustic treatment process.

3. Results and discussion

3.1. AHP results

A pairwise comparison was made based on the results for methods and criteria. The priority and importance of the alternatives and criteria were compared pairwise. Fig. 1 illustrated the results of the pairwise comparison (both of methods and criteria). The greatest preference was for cost at 28.3% and environmental issue ranked a strong second after cost.

* Corresponding Author

E-mail addresses: a.karimi@maragheh.ac.ir (Asadollah Karimi), chiya.savari@maragheh.ac.ir (Chiya Savari), shokofeh.baziyar@gmail.com (Shokofe Bazyar), mahsarafiei92@gmail.com (Mahsa Rafiei).

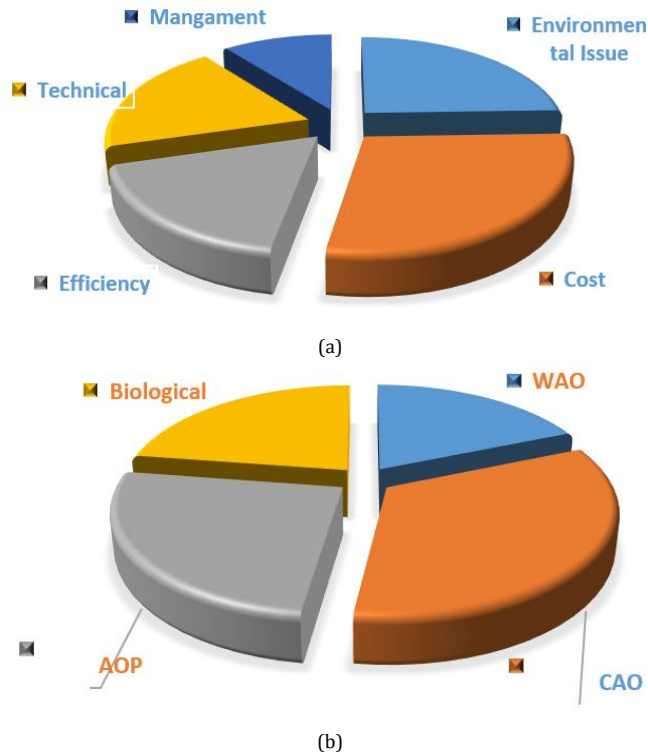


Fig. 1. The result of pairwise comparison in expert choice software: a) Criteria factor, b) Alternatives

3.2. Aspen Hysys results

By entering the initial specifications of spent caustic feed in software under the real operating conditions, the result shows that there is a slight difference between the qualities of the output of products. This correspondence between the product data obtained is due to the Sulfate sodium and caustic concentration of the wastewater. Fig. 2 shows a schematic of the process. Fig. 3 shows the weight percent of sodium sulfate versus temperature change. At 150°C, Sodium sulfate increases to 12% by weight, after this point, the production of sodium sulfate decreases linearly.

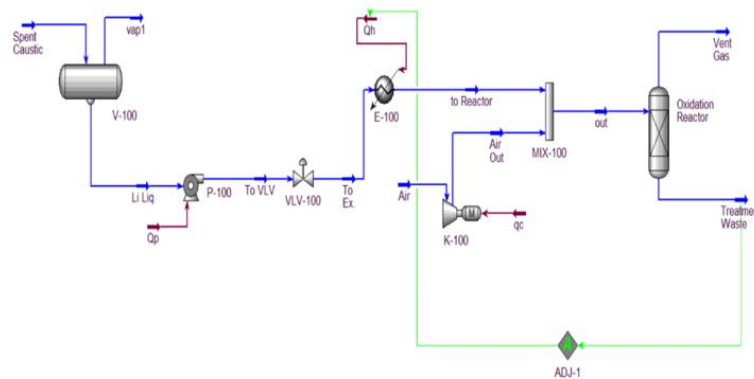


Fig. 2. The schematic of the process

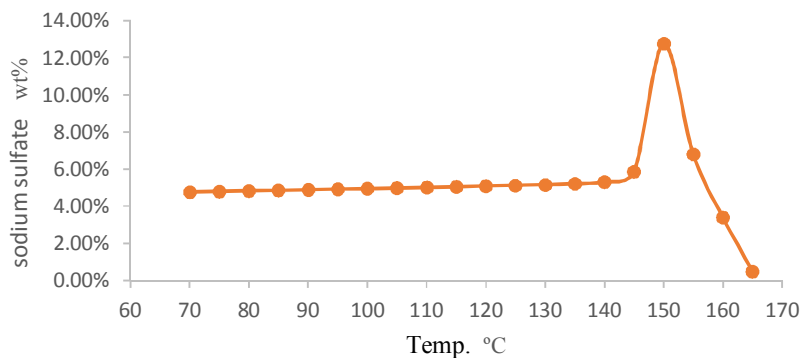


Fig. 3. The result of sodium sulfate concentration with temperature

4. Conclusions

This work was divided into two parts: the AHP followed by a simulation study. The purpose of AHP was to specify the optimum method for treating spent caustic wastewater. The evaluation indicated that cost ranked first among criteria at 28.3%. Also, results indicate that the CAO was more effective. After selecting the appropriate method, the process is simulated in the Aspen Hysys software. The optimal conditions of the process were established based on two objective functions. The best operating temperature and pressure are 150°C and 5 bar, respectively.

5. References

- AlNaizy R, "Economic analysis for wet oxidation processes for the treatment of mixed refinery spent caustic", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2008, 27, 295-301.
- Jaafarzadeh Haghghi Fard N, Jorfi S, Ahmadi M, "Treatment of mature landfill leachate by chemical precipitation and Fenton advanced oxidation process", *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 2016, 3, 35-40.
- Karimi AE, Fatehifar R, Alizadeh I, Ahadzadeh I, "Environmental Progress & Sustainable Energy", *Regeneration of spent caustic of olefin unit in a bubble column reactor: Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2016, 36 (2), 341-347.
- Ramanathan R, "A note on the use of the analytic hierarchy process for environmental impact assessment", *Journal Environmental Management*, 2001, 63, 27-35.