

حذف ترفتالیک‌اسید از پساب صنایع پتروشیمی با فرایند ازوناسیون در راکتورهای نیمه پیوسته

عارف شکری

باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اراک، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۳/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۵/۸/۲۴

چکیده

این مطالعه با هدف ارزیابی تصفیه پساب صنایع پتروشیمی حاوی ترفتالیک‌اسید جهت تخلیه به محیط زیست و استفاده مجدد از آن انجام شده است. در این پروژه، از فرآیند ازوناسیون جهت تخریب و معدنی‌سازی 60 mg/L از ترفتالیک‌اسید در راکتور نیمه پیوسته تحت شرایط میزان متغیر ازون و pH، استفاده شده است. فرآیند ازوناسیون در pHهای ۵، ۷ و ۹، ۱۱ انجام شده است. میزان تخریب آلاینده بعد از گذشت 30 min از ابتدای واکنش در شرایط میزان بهینه از غلظت ازون ($8/6 \text{ mg/L}$) و pH برابر با ۹، حدود $99/3\%$ به دست آمده است و در pHهای ۵، ۷ و ۱۱ به ترتیب حدود $79/70\%$ ، $90/5\%$ و 93% از ترفتالیک‌اسید تخریب شده است. نتایج نشان داد که به علت تشکیل رادیکال هیدروکسیل، راندمان حذف آلاینده در محیط قلیایی نسبت به محیط اسیدی بیشتر بوده است. با افزایش غلظت آلاینده سرعت حذف آن کاهش یافت. پس از گذشت 90 min از ابتدای واکنش، میزان حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) در pH برابر با ۹ برابر با $5/58\%$ بوده است. به علت تولید ترکیبات حد واسط کربوکسیلیک اسیدی سرعت تخریب ترفتالیک‌اسید بسیار سریع تر از سرعت معدنی سازی و حذف COD بود. سرعت تخریب آلاینده از نوع شبه درجه اول بود و ثابت سرعت (k) و زمان نیمه عمر واکنش تخریب ($t_{1/2}$) تعیین شد.

کلمات کلیدی: ترفتالیک‌اسید، فرایند ازوناسیون، راکتورهای نیمه پیوسته، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، پساب صنایع پتروشیمی.

مقدمه

به عنوان آلاینده‌های آب شناخته می‌شوند [۱]. اگر پساب‌های حاوی این ترکیبات بدون تصفیه وارد منابع آبی شوند، می‌توانند برای محیط زیست و انسان‌ها خطرناک باشند [۲]. ترفتالیک‌اسید یکی از مهمترین مواد شیمیایی واسطه در صنعت پتروشیمی می‌باشد که به عنوان ماده اولیه برای تولید پلی‌اتیلن ترفتالات استفاده می‌شود.

مشتقات آروماتیکی در بسیاری از فرآیندهای صنعتی مانند مواد منفجره، تهیه حشره کش‌ها، صنایع نساجی و کاغذسازی کاربرد دارند، لذا این ترکیبات در اثر رها شدن به محیط زیست اغلب

آلاینده‌های آلی در محلول‌های آبی بوده است و با دو روش با ترکیبات آلی واکنش می‌دهد، در روش مستقیم در pH‌های اسیدی صورت می‌گیرد که بسیار انتخاب‌گر بوده و باعث کاربرد ویژه آن در از بین بردن میکرو ارگانیزم‌ها، اکسید کردن ترکیبات معدنی و آلی و همچنین تجزیه ترکیبات آلی که دارای گروه‌های عاملی فعال می‌باشند، شده است [۱۰-۱۱]. این دو مکانیزم برای یافتن مواد شیمیایی و اکسید کردن آنها با هم رقابت می‌کنند، اکسیداسیون مستقیم ناشی از ازن مولکولی در مقایسه با اکسیداسیون توسط رادیکال‌های آزاد هیدرکسیل به نسبت کندتر انجام می‌شود، ولی در عوض غلظت ازن محلول بیشتر از رادیکال‌هاست و برعکس واکنش رادیکال هیدرکسیل سریع است اما در شرایط معمول از ناسیون، غلظت آنها به نسبت کم می‌باشد [۱۲].

مطالعات مقایسه‌ای فرآیندهای از ناسیون، ازن و نور فرابنفش، ازن و آب اکسیژنه و ازن آب اکسیژنه و نور فرابنفش جهت حذف ارتوتولوییدین و نیترو فنول از پساب صنایع پتروشیمی صورت گرفته است [۱۳-۱۴]. در این پروژه حذف ترفتالیک اسید با فرآیند از ناسیون مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است و فاکتورهای زیادی روی فرآیند اکسیداسیون با ازن تاثیر گذار بوده است. در این پروژه به طور عمده اثر غلظت ازن، غلظت اولیه آلاینده و pH روی تخریب ترفتالیک اسید مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

ترفتالیک اسید (۹۸٪)، هیدروکسید سدیم، اسید کلریدریک، تیوسولفات سدیم و یدیدپتاسیم از درجه آزمایشگاهی بودند و از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. ازن نیز توسط یک دستگاه ازن ژنراتور مدل ARDA که از اکسیژن فاقد رطوبت تغذیه می‌شد، تولید شده است. تمام واکنش‌گرها بدون هیچ گونه خالص‌سازی اولیه و

در پساب تعدادی از شرکت‌های پتروشیمی واقع در جنوب ایران ترکیبات حاوی ترفتالیک اسید و سایر آلاینده‌های آروماتیکی موجود می‌باشد. استفاده از مشتقات آروماتیکی در مقیاس صنعتی در دهه گذشته منجر به آلودگی‌های زیست محیطی شدید شده است، علاوه بر این حجم وسیعی از پساب‌ها توسط شرکت‌های پتروشیمیایی، داروسازی و پلیمری وارد محیط زیست می‌شوند. اکثر این پساب‌های آروماتیکی در برابر روش‌های کلاسیک تصفیه شیمیایی و بیولوژیکی مقاوم هستند [۳]. فرآیند اکسایش پیشرفته جهت تخریب و حذف ترکیبات سمی، غیر قابل تجزیه بیولوژیکی و آلاینده‌های معدنی و آلی موثر و کارآمد بوده است [۴-۵].

مطالعات زیادی توسط محققین دیگر روی حذف ترفتالیک اسید از محیط آبی با روش‌های اکسایش پیشرفته [۶] و همچنین روش‌های فوتوکاتالیستی با استفاده از دی اکسید تیتانیم و اکسید روی صورت گرفته است که کاتالیست‌های نوری قادر بودند غلظت‌های اولیه کمتری از اسید ترفتالیک را تخریب کنند و علاوه بر این یکی دیگر از مشکلات آنها جداسازی ذرات کاتالیست از پساب در انتهای فرآیند بود [۷].

بسیاری از آلاینده‌های آروماتیکی سمی و غیر قابل تجزیه بوده و حذف آنها با استفاده از روش‌های اکسایش پیشرفته مانند از ناسیون، از ناسیون کاتالیستی، فوتوکاتالیست‌ها، نور فرابنفش و آب اکسیژنه و غیره مطالعه شده است. بنابراین، از فرآیند اکسایش پیشرفته استفاده شده است و در این فرآیندها رادیکال هیدروکسیل که عاملی اکسنده قوی و غیر انتخابی است تولید شده است [۸].

این فرآیند در محیط قلیایی از روش‌های اکسایش پیشرفته محسوب می‌گردد زیرا سازوکار آن در محیط قلیایی از طریق رادیکال هیدروکسیل انجام می‌شود [۹]. ازن روشی موثر و مفید جهت تخریب

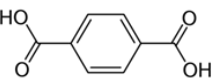
اسپکتروفوتومتر مدل ۵۴۴۳ ساخت شرکت Agilent آمریکا آزمایش گردیده است. علاوه بر این نمونه‌ها توسط دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) مجهز به آشکارساز UV در طول موج ۲۵۴ nm نیز آزمایش شدند. این دستگاه مدل Knauer ساخت کشور آلمان و مجهز به یک اسپکتروفوتومتر مدل Platin blue بود، در ضمن ستون فاز معکوس آن دارای ۱۵۰ mm طول و ۴/۶ mm قطر بود که از ذرات ۳ μm Separon C₁₈ پر شده بود. از روش ایزوکراتیک با حلال مخلوطی از ۸۰٪ استونیتریل و ۲۰٪ آب مقطر (حاوی یک درصد استیک اسید) و با فلوی ۱ cc/min استفاده شده است. نمونه‌ها با هر دو روش اسپکتروفوتومتری و HPLC آزمایش شدند که نتایج این دو روش تقریباً با همدیگر مطابقت داشت. با افزایش مقدار کمی از سدیم تیوسولفات واکنش‌های اکسایش متوقف گردیده است. میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) نمونه‌ها با استفاده از راکتور COD واسپکتروفوتومتر مدل DR/5000U ساخت شرکت HACH آمریکا اندازه گرفته شده است.

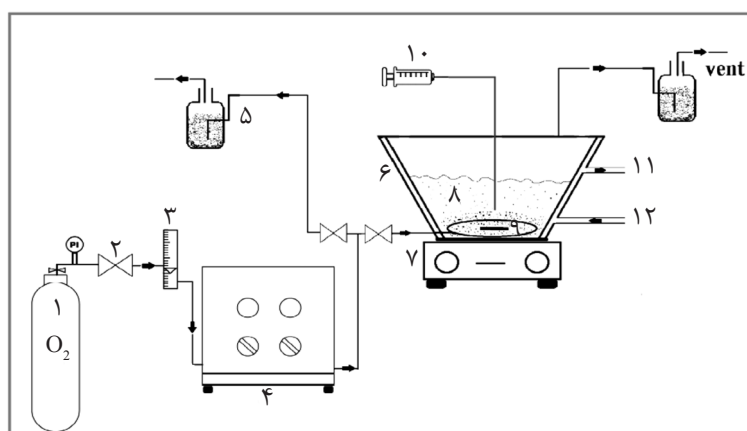
به همان صورتی که خریداری شدند مصرف گردیدند. در تمام این پروژه از آب دوبار تقطیر شده استفاده شد. خواص شیمیایی ترفتالیک اسید مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است.

دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده

تمامی آزمایشات در یک واکنشگاه نیمه پیوسته (پیوسته نسبت به ازون و ناپیوسته نسبت به پساب حاوی ترفتالیک اسید) انجام شده است. از یک کپسول تحت فشار، اکسیژن خالص وارد یک دستگاه ازون ساز ساخت ایران شده و ازون تولید گردیده است. دمای واکنشگاه با استفاده از یک مبدل حرارتی متصل به ترموستات مدل BW20G ساخت شرکت کره‌ای، در مقدار ثابت ۲۵ °C تنظیم گردید (شکل ۱). pH محلول با استفاده از اسید کلریدریک و سود سوز آور یک دهم مولار با دستگاه pH متر مدل PT-10P Sartorius ساخت کشور آلمان تنظیم شده است. در بازه‌های زمانی مشخص، ۵ cc از محتویات واکنشگاه بیرون کشیده شد و با دستگاه

جدول ۱ مشخصات ترفتالیک اسید مورد مطالعه.

| نوع آلاینده | فرمول مولکولی | جرم مولکولی (g/mol) | ساختار مولکولی | حلالیت در آب (در دمای ۲۵ °C) |
|---------------|---|---------------------|---|------------------------------|
| ترفتالیک اسید | (C ₈ H ₆ O ₄) | ۱۶۶/۱۳ |  | ۱۷ g به ازای هر لیتر آب |



شکل ۱ طرح واژه واکنشگاه و سامانه مورد استفاده در مقیاس آزمایشگاهی

۱- اکسیژن خالص ۲- شیر سوزنی ۳- روماتر ۴- مولد ازون ۵- ظرف حاوی محلول ۲ درصد وزنی KI، ۶- واکنشگاه نیمه پیوسته ۷- دستگاه همزن ۸- پخش کننده ازون ۹- میله مغناطیسی ۱۰- سامانه نمونه گیری ۱۱ و ۱۲- آب خنک کننده خروجی و ورودی از پوشش واکنشگاه به سمت ترموستات.

اندازه‌گیری ازون تایید شده است. ازون‌های واکنش نکرده خروجی از سطح ظرف وارد یک ظرف شست و شو شده و با استفاده از محلول دو درصد وزنی یدید پتاسیم و روش یدومتری مقدار ازون واکنش نکرده اندازه گرفته شد. تمام این آزمایشات در زیر هود انجام گرفته است. واکنش تولید ازون واکنشی با آنتالپی منفی یعنی گرمازا می‌باشد. به طور کلی هر واکنشی که بتواند اکسیژن رادیکالی تولید کند می‌تواند شرایط لازم را برای تولید گاز ازون داشته باشد [۱۶].

روش کار آزمایشگاهی

نمونه‌های مورد استفاده در آزمایش از مخلوطی از ترفتالیک اسید و آب مقطر تهیه شده است و غلظت آن ۶۰ mg/L بود که دقیقاً مساوی با غلظت واقعی نمونه در مقیاس صنعتی بوده است. مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی آنها نیز بر اساس روش استاندارد اندازه گرفته شده است. سیستم رفلکس بسته با روش اسپکتروسکوپی جهت اندازه‌گیری جذب نمونه‌های COD در ۶۰۰ nm استفاده شده است. در طول هر آزمایش دقیقاً ۲ L از نمونه مورد استفاده قرار گرفته است. در طول واکنش هر ۵ min یکبار از محلول نمونه‌گیری شد و مقدار درصد حذف COD و درصد حذف آلاینده با استفاده از روابط زیر محاسبه شده است (رابطه ۱ و ۲).

$$(\%) = \left(\frac{[TPA]_0 - [TPA]}{[TPA]_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

میزان حذف اسید ترفتالیک

$$(\%) = \left(\frac{[COD]_0 - [COD]}{[COD]_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

میزان حذف [COD]

$[TPA]_0$ و $[COD]_0$ به ترتیب غلظت ترفتالیک اسید و مقدار COD در ابتدای واکنش و $[TPA]$ و $[COD]$ غلظت این کمیت‌ها در زمان t بود. در فرآیند ازون زنی زمان ابتدای واکنش لحظه تزریق ازون به ظرف واکنش بود. مقدار pH محلول در سطح مورد نظر با افزودن سود و اسید سولفوریک یک دهم مولار اندازه‌گیری شده است [۱۵].

ابتدا محلول حاوی ترفتالیک اسید در واکنشگاه تهیه شد و واکنشگاه دارای آب ژاکت بود که با استفاده از جریان آب خنک کننده از ترموستات دما در 25°C تنظیم گردید. اکسیژن خالص در یک کپسول نگهداری شد و پس از عبور از یک شیرکشویی وارد روماتر گردید. برای تولید ازون از اکسیژن خالص استفاده شده است ولی باید قبل از ورود اکسیژن به دستگاه ازون ساز رطوبت گاز اکسیژن گرفته شود به همین منظور از یک محفظه رطوبت‌گیر از جنس سیلیکاژل استفاده شده است. بعد از مدتی محفظه سیلیکاژل مورد استفاده از رطوبت اشباع شده و دیگر ظرفیت حذف رطوبت را نداشت لذا تعویض گردید. فلوی اکسیژن توسط یک شیر سوزنی تنظیم شده و اکسیژن خالص وارد دستگاه ازون‌ساز گردید. ازون خروجی از دستگاه ازون‌ساز از طریق یک لوله وارد پخش کننده شده و از پایین ظرف در واکنشگاه توزیع شده است. کلیه اتصالات مورد استفاده در این پروژه از جنس شیشه می‌باشد که مقاومت مناسب را داراست. در ضمن برای اندازه‌گیری مقدار ازون از روش یدومتری استفاده شده که بتوان ازون مازاد را تعیین نمود. ازون باقیمانده از واکنش را به دو ظرف حاوی یدید پتاسیم با غلظت مشخص هدایت شده است. سپس با تیتراژ کردن یدید پتاسیم توسط تیوسولفات سدیم مقدار ازون مصرفی تعیین شده است.

قطر منافذ پخش کننده بسیار ریز بوده لذا سطح تماس و انتقال جرم و در نتیجه واکنش بین ازون و ماده آلاینده موجود در ظرف واکنش به بهترین نحو انجام شده است. طبق اسناد شرکت سازنده در صورتی که فلوی اکسیژن عبوری برابر با ۲ L/min تنظیم شده باشد، این دستگاه ۱۰ g/hr ازون تولید خواهد کرد. خروجی دستگاه ازون ساز مخلوطی از ازون و اکسیژن بود که میزان ازون آن برابر با ۶ درصد وزنی مخلوط بود. این نتایج که با استفاده از اسناد شرکت سازنده دستگاه ازون ساز به دست آمده است کاملاً با آزمایش یدومتری جهت

نتایج و بحث

اثر میزان غلظت ازون روی حذف ترفتالیک اسید

ازون قدرت اکسایش فوق العاده‌ای دارد بنابراین قادر است که ساختار ترکیبات آلی را تخریب نماید و آنها را به ترکیبات آلی سبک‌تری تبدیل کند و یا اینکه تعدادی از ترکیبات آلی را مستقیماً به کربن دی اکسید و آب تبدیل نماید. مقدار ازون بیانگر مقدار خروجی از دستگاه می‌باشد که وارد راکتور می‌گردد و این پارامتر مهمی جهت تصفیه پساب می‌باشد به طوری که مستقیماً روی بازدهی تخریب آلاینده و هزینه‌های عملیاتی تاثیرگذار است. مقادیر کم آن منجر به بازدهی ضعیف فرآیند اکسایش می‌گردد در حالی که میزان دوز تزریقی زیاد ازون باعث می‌شود که مقدار اضافی ازون از محلول به صورت واکنش نکرده خارج شده و محصولات حد واسط ایجاد گردد که این مقدار تزریق اضافی ازون روی فرآیند تصفیه بی تاثیر بوده و یا خیلی مواقع اثر منفی نیز دارد. اکسایش ترفتالیک اسید بر اساس واکنش آن با رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی در فرآیند می‌باشد. با افزایش میزان فلوی ازون سطح تماس بین ازون و محلول افزایش یافته و این پدیده منجر به افزایش غلظت ازون در محلول و در نتیجه افزایش میزان رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی می‌گردد و به دنبال آن میزان تخریب آلاینده‌ها افزایش می‌یابد.

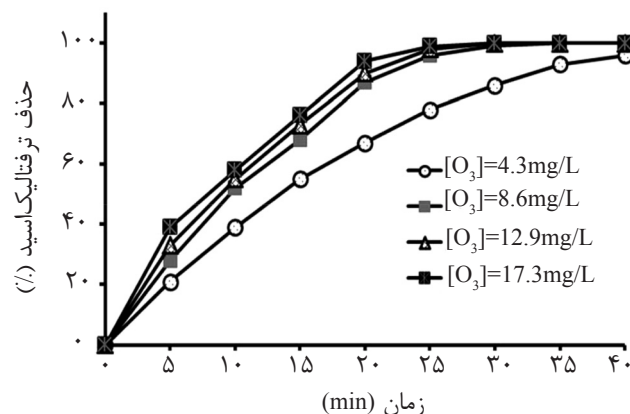
اثر میزان غلظت ازون روی تخریب ترفتالیک اسید

در شکل ۲ نشان داده شده است. واضح است که در غلظت‌های کم از ۴/۳ تا ۸/۶ mg/L میزان تخریب با شیب زیادی افزایش یافته است زیرا افزایش مقدار ازون باعث افزایش انتقال جرم به علت افزایش تماس ازون در مایع می‌شود. اما در غلظت‌ها و مقادیر زیاد ازون به صورت واکنش نکرده از محلول خارج شده و با افزایش میزان غلظت ازون از ۸/۶ تا ۱۷/۳ mg/L، ازون تاثیر کمتری روی درصد حذف ترفتالیک اسید داشته است. این نتایج توسط تعداد زیادی از محققین نیز تایید شده است [۱۷-۱۸].

اثر pH روی حذف ترفتالیک اسید

فرآیند ازون تنها در صورتی به عنوان یکی از روش‌های اکسایش پیشرفته شناخته می‌شود که ازون تجزیه شود و رادیکال هیدروکسیل را تولید نماید (معادله ۴). گزارش شده است که pH واکنش یک پارامتر عملیاتی مهم است که به طور قابل توجهی بر کارایی فرآیند ازون‌اسیون اثرگذار است [۱۹]. در pH بالا، ازون تقریباً به طور غیر انتخابی با تمام ترکیبات آلی و معدنی موجود در محلول واکنش می‌دهد.

وقتی pH افزایش می‌یابد، تجزیه ازون در آب بیشتر می‌شود اکسایش مواد آلی ممکن است به علت ترکیب واکنش‌ها با ازون مولکولی و نیز با رادیکال هیدروکسیل رخ دهد [۲۰]. واکنش بین یون‌های هیدروکسید و ازون منجر به تشکیل رادیکال سوپراکسید آنیونی $O_2^{\cdot-}$ و رادیکال هیدروپروکسید HO_2^{\cdot} می‌گردد.

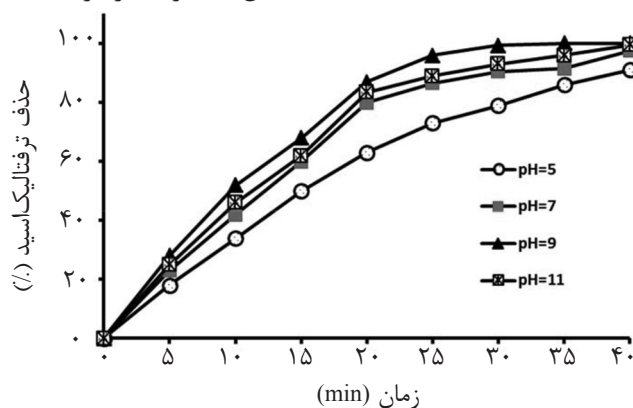


شکل ۲ اثر میزان غلظت ازون روی تخریب ترفتالیک اسید (غلظت اولیه ترفتالیک اسید برابر ۶۰ mg/L، pH برابر با ۹).

خودخوری رادیکال‌ها مشاهده شده است و راندمان تخریب آلاینده کاهش یافته است.

در pH برابر با ۵ تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل خیلی کم بود لذا واکنش‌های رادیکالی به ندرت اتفاق افتاد به طوری که ازون کافت مولکولی واکنش غالب بود. در حقیقت ازون مستقیماً با ترفتالیک اسید در pH پایین وارد واکنش می‌شود اما در محیط قلیایی رادیکال هیدروکسیل که عامل اکسنده قوی می‌باشد از واکنش مستقیم یون‌های هیدروکسید با ازون در pH‌های بالا ایجاد می‌شود و این عامل واکنش‌های زنجیری ازون را که غیر انتخابی و بسیار سریع می‌باشد را ایجاد می‌کند [۲۲]. به نظر می‌رسد پیوندهای دوگانه حلقه ترفتالیک اسید توسط ازون تخریب شده و حدود ۹۹/۳٪ از ترفتالیک اسید بعد از ۳۰ min از واکنش در pH بهینه تخریب شده است (شکل ۳) زیرا ازون در محیط قلیایی قوی ناپایدار بود. آزمایشات در pH‌های ۵، ۷، ۹، ۱۱ انجام شد و میزان تخریب به ترتیب برابر با ۷۹/۷۰، ۹۰/۵ و ۹۳٪ بود.

با افزایش pH از ۵ تا ۹ واکنش‌های رادیکال هیدروکسیل و ازون هردو مهم بودند. در pH‌های بالا تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل سریع بود بنابراین به علت مصرف سریع ازون جهت تولید رادیکال هیدروکسیل، واکنش ازون کافت کمتر بود و رادیکال هیدروکسیل عامل اکسنده قوی تری نسبت به ازون مولکولی بوده است. این یافته‌ها با دستاوردهای محققین دیگر سازگار است [۲۳-۲۵].



شکل ۳ اثر pH روی حذف ترفتالیک اسید در فرآیند ازوناسیون (غلظت اولیه ترفتالیک اسید برابر با ۶۰ mg/L و غلظت ازون تزریقی برابر با ۸/۶ mg/L).

با واکنش بین ازون و رادیکال سوپراکسید آنیونی، رادیکال $O_3^{\cdot-}$ تشکیل می‌گردد که سریعاً تجزیه شده و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند [۲۱]. تحقیقات انجام شده نشان داده است که تحت شرایط اسیدی مهم‌ترین مکانیزم، اکسیداسیون مستقیم با ازون مولکولی است [۲۱]. شرایطی که رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شوند شامل زمانی است که pH زیاد باشد و یا در معرض UV قرار داشته و یا پراکسید هیدروژن اضافه شده است. واکنش‌های انجام شده به صورت زیر می‌باشند (رابطه ۳ تا ۶).



تجزیه O_3 به O_2 در غلظت‌های بالا این ترکیب بیشتر انجام می‌گیرد. همانطور که ملاحظه می‌گردد حاصل واکنش ازون با یون‌های هیدروکسید موجود در آب سه نوع رادیکال آزاد به شدت واکنش‌پذیر است که در فرآیندهای مختلف (از جمله تصفیه پساب) می‌توانند بسیار کارا باشند.



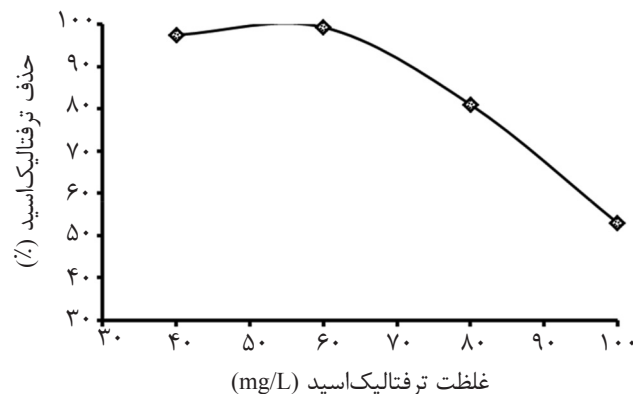
همان‌طور که از شکل ۳ مشخص شده است اثر تخریبی ازون روی ترفتالیک اسید با افزایش pH افزایش یافته است. با وجود این وقتی pH بیشتر از ۹ شد، به علت افزایش غلظت یون‌های هیدروکسید و در نتیجه رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی اثر

نسبت رادیکال هیدروکسیل به مولکول‌های آلاینده افزایش یافته است اما شانس و میزان برخورد بین مولکول‌های ازن و رادیکال هیدروکسیل تولیدی ناشی از آنها کاهش یافته است.

سرعت حذف ترفتالیک اسید و COD ناشی از آن در محلول آبی ازن توسط یک یا هر دو مکانیزم زیر با ترفتالیک اسید واکنش می‌کند: اکسیداسیون مستقیم توسط ازن مولکولی و اکسیداسیون آلاینده توسط رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل که طی تجزیه ازن تولید شده‌اند. این دو مکانیزم برای یافتن مولکول‌های ترفتالیک اسید و اکسیدکردن آنها با هم رقابت می‌کنند. اکسیداسیون مستقیم در مقایسه با اکسیداسیون رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل نسبتاً کند انجام می‌شود. ولی در عوض غلظت ازن محلول بیشتر از رادیکال‌هاست برعکس واکنش رادیکال هیدروکسیل سریع است اما در شرایط معمول ازن‌ناسیون، غلظت آنها نسبتاً کم است. تحقیقات انجام شده نشان داده است که تحت شرایط اسیدی مهمترین مکانیزم، اکسیداسیون مستقیم با ازن مولکولی است. تجزیه سریع ازن طی چند مرحله انجام می‌شود. هر چند مکانیزم دقیق و نیز واکنش‌های مربوطه معلوم نیستند ولی مدل‌هایی برای بیان مکانیزم ارائه شده است.

اثر غلظت اولیه ترفتالیک اسید روی راندمان تخریب آلاینده محلول‌های حاوی ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ mg/L از ترفتالیک اسید تهیه شد. شرایط واکنش برای تمام غلظت‌ها یکسان بود و غلظت ازن تزریقی در mg/L ۸/۶ ثابت نگه داشته شد. با افزایش غلظت اولیه ترفتالیک اسید میزان تخریب آن کاهش یافته است و دلیل پیشنهادی آن این است که با افزایش غلظت اولیه ترفتالیک اسید مقدار زیادی از مولکول‌های این ماده با رادیکال‌های هیدروکسیلی که از فرآیند ازن‌ناسیون تولید شده‌اند واکنش شده و نسبت تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل به مولکول‌های آلاینده کاهش یافته است. افزایش غلظت اولیه ماده آلاینده باعث طولانی‌تر شدن زمان تصفیه و مصرف بیشتر ازن شده است.

اثر غلظت اولیه ترفتالیک اسید روی راندمان تخریب آن در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش غلظت ترفتالیک اسید از ۶۰ به ۱۰۰ mg/L، درصد حذف آلاینده از ۹۹/۳ به ۵۳٪ کاهش یافت. اما در صد حذف آلاینده در غلظت ۴۰ mg/L از ترفتالیک اسید برابر با ۹۷/۵٪ بود که مقداری جزئی کمتر از حالت ۶۰ mg/L بود بنابراین ۶۰ mg/L از غلظت اولیه آلاینده را به عنوان بهینه انتخاب شده است. دلیل این پدیده را می‌توان مربوط به این واقعیت دانست که با کاهش غلظت اولیه آلاینده با وجود اینکه

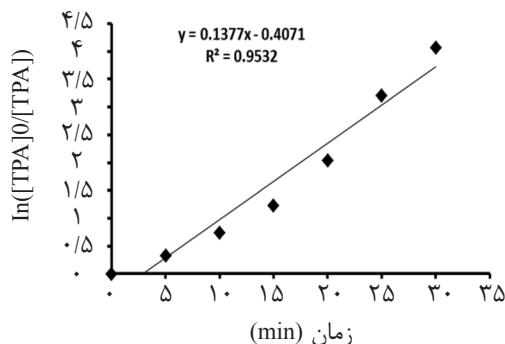


شکل ۴ اثر غلظت اولیه ترفتالیک اسید روی راندمان حذف آلاینده (غلظت ازن تزریقی برابر با ۸/۶ mg/L، زمان واکنش برابر با ۴۰ min، pH=۹).

داشته است [۲۶-۲۷]. همان‌طور که در رابطه ۱۲ و شکل ۵ نیز نشان داده شده است جهت ارزیابی ثابت‌های سرعت واکنش، عبارت $\ln [TPA]_0/[TPA]$ برحسب زمان واکنش رسم شده است و همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده پس از تجزیه و تحلیل رگرسیون خطی ثابت سرعت واکنش درجه اول و زمان نیمه عمر واکنش به دست آمده است. $\ln\left(\frac{[TPA]_0}{[TPA]}\right) = k_{app} \times t$ (۱۲)

به طوری که مقادیر $[TPA]_0$ و $[TPA]_t$ به ترتیب غلظت ترفتالیک‌اسید در زمان صفر و t بود و k_{app} نیز ثابت سرعت شبه درجه اول واکنش بود.

دلیل انحراف ضریب همبستگی از یک ($R^2 = 0.953$) به این واقعیت مربوط می‌شود که در معادلات سینتیکی فرآیند ازوناسیون غلظت ازون در حین فرآیند با گذشت زمان و در حین واکنش به طور کامل ثابت نمی‌باشد بلکه به طور تقریبی ثابت در نظر گرفته شده است و این مقدار تقریبی در ثابت سرعت واکنش ضرب شده و ثابت سرعت ظاهری واکنش را تشکیل می‌دهد که در رابطه ۱۲ مشخص شده است، در ضمن داده‌های شکل ۵ تایید کننده این موضوع می‌باشند. نمونه خام شامل 60 mg/L از ترفتالیک‌اسید بود که COD متناظر آن برابر با 80 mg/L اندازه گرفته شد. در طول فرآیند تصفیه COD کاهشی شد اما سرعت آن نسبت به تخریب ترفتالیک‌اسید کمتر بود.



شکل ۵- میزان تخریب ترفتالیک‌اسید با زمان در شرایط بهینه ($\text{pH} = 9$ ، 60 mg/L از ترفتالیک‌اسید، غلظت ازون برابر با 80 mg/L).

جدول ۲ ثابت سرعت و زمان نیمه عمر واکنش حذف ترفتالیک‌اسید در شرایط بهینه.

| process | $k \times 10^{+3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | $t_{1/2} \text{ (min)}$ | R^2 |
|---------|--|-------------------------|-------|
| O_3 | ۱۳۷/۷ | ۵/۰۳ | ۰/۹۵۳ |

عقیده بر آن است که رادیکال‌های هیدروکسیل به‌عنوان یک محصول واسط در تجزیه ازون به‌دست می‌آیند. معادله سرعت واکنش به صورت زیر می‌تواند معرفی شود.

$$\frac{-d[TPA]}{dt} = k_{O_3}[TPA][O_3] + k_{OH^\bullet}[TPA][OH^\bullet] \quad (8)$$

در رابطه فوق ثابت سرعت برای واکنش ازون با مولکول‌های ترفتالیک‌اسید و همچنین ثابت سرعت مربوط به رادیکال هیدروکسیل با مولکول آلاینده می‌باشد. با توجه به مطالعات گذشته مشخص است که رادیکال هیدروکسیل و ازون مولکولی به مقدار اضافه در محلول وجود دارند، لذا تغییرات آنها در طول فرآیند ناچیز بوده و غلظت آنها را می‌توان ثابت در نظر گرفت. لذا رابطه فوق را به صورت زیر می‌توان نوشت.

$$\frac{-d[TPA]}{dt} = k'_{O_3}[TPA] + k'_{OH^\bullet}[TPA] \quad (9)$$

$$\frac{-d[TPA]}{dt} = (k'_{O_3} + k'_{OH^\bullet}) [TPA] \quad (10)$$

$$k = k'_{O_3} + k'_{OH^\bullet} \quad (11)$$

با توجه به نتایج آزمایشات مشخص است که تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار بیشتر از تعداد مولکول‌های ترفتالیک‌اسید است. لذا تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل را می‌توان تقریباً ثابت در نظر گرفت و ثابت سرعت واکنش با استفاده از فیت کردن داده‌های آزمایشگاهی و معادله سینتیکی شبه درجه اول به‌دست آمده است. این سینتیک پیشنهادی با نتایج بسیاری از محققین دیگر مطابقت

سریع بود بنابراین به علت مصرف سریع ازن جهت تولید رادیکال هیدروکسیل، واکنش ازن کافت کمتر بود و رادیکال هیدروکسیل عامل اکسنده قوی تری نسبت به ازن مولکولی بوده است. در شرایط بهینه و در زمان ۳۰ min از واکنش، میزان حذف آلاینده ترفتالیک اسید برابر با ۹۹/۳ بود اما میزان حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی پس از گذشت ۹۰ min برابر با ۵۸/۵٪ بوده است. در طول فرآیند تصفیه COD کاهشی شد اما سرعت آن نسبت به تخریب ترفتالیک اسید کمتر بود.

در مطالعه سینتیک حذف COD با زمان ثابت سرعت واکنش $(10/5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$ کمتر از ثابت سرعت به دست آمده برای حذف ترفتالیک اسید $(137/7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$ بوده است که دلیل آن را می توان به تولید شدن ترکیبات حد واسط مقاوم دانست که تجزیه آنها به کندی صورت گرفته است. سرعت تخریب آلاینده از نوع شبه درجه اول بود و ثابت سرعت (k) و زمان نیمه عمر واکنش تخریب $(t_{1/2})$ تعیین شد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از شرکت ملی صنایع پتروشیمی به خاطر راهنمایی های علمی و همچنین از باشگاه پژوهشگران و نخبگان دانشگاه آزاد اسلامی اراک به خاطر حمایت مالی تقدیر و تشکر می گردد.

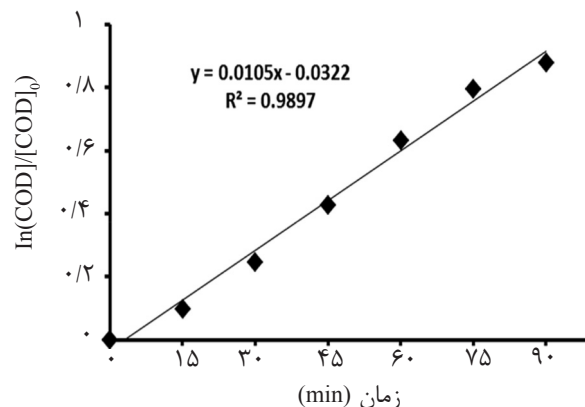
در فرآیندهای مختلف میزان حذف COD با زمان نیز بررسی شد و عبارت $\ln[\text{COD}]_0 / [\text{COD}]$ بر حسب زمان رسم شد و همان طور که در شکل ۶ مشخص شده است پس از رگرسیون خطی، زمان نیمه عمر و ثابت سرعت واکنش تعیین گردیده است.

و ثابت سرعت واکنش تعیین گردیده است.
$$\ln\left(\frac{[\text{COD}]_0}{[\text{COD}]}\right) = k_{app} \times t \quad (13)$$
 همان طور که در جدول ۳ مشخص شده است در مطالعه سینتیک حذف COD با زمان ثابت سرعت واکنش کمتر از ثابت سرعت به دست آمده برای حذف ترفتالیک اسید بود که دلیل آن را می توان به تولید شدن ترکیبات حد واسط مقاوم دانست که تجزیه آنها به کندی صورت گرفته است [۲۸].

نتیجه گیری

در این پروژه پساب سنتزی حاوی ترفتالیک اسید که غلظت آن تا حدودی مشابه با مقدار آن در مقیاس صنعتی در شرایط پایدار بود مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. اثر متغیرهای pH، غلظت ازن تزریقی و غلظت اولیه آلاینده بررسی و بهینه گردید. با افزایش غلظت اولیه ترفتالیک اسید میزان تخریب آلاینده کاهش یافت. با افزایش فلوی ازن سطح تماس بین ازن و محلول افزایش یافته و این پدیده منجر به افزایش غلظت ازن در محلول و در نتیجه افزایش میزان رادیکال های هیدروکسیل تولیدی شد و به دنبال آن میزان تخریب آلاینده ها افزایش یافت.

در pH های بالا تشکیل رادیکال های هیدروکسیل



شکل ۶- حذف COD با زمان در شرایط بهینه (pH برابر با ۹، ۶۰ mg/L از ترفتالیک اسید، ۸/۶ mg/L از غلظت ازن).

مراجع

- [1]. Xiao J., Xie Y. and Cao H., "Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photo catalytic ozonation," Chemosphere Vol. 121, pp. 1–17, 2015.
- [2]. Song S., Xia M., He Z., Ying H., Lu B. and Chen J., "Degradation of p-nitrotoluene in aqueous solution by ozonation combined with sonolysis," J Hazard Mater, Vol. 144, pp. 532–537, 2007.
- [3]. Zareen K. and Anjaneyulu Y., "Influence of soil components on adsorption –desorption of hazardous organic-development of low cost technology for reclamation of hazardous waste dumpsites," J. Hazard Mater. B, Vol. 118, pp.161–169, 2005.
- [4]. Asaithambi P., Sajjadi B., Abdul Aziz A. R. and Wan Daud W. M. A. B., "Ozone (O₃) and sono (US) based advanced oxidation processes for the removal of color, COD and determination of electrical energy from landfill leachate," Sep. Purif. Technol. Vol. 172, pp. 442–449, 2017.
- [5]. Cheng M., Zeng G., Huang D., Lai C., Xu P., Zhang C. and Liu Y., "Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review," Chem. Eng. J. Vol. 284, pp. 582–598, 2016.
- [6]. Thiruvenkatachari R., Kwon T. O., Jun J. C., Balaji S., Matheswaran M. and Moon S., "Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA)," J. Hazard Mater, Vol. 142, pp. 308–314, 2007.
- [7]. Shafaei A., Nikazar M. and Arami M., "Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: Comparative study," Desalination, Vol. 252, pp. 8–16, 2010.
- [8]. Shen J., Chen Z., Xu Z., Li X., Xu B. and Qi F., "Kinetics and mechanism of degradation of p-chloronitrobenzene in water by ozonation," J. Hazard Mater., Vol. 152, pp.1325–1331, 2008.
- [9]. Gharbani P., Tabatabaie S. M. and Mehrizad A., "Removal of Congo red from textile wastewater by ozonation," Int. J. Environ Sci. Tech., Vol. 5, pp. 495–500, 2008.
- [10]. Zhou H., Liu J., Xia H., Zhang Q., Ying T. and Hu T., "Removal and reduction of selected organic micro-pollutants in effluent sewage by the ozone-based oxidation processes," Chem. Eng J., Vol. 269, pp. 245–254, 2015.
- [11]. Diwani G. E., Rafie S. E. and Hawash S., "Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene in aqueous solution by Ozonation and multi-stage Ozonation biological treatment," Int. J. Environ Sci. Tech, Vol. 6, pp. 619–628, 2009.
- [12]. Panjeshahi M. H. and Ataei A., "Application of an environmentally optimum cooling water system design in water and energy conservation," Int. J. Environ. Sci. Tech., Vol. 5, pp. 251–262, 2008.
- [13]. Shokri A., Mahanpoor K. and Soodbar D., "Degradation of Ortho-Toluidine in petrochemical wastewater by Ozonation, UV/O₃, O₃/H₂O₂ and UV/O₃/H₂O₂ processes," Desal. Water Treat, Vol. 57, pp. 16473–16482, 2016.
- [14]. Shokri A., "Degradation of 2-nitrophenol from petrochemical wastewater by ozone," Russ. J. Applied Chem. Vol. 88, pp. 2038–2043, 2015.
- [15]. Elsousy K., Hussen A., Hartani K. and ElAila H., "Elimination of organic pollutants using supported catalysts with hydrogen peroxide," J. J. Chem., Vol. 2, pp. 97–103, 2007.

- [16]. Tawabini B. and Zubair A., "Bromate control in phenol-contaminated water treated by UV and ozone processes," *Desalination*, Vol. 267, pp.16–19, 2011.
- [17]. Muthukumar M., Sargunamani D., Selvakumar N. and Venkata Rao J., "Optimisation of ozone treatment for colour and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment," *Dyes Pig.* Vol. 63, pp. 127–134, 2004.
- [18]. Gharbani P., Tabatabaai S. M. and Mehrizad A., "Removal of Congo red from textile wastewater by ozonation," *Int. J. Environ Sci. Tech.*, Vol. 5, pp. 495–500, 2008.
- [19]. Muthukumar M., Sargunamani D., Selvakumar N. and Rao V. J., "Optimization of ozone treatment for color and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment," *Dyes Pigments*, Vol. 63, pp.127–134, 2004.
- [20]. Shokri A. and Mahanpoor K., "Degradation of Ortho-toluidine from aqueous solution by the TiO_2/O_3 process," *Int. J. Ind. Chem.* Vol. 8, pp. 101–108, 2017.
- [21]. Song S., Xia M., He Z., Ying H., Lu B. and Chen J., "Degradation of p-nitrotoluene in aqueous solution by ozonation combined with sonolysis," *J. Hazard Mater.*, Vol. 144, pp. 532–537, 2007.
- [22]. Gharbani P., Khosravi M., Tabatabaai S. M., Zare K., Dastmalchi S. and Mehrizad A., "Degradation of trace aqueous 4-Chloro-2-nitrophenol occurring in pharmaceutical industrial wastewater by ozone," *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, Vol. 7, pp. 377–384, 2010.
- [23]. Mehrizad A. and Gharbani P., "Application of central composite design and artificial neural network in modeling of reactive blue 21 dye removal by photo-ozonation process," *Water Science Technol.*, Vol. 74, pp. 184–193, 2016.
- [24]. Hamdi E.I., Najjar N., Touffet A., Deborde M., Journel R. and Leitner N. K. V., "Levofloxacin oxidation by ozone and hydroxyl radicals: kinetic study, transformation products and toxicity" *Chemosphere*, Vol. 93, pp. 604–611, 2013.
- [25]. Ismail M., Khan H. M., Sayed M. and Cooper W. J., "Advanced oxidation for the treatment of Chlorpyrifos in aqueous solution," *Chemosphere*, Vol. 93, pp. 645–651, 2013.
- [26]. Shokri A. "Investigation of UV/H₂O₂ process for removal of Ortho-Toluidine from industrial wastewater by response surface methodology based on the central composite design," *Desal. Wat. Treat.*, Vol. 58, pp. 258–266, 2017.
- [27]. Jung Y., Hong E., Kwon M. and Kang J. "A kinetic study of ozone decay and bromine formation in saltwater ozonation: Effect of O₃ dose, salinity, pH, and temperature," *Chem. Eng. J.* Vol. 312, pp. 30–38, 2017.
- [28]. Miao H., Cao M., Xu D., Ren H., Zhao M., Huang Z. and Ruan W., "Degradation of Phenazone in aqueous solution with ozone: Influencing factors and degradation pathways," *Chemosphere*, Vol. 119, pp. 326–333, 2015.