

حذف ارتوتولویدین از محلول آبی با فرایندهای UV/H_2O_2 و $UV/US/H_2O_2$ در واکنشگاه‌های چرخشی ناپیوسته و بررسی متغیرهای عملیاتی

عارف شکری*

دکترای تخصصی شیمی کاربردی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک، اراک، ایران

دریافت: بهمن ۹۴، بازنگری: مرداد ۹۵ و پذیرش: شهریور ۹۵

چکیده: یکی از آلاینده‌های مهم و سرطان زای موجود در پساب تعدادی از صنایع شیمیایی ارتوتولویدین است. در این پروژه حذف ارتوتولویدین با فرایندهای UV/H_2O_2 و $UV/US/H_2O_2$ در واکنشگاه‌های ناپیوسته چرخشی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. در فرایند UV/H_2O_2 در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد سه عامل مهم شامل غلظت اولیه ارتوتولویدین، مقدار آب اکسیژنه و pH به عنوان متغیرهای تأثیرگذار بر فرایند مورد بررسی قرار گرفته است و شرایط بهینه شامل ۴۰ میلی‌مول بر لیتر از آب اکسیژنه، ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ارتوتولویدین و pH برابر با ۹ به دست آمد. با افزوده شدن امواج فراصوت به فرایند UV/H_2O_2 ثابت سرعت واکنش افزایش یافته است. فرایند $UV/US/H_2O_2$ در دماهای ۲۵، ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت و بیشترین بازده در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است. با استفاده از مطالعات سینتیکی در واکنش حذف ارتوتولویدین با فرایندهای UV/H_2O_2 و $UV/US/H_2O_2$ ثابت سرعت شبه درجه اول به ترتیب برابر با 0.0442 min^{-1} (شرایط بهینه) و 0.0593 min^{-1} به دست آمده است. مقدار حذف کل کربن آلی (TOC) پس از ۱۰۰ دقیقه از واکنش در فرایندهای UV/H_2O_2 و $UV/US/H_2O_2$ به ترتیب برابر با ۳۸ و ۵۲٫۵ درصد بود. همچنین اثر حجم و دبی حجمی پساب چرخشی و روابط سینتیکی در واکنشگاه مورد استفاده نیز بررسی شده است به طوری که با افزایش حجم پساب در گردش بازده کاهش و با افزایش دبی حجمی پساب گردشی بازده تخریب آلاینده در واکنشگاه افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی: ارتوتولویدین، فرایند $UV/US/H_2O_2$ ، کربن تمام آلی (TOC)، واکنشگاه‌های ناپیوسته چرخشی، فرایند UV/H_2O_2

مقدمه

کلر، کربن منواکسید، هیدروژن و نیز تولوئن و نیتریک اسید قادر است انواع فراورده پایه‌ای و اصلی پتروشیمی را شامل انواع ایزوسیانات‌ها با ارزش افزوده بالاتر را تولید کنند. آن‌جا که این شرکت در کنار خلیج فارس قرار گرفته است، فعالیت آن بر این اکوسیستم بسیار تأثیرگذار است. یکی از آلاینده‌های موجود در پساب این شرکت ارتوتولویدین

با توجه به گستردگی منابع نفت و گاز در کشور و سیاست‌های اقتصادی دولت در سال‌های اخیر، صنایع پتروشیمی در حال گسترش روز افزون هستند. از طرف دیگر این صنایع طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها را تولید می‌کنند. شرکت پتروشیمی کارون با استفاده از گازهای

کربنات‌ها، محیط قلیایی و غلظت بالای آب اکسیژنه قرار گرفته و سرعت واکنش فرایند اکسایش را کاهش می‌دهد. در غلظت کم از آب اکسیژنه تولید رادیکال هیدروکسیل کافی نخواهد بود که منجر به اکسایش کندتر می‌شود [۸]. از این رو، در این فرایند از فراصوت نیز استفاده می‌شود. زیرا سونوشیمی قادر است بدون نیاز به هر ترکیب شیمیایی دیگر، باعث ایجاد تغییرات شیمیایی وسیعی در محلول پساب‌ها شود. همچنین، بیشتر در شرایط ملایم محیطی از نظر دما و فشار انجام می‌شود و به‌طور معمول مسیرهای جدیدی برای تخریب سریع‌تر آلاینده ارائه می‌دهد [۹].

در پژوهش‌های گذشته از فرایندهای متفاوتی مانند فوتوکاتالیست‌ها، فنتون، فوتوفنتون، اوزن دار کردن، UV/O_3 ، O_3/H_2O_2 و همچنین $UV/O_3/H_2O_2$ برای حذف ارتوتولوییدین استفاده شده است [۱۰ و ۱۱]. در این پروژه نخست تخریب پساب سنتزی حاوی ارتوتولوییدین با فرایند UV/H_2O_2 مطالعه شده و متغیرهای عملیاتی مهم مانند غلظت اولیه آلاینده، pH، و مقدار آب اکسیژنه مصرفی در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای این فرایند بهینه شده است، سپس به فرایند فوق در شرایط بهینه به دست آمده قبلی امواج فراصوت افزوده شد و این فرایند ($UV/US/H_2O_2$) در دماهای ۱۵ تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد بررسی شده است. در ضمن اثر حجم و دبی حجمی پساب چرخشی موجود در واکنشگاه نیز مطالعه شده است.

بخش تجربی

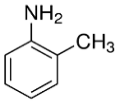
مواد مصرفی

ارتوتولوییدین (N_9C_6N)، سود سوز آور ($NaOH$)، آب اکسیژنه (H_2O_2 ، ۳۵٪ حجمی)، سولفوریک اسید (H_2SO_4) و همچنین دیگر مواد شیمیایی مورد نیاز در این پروژه از شرکت آلمانی مرک تهیه شده است. مشخصات آلاینده مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است.

است. بر اساس آژانس بین المللی پژوهش‌های سرطان، ارتوتولوییدین به عنوان یک ترکیب سرطان‌زا شناخته شده است [۱]. این ماده باعث سرطان کلیه و مثانه می‌شود [۲]. فرایندهای زیستی برای حذف این آلاینده‌ها تأثیری نداشته و فرایندهای تصفیه کلاسیک و متداول از قبیل انعقاد، لخته‌سازی و جذب سطحی نیز روش موثری نیست زیرا روش‌های کلاسیک پسماندهای جامدی را به وجود می‌آورند که خود باعث ایجاد آلودگی محیط‌زیست می‌شوند، لذا استفاده از فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOP) ضروری خواهد بود. در این فرایندها رادیکال‌های آزاد فعال مانند هیدروکسیل ($OH\cdot$) تولید می‌شود که به دلیل پتانسیل بالای اکسایش آن‌ها ($E_{OH\cdot} = ۲/۸۰ eV$) [۳] برای تجزیه آلاینده‌های آلی بسیار مناسب هستند. و این رادیکال‌ها توانایی کافی برای واکنش غیر انتخابی با مواد آلی برای تولید مشتقات هیدروژن‌زدایی شده یا هیدروکسیل‌دار شده تا معدنی شدن کامل آن‌ها به کربن دی‌اکسید، آب و یون‌های معدنی را دارند [۴].

یکی از زیر شاخه‌های روش اکسایش پیشرفته، فرایند UV/H_2O_2 است. در این فرایند تابش نور UV با طول موج ۲۵۴ نانومتر منجر به تجزیه آب اکسیژنه به رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. این رادیکال‌های فعال، آلاینده‌ها را اکسید و موجب تولید رادیکال‌های $R\cdot$ می‌شوند و این رادیکال‌ها نیز در مرحله بعد موجب تجزیه آلاینده می‌شوند [۵ تا ۷]. با وجود مزایای فراوان فرایند UV/H_2O_2 برخی محدودیت‌ها نیز وجود دارد. جذب مولی نور فرابنفش وسیله‌ی آب اکسیژنه در طول موج ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر کم است و نیاز به غلظت بالایی از آب اکسیژنه و مدت زمانی به نسبت طولانی با نور UV خواهد بود. در نتیجه به لامپ قوی‌تری با گستره وسیع‌تری از طول موج نیاز است. بنابراین، نیاز به مصرف بیشتر انرژی است. از طرف دیگر، این فرایند بیشتر تحت تأثیر عوامل حذف‌کننده رادیکال مانند

جدول ۱ مشخصات آلاینده مورد مطالعه

نوع آلاینده	فرمول مولکولی	جرم مولکولی	ساختار مولکولی	حلالیت در آب	چگالی
ارتو تولوئیدین	C ₇ H ₉ N	۱۰۷/۱۵		۱،۵ گرم به ازای هر لیتر آب	۱،۰۰۴ گرم بر سانتی متر مکعب

دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده

سامانه استفاده شده در فرایند UV/H₂O₂ از دو واکنشگاه متوالی هم اندازه به حجم یک لیتر تشکیل شده است. این دو واکنشگاه سری از نوع ناپیوسته چرخشی بوده و از دو لامپ جیوه‌ای فیلیپس ۱۵ وات از نوع (UV-C)، با طول موج ۲۵۴ نانومتر که به‌طور عمودی در مرکز واکنشگاه‌ها غوطه‌ور بودند به عنوان منبع نوری استفاده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، محلول در مخزن شماره ۲ به وسیله پمپ چرخشی با دبی ۱/۳ لیتر بر دقیقه به درون لوله یک مبدل حرارتی انتقال داده شده است و پس از تبادل حرارتی با ترموبت وثابت شدن دما در ۲۵ درجه سانتی‌گراد از پایین وارد نخستین واکنشگاه شده و خروجی این واکنشگاه نیز وارد دومین واکنشگاه شده است و پس از تابش و انجام واکنش محلول دوباره به طرف واکنش برگشت داده شده است. حجم محلول در چرخه در موقع بهینه‌سازی متغیرها برای فرایند UV/H₂O₂ برابر با ۲،۵ لیتر بوده که حدود ۲ لیتر آن به‌طور پیوسته در چرخش بوده است. همچنین در فرایند UV/US/H₂O₂ از یک منبع ایجاد امواج فراصوت با فرکانس ۳۵ کیلوهرتز و توان خروجی ۱۷۰ وات در مخزن خوراک استفاده شده است.

روش کار آزمایشگاهی

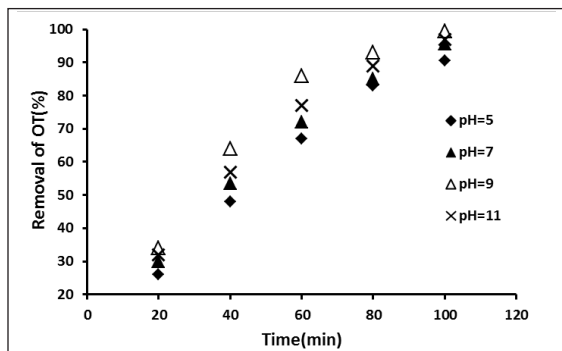
محلول در ظرف شماره دو ریخته شد (شکل ۱) و با پمپ به سیکل تزریق شد. پس از یکنواخت شدن محلول مقدار مشخص و از قبل تعیین شده آب اکسیژنه به سامانه

افزوده شد. پس از این که محلول به مدت ۵ دقیقه در حالت چرخش قرار گرفت، لامپ‌های UV روشن و واکنش آغاز شد. در فرایند UV/US/H₂O₂ از ابتدای واکنش امواج فراصوت در مخزن خوراک ایجاد شد. نمونه برداری بر اساس بازه زمانی پیشنهاد داده شده انجام و مقدار پیشرفت واکنش تخریب ارتوتولوئیدین با نورسنجی و دستگاه HPLC ردیابی شد. این دستگاه مجهز به یک طیف نور سنج و دارای یک ستون فاز معکوس پر شده از کربن ۱۸ به طول ۱۵۰ میلی‌متر و قطر ۴،۶ میلی‌متر بود. از روش ایزوکراتیک با مخلوطی از ۶۰ درصد استونیتریل و ۴۰ درصد آب بدون یون و با دبی یک میلی‌لیتر بر دقیقه استفاده شد. طول موج جذب نور فرابنفش در ۲۸۱ نانومتر و زمان بازداری برای ارتوتولوئیدین ۴،۷ دقیقه بود. برای مطالعه مقدار تخریب ارتوتولوئیدین در فرایندهای متفاوت در شرایط بهینه و در بازه‌های زمانی متفاوت نمونه برداری انجام و نمونه‌ها با دستگاه HPLC اندازه گرفته شد. نسبت سطح پیک‌های نمونه تصفیه شده و نمونه اولیه، مقدار تخریب آلاینده و تبدیل آن به ترکیبات سبک‌تر را نشان داد. کربن تمام آلی (TOC) با دستگاه Shimadzu مدل TOC-VCSN که مجهز به سامانه نمونه‌گیری اتوماتیک و کاتالیست بر پایه پلاتین، اندازه گرفته شد گاز حامل نیز هوای سنتزی با دبی ۱۵ لیتر بر دقیقه بود. پیش از تزریق نمونه‌ها به دستگاه، مقدار pH نمونه‌ها با استفاده از فسفریک اسید به حدود ۴ رسانده شد تا کربن‌های معدنی به صورت گاز کربن دی‌اکسید از محلول خارج شوند [۱۲]. در طول هر آزمایش به‌طور دقیق ۲،۵ لیتر از نمونه مورد استفاده قرار گرفته است. در طول واکنش هر ۲۰ دقیقه یک بار از محلول نمونه‌گیری شد. حذف اولیه آلاینده و TOC، با توجه به مقادیر اولیه آن‌ها براساس روابط ۱ و ۲ محاسبه شد.

$$(1) \quad (\%) \text{ مقدار حذف ارتوتولوئیدین} = \left(\frac{[OT]_0 - [OT]}{[OT]_0} \right) \times 100$$

$$(2) \quad (\%) \text{ مقدار حذف TOC} = \left(\frac{[TOC]_0 - [TOC]}{[TOC]_0} \right) \times 100$$

pH کاهشی بود زیرا ترکیبات حد واسطی تولید شدند که ویژگی اسیدی داشتند. بنابراین، pH قلیایی برابر با ۹ به عنوان بهینه انتخاب شده است.

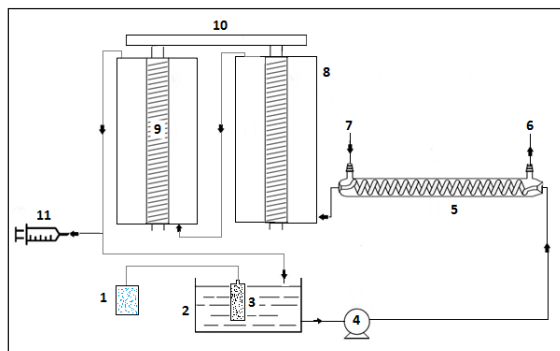


شکل ۲ اثر pH در فرایند UV/H_2O_2 در شرایط معین (غلظت آب اکسیژنه برابر با ۶۰ میلی مولار، غلظت اولیه ارتوتولوئیدین برابر با ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دبی پمپ ۱/۳ لیتر بر دقیقه)

اثر غلظت آب اکسیژنه در فرایند UV/H_2O_2

طول عمر رادیکال‌های هیدروکسیل خیلی پایین است و آن‌ها با شروع تشکیل شدن، واکنش می‌دهند. از این رو، همان‌طور که از نمودار شکل ۳ مشخص است، افزایش غلظت آب اکسیژنه از ۲۰ تا ۴۰ میلی مولار منجر به افزایش تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل شد و در نتیجه بازده حذف ارتوتولوئیدین افزایش یافت. مقادیر اضافی از آب اکسیژنه (بیشتر از ۴۰ میلی مولار) باعث شد که رادیکال‌های هیدروکسیل ایجاد شده با مولکول‌های اضافی آب اکسیژنه بر هم کنش دهند. بنابراین، بازده حذف آلاینده کاهش یابد. این نظریه توسط بسیاری از پژوهشگران تأیید شده است [۱۳]. مشخص شده است که مقدار بهینه‌ای از غلظت آب اکسیژنه وجود دارد که به ازای آن بالاترین مقدار تخریب برای آلاینده اتفاق می‌افتد. هرچند که با افزایش مقدار غلظت اولیه هیدروژن پراکسید تولید رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش و در نتیجه بازده تخریب آلاینده نیز افزایش یافته است، با وجود این افزایش مقادیر اضافی آب

در آن‌ها $[OT]_0$ و $[TOC]_0$ به ترتیب غلظت ارتوتولوئیدین و مقدار TOC در ابتدای واکنش و $[OT]$ و $[TOC]$ غلظت و مقدار این کمیت‌ها در زمان t است.

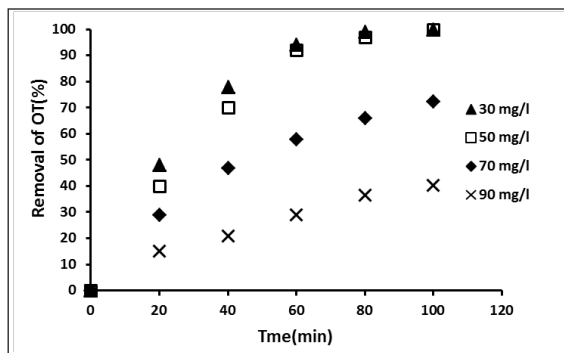


شکل ۱ طرحواره واکنشگاه مورد استفاده در مقیاس آزمایشگاهی
 ۱- مولد امواج فراصوت (Generator)، ۲- مخزن تغذیه خوراک، ۳- انتقال دهنده امواج به محلول (Transducer)، ۴- پمپ چرخشی، ۵- مبدل حرارتی، ۶- جریان آب خروجی از مبدل به سمت ترموستات، ۷- جریان آب ورودی از ترموستات به سمت مبدل، ۸- واکنشگاه نوری لوله‌ای، ۹- لامپ فرابنفش، ۱۰- منبع تهیه کننده برق، ۱۱- سامانه نمونه گیری

نتیجه‌ها و بحث

اثر pH روی بازده حذف ارتوتولوئیدین در فرایند UV/H_2O_2 برای بررسی اثر pH آزمایشاتی در pH ۵، ۷، ۹ و ۱۱ انجام شد. همان‌طور که از شکل ۲ مشخص است نتیجه‌ها نشان داده است که افزایش pH از ۵ تا ۹ می‌تواند بازده حذف ارتوتولوئیدین را افزایش دهد. بازده حذف ارتوتولوئیدین در pH خنثی و قلیایی بالاتر از محیط اسیدی بود زیرا در این شرایط با وجود آن که پتانسیل اکسایشی آب اکسیژنه در محیط خنثی و قلیایی کمتر از اسیدی است اما یون‌های هیدروکسید (OH^-) بیشتری در محیط قلیایی موجود هستند. از این رو، تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش یافته است. اما در pH های خیلی بالا (pH برابر با ۱۱) رادیکال‌های تولید شده افزایش یافته و به علت اثر خودخوری رادیکال‌ها، بازده حذف کاهش یافته است [۱۰]. در طول فرایند تصفیه،

این که صرف تولید رادیکال‌های هیدروکسیل از مولکول‌های آب اکسیژنه شود باعث برانگیختگی مولکول‌های آلاینده شده است. افزون بر این، نفوذپذیری نورتابشی UV با افزایش غلظت اولیه آلاینده در محلول کاهش یافته و بازده حذف آلاینده تقلیل یافته است زیرا نور کافت آب اکسیژنه و تولید رادیکال هیدروکسیل از آن به‌طور مستقیم وابسته به مقدار نور جذب شده با مولکول‌های آن است [۱۵ و ۱۶]، از این‌رو، با افزایش غلظت ارتوتولوییدین سرعت تخریب آلاینده در مدت زمان واکنش تخریب آلاینده (۱۰۰ دقیقه) کاهش یافته است. دلیل آن را می‌توان مربوط به این واقعیت دانست که تحت شرایط آزمایش با افزایش غلظت ارتوتولوییدین، نسبت مولکول‌های آب اکسیژنه یا رادیکال‌های هیدروکسیل به مولکول‌های آلاینده در محلول کاهش یافته که منجر به مصرف بیشتر آب اکسیژنه و کاهش مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل شده است [۱۷]. فرایندهای اکسایش پیشرفته با افزایش غلظت اولیه آلاینده ارتوتولوییدین ترکیبات حد واسط متفاوت تشکیل شده است که برای تخریب خود مولکول‌های اولیه ارتوتولوییدین در فرایند مزاحمت ایجاد می‌کنند. در طول فرایند تخریب ارتوتولوییدین رنگ محلول مورد تصفیه ابتدا بی‌رنگ بود اما پس از شروع واکنش محلول به تدریج قرمز رنگ شد و در نهایت مجدداً محلول بی‌رنگ شده است.

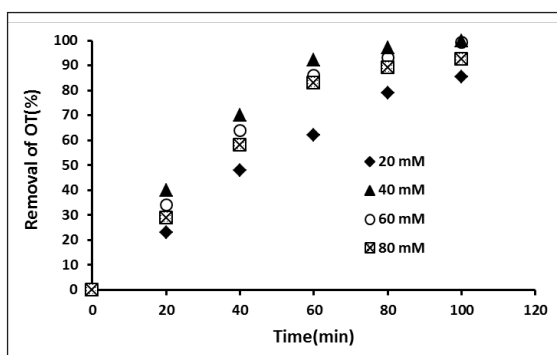


شکل ۴ اثر غلظت اولیه آلاینده در فرایند UV/H₂O₂ در شرایط معین (غلظت آب اکسیژنه برابر با ۴۰ میلی‌مول بر لیتر، pH برابر با ۹ و دبی پمپ ۱/۳ لیتر بر دقیقه)

اکسیژنه براساس معادله ۳ باعث می‌شود که مولکول‌های اضافی آب اکسیژنه با رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش داده و رادیکال‌های هیدروپروکسیل (HO₂•) که از فعالیت کمتری برخوردارند تولید شود.



افزون بر این، سرعت واکنش‌های بعدی نیز کاهش می‌یابد، این پدیده در مقالات به عنوان اثر خورده شدن رادیکال‌ها مطرح شده است [۱۴].



شکل ۳ اثر غلظت آب اکسیژنه روی فرایند UV/H₂O₂ در شرایط معین (pH برابر با ۹، غلظت اولیه ارتوتولوییدین برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و دبی پمپ ۱/۳ لیتر بر دقیقه)

اثر غلظت اولیه آلاینده در فرایند UV/H₂O₂

برای بررسی اثر غلظت اولیه آلاینده در فرایند UV/H₂O₂، آزمایشاتی با غلظت‌های متفاوتی از ارتوتولوییدین در ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ میلی‌گرم در لیتر انجام شده است. همان‌طور که از شکل ۴ مشخص است با افزایش غلظت اولیه ماده آلاینده از ۳۰ به ۹۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازده تخریب ماده آلاینده در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه از ۴۰ به ۱۰۰ درصد کاهش یافته است. غلظت بالای مولکول‌های آلاینده ارتوتولوییدین احتمال برخورد بین مولکول‌های آلاینده و رادیکال هیدروکسیل را افزایش داده و منجر به افزایش بازده تخریب آلاینده شده است، اما در غلظت‌های بالای آلاینده نور فرابنفش تابیده شده به محلول مورد تصفیه به جای

سرعت واکنش در فرایند UV/H_2O_2

همان طور که از نتیجه‌های آزمایش مشخص است تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر از تعداد مولکول‌های ارتوتولویدین بوده است از این رو، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل را می‌توان به تقریب ثابت در نظر گرفت. بنابراین، ثابت سرعت واکنش با فیت کردن داده‌های آزمایشی و استفاده از معادلات سرعت واکنش شبه درجه اول به دست آمده است [۱۸ و ۱۹]. بنابراین، در شرایط بهینه آزمایش انجام شد و در این فرایند ثابت سرعت فقط برای شرایط بهینه به دست آمده است. همان طور که از شکل ۵ مشخص است عبارت $\ln([OT]_0/[OT]_t)$ برحسب زمان واکنش رسم شد و پس از تجزیه رگرسیون خطی ثابت سرعت، واکنش شبه درجه اول $k = 4.42 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ و زمان نیمه عمر واکنش تخریب ارتوتولویدین ($t_{(1/2)} = 15.7 \text{ min}$) براساس رابطه ۴ به دست آمد.

$$\left[\ln \frac{[OT]_0}{[OT]_t} \right] = k_{app} t \quad (4)$$

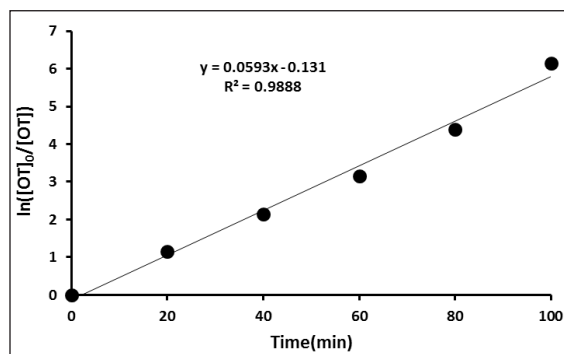
که در آن $[OT]_0$ و $[OT]_t$ به ترتیب غلظت ارتوتولویدین در زمان صفر و t بود و k_{app} نیز ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول و هم‌چنین t نیز زمان واکنش برحسب دقیقه بود.

اثر افزودن امواج فراصوت در فرایند $UV/US/H_2O_2$

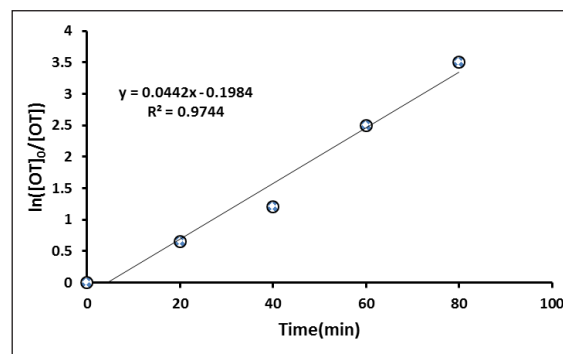
امواج فراصوت باعث ایجاد حباب، حفره‌سازی و هم‌چنین شکست مولکول‌های آب و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شوند. در ضمن دیگر اجزای فعالی هم چون رادیکال‌های هیدروپروکسیل نیز تولید می‌شوند (معادلات ۵ تا ۸) [۲۰ تا ۲۲].



همان طور که از شکل ۶ مشخص است افزایش امواج فراصوت باعث افزایش سرعت واکنش شده است به طوری که در فرایند ترکیبی سرعت واکنش حدود ۳۴٫۱ درصد افزایش پیدا کرده است. نمودار $\ln([OT]_0/[OT]_t)$ برای فرایند $UV/US/H_2O_2$ برحسب زمان واکنش در شرایط بهینه‌ای که پیش از این برای فرایند UV/H_2O_2 به دست آمده بود در شکل زیر نشان داده شده است. با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی و نمودار، ثابت سرعت واکنش و زمان نیمه عمر برای هر دو فرایند مورد مطالعه در این پروژه در جدول ۲ مشخص شده است.

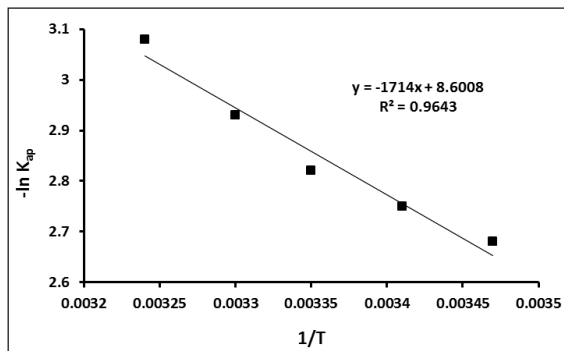


شکل ۶ نمودار $\ln([OT]_0/[OT]_t)$ بر حسب زمان واکنش برای فرایند $UV/US/H_2O_2$ (غلظت آب اکسیژنه برابر با ۴۰ میلی‌مول بر لیتر و pH برابر با ۹ و هم‌چنین غلظت اولیه ارتوتولویدین برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دبی پمپ ۱٫۳ لیتر بر دقیقه)



شکل ۵ نمودار $\ln([OT]_0/[OT]_t)$ بر حسب زمان واکنش در شرایط بهینه برای فرایند UV/H_2O_2 (غلظت آب اکسیژنه برابر با ۴۰ میلی‌مول بر لیتر و pH برابر با ۹ و هم‌چنین غلظت اولیه ارتوتولویدین برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دبی پمپ ۱٫۳ لیتر بر دقیقه)

بخار محلول افزایش یافته و منجر به کاویتاسیون و تولید راحت تر حباب و هم‌چنین دیرتر متلاشی شدن حباب‌ها می‌شود از این‌رو، با افزایش دما سرعت واکنش زیاد شده است [۲۳].



شکل ۷ نمودار اثر دما روی ثابت سرعت واکنش (افزوده شدن فرایند فراصوت به فرایند UV/H₂O₂ در شرایط بهینه شده در دماهای متفاوت از ۲۸۸ تا ۳۰۸ کلوین)

واکنشگاه‌های دارای جریان چرخشی

با توجه به این که در فرایند UV/H₂O₂ به تابش فرابنفش نیاز است، در این شرایط سامانه واکنشگاه آزمایشگاهی مورد استفاده را به صورت‌های متفاوت می‌توان نصب کرد. ممکن است واکنش در یک واکنشگاه ناپیوسته انجام شود و لامپ فرابنفش به صورت افقی در بالای واکنشگاه قرار گیرد و یا این که مانند مطالعه حاضر از واکنشگاه‌های با جریان چرخشی استفاده کرد. با توجه به شکل ۱ سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده از یک مخزن گیرنده مجهز به یک همزن که نقش یک واکنشگاه هم خورده داشت و هم‌چنین دو واکنشگاه نوری لوله‌ای متصل به هم به صورت سری که به عنوان واکنشگاه پلاگ بود تشکیل شده است. در این شرایط محلول حاوی آلایند در یک بار عبور از واکنشگاه و تابش نور به درصد تبدیل مشخص نمی‌رسد. بنابراین، باید خروجی واکنشگاه دوباره به ورودی برگشت داده شود. پساب سنتزی حاوی ارتوتولوئیدین ابتدا در یک مخزن با یک همزن مخلوط می‌شود و سپس از طریق یک

جدول ۲ ثابت سرعت واکنش و زمان نیمه عمر برای شرایط بهینه فرایندهای UV/H₂O₂ و UV/US/H₂O₂

نوع فرایند	ثابت سرعت ظاهری واکنش (min ⁻¹)	ضریب رگرسیون (R ²)	زمان نیمه عمر (min)
UV/H ₂ O ₂	۰٫۰۴۴۲	۰٫۹۸۹	۱۵٫۷
UV/US/H ₂ O ₂	۰٫۰۵۹۳	۰٫۹۸۸	۱۱٫۶

در ضمن برای پساب با حجم ۲٫۵ لیتر، با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، دبی حجمی ۱٫۳ لیتر بر دقیقه و در شرایط بهینه در فرایند UV/H₂O₂ حدود ۳۸ درصد و در فرایند UV/US/H₂O₂ (با همان شرایط بهینه در فرایند UV/H₂O₂ اما دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد)، حدود ۵۲٫۵ درصد از اکسیژن مورد نیاز شیمیایی پساب حاوی ارتوتولوئیدین پس از ۱۰۰ دقیقه حذف شده است.

اثر دما روی سرعت واکنش در فرایند UV/US/H₂O₂

با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی و نمودار شکل ۷ مشخص شده است که با افزایش دما از ۱۵ تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت واکنش افزایش یافته است. رابطه آرنیوس به صورت زیر تعریف می‌شود (رابطه ۹).

$$-lnk = -lnA + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (9)$$

که در آن k ثابت سرعت واکنش برحسب min⁻¹ و T نیز دمای مطلق برحسب کلوین است. با استفاده از نمودار انرژی فعال‌سازی واکنش در حدود ۱۴٫۲۵ کیلوژول بر مول به دست آمد (دلیل منفی بودن شیب ظاهری نمودار در شکل ۷ این است که محور افقی بر حسب کاهش دما یا افزایش نسبت ۱/T تنظیم شده است) و این کاهش در انرژی فعال‌سازی بیانگر آن است که در فرایند تخریب ارتوتولوئیدین با فرایند ترکیبی UV/US/H₂O₂، مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش مرحله نفوذ مولکول‌های ارتوتولوئیدین از توده سیال به نواحی موثر سیال که حباب و رادیکال هیدروکسیل به مقدار زیاد وجود دارد، است. در ضمن با افزایش دما فشار

کلی واکنش برای رسیدن به یک درصد تبدیل مشخص بود. اگر نمونه برداری در زمان‌های مشخص از خروجی واکنشگاه پلاگ گرفته شود در حالت کلی رابطه ۲۰ به دست می‌آید.

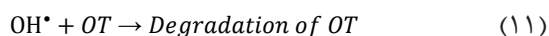
$$\ln\left(\frac{[OT]_0}{[OT]}\right) = K_{app} \times t \quad (20)$$

از رابطه ۱۹ مشخص است که هرچه که زمان اقامت برای واکنشگاه هم خورده کمتر و برای واکنشگاه لوله‌ای بیشتر باشد، مدت زمان لازم برای رسیدن به یک درصد تبدیل مشخص، کمتر خواهد بود. به عبارت دیگر هر چه حجم واکنشگاه هم خورده کمتر و حجم واکنشگاه لوله‌ای بیشتر باشد واکنش در زمان کمتری انجام می‌شود. زیرا در یک زمان مشخص تعداد مول‌های بیشتری از آلاینده در معرض پرتو فرابنفش قرار خواهد گرفت. در حالت کلی واکنشگاه چرخشی فوق را می‌توان یک واکنشگاه ناپیوسته در نظر گرفت و از روابط سینتیکی واکنشگاه‌های ناپیوسته استفاده کرد به طوری که پمپ سانتریفیوژ مورد استفاده در سامانه فوق به نوعی نقش یک همزن در سامانه ناپیوسته را دارد. روابط و توضیحات ذکر شده فوق برای فرایند UV/US/H₂O₂ برقرار است اما در فرایند تلفیقی UV/US/H₂O₂ با توجه به اینکه امواج فراصوت، حباب‌ها و در نتیجه رادیکال هیدروکسیل در مخزن خوراک (ظرف شماره ۲) ایجاد می‌شود، اثر نسبت حجمی محلول داخل واکنشگاه هم خورده و واکنشگاه پلاگ روی درصد تبدیل واکنشگر نسبت حالت قبلی (فرایند UV/H₂O₂) متفاوت است ولی مطالعه و بررسی آن در این مقاله نمی‌گنجد.

اثر حجم پساب در واکنشگاه

کل حجم پساب مورد مطالعه در این پژوهش دو و نیم لیتر بود. با توجه به اینکه سامانه آزمایشگاهی مورد مطالعه حجم آن ثابت بود و حدود دو لیتر از پساب مدام در داخل واکنشگاه‌های لوله‌ای در معرض تابش پرتو فرابنفش بود.

پمپ گریز از مرکز آزمایشگاهی وارد لوله‌های یک مبدل حرارتی شده و پس از کنترل دما با ترموستات، از پایین وارد نخستین واکنشگاه شد سیال خروجی از نخستین واکنشگاه از پایین وارد واکنشگاه دومی شده و خروجی این واکنشگاه لوله‌ای نیز به ظرف گیرنده اولیه که نقش واکنشگاه هم خورده داشت، برگشت داده شد. این چرخه تا انتهای فرایند تکرار شد. در فرایند UV/H₂O₂ رادیکال هیدروکسیل فقط در حضور پرتو فرابنفش تولید می‌شود و با توجه به اینکه طول عمر این رادیکال‌ها در حدود نانو ثانیه است از این رو، واکنش فقط در واکنشگاه‌های لوله‌ای اتفاق می‌افتد و در مخزن خوراک واکنشی روی نمی‌دهد. در یک زمان مشخص غلظت ارتوتولوییدین ورودی به ظرف هم خورده کمتر از غلظت خروجی است. بنابراین، این ظرف در شرایط ناپایا بوده است (رابطه‌های ۱۰ تا ۱۵).



$$\frac{-dC_{OT}}{dt} = k_{OT} C_{OT} C_{OH^*} \quad (12)$$

$$k_{ap} = k_{OT} C_{OH^*} \quad (13)$$

$$\frac{-dC_{OT}}{dt} = k_{ap} C_{OT} \quad (14)$$

$$\frac{dV}{V_0} = dt \quad (15)$$

رابطه موازنه برای ارتوتولوییدین حول مخزن خوراک به صورت زیر بود (رابطه‌های ۱۶ تا ۱۹) (تعداد مول‌های ورودی به مخزن منهای تعداد مول‌های خروجی برابر با تجمع مولی در مخزن خواهد بود):

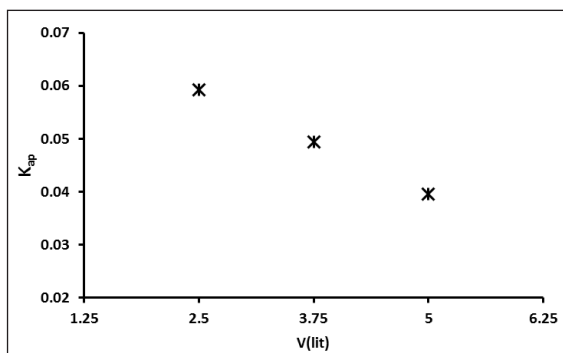
$$V_0 C_p - V_0 C_m = V_m \frac{dC_m}{dt} \quad (16)$$

$$C_p = C_m e^{-t_p k} \quad (17)$$

$$\frac{-dC_m}{dt} = \frac{1}{t_m} [1 - e^{-t_p k}] C_m \quad (18)$$

$$t = \frac{t_m}{[1 - e^{-t_p k}]} \ln \frac{1}{1 - X_{OT}} \quad (19)$$

در رابطه‌های یاد شده C_p و C_m به ترتیب غلظت ارتوتولوییدین در خروجی از مخزن خوراک و واکنشگاه پلاگ بود. هم‌چنین V_0 دبی حجمی پمپ، t_m و t_p زمان اقامت در واکنشگاه پلاگ و مخزن هم خورده، t زمان

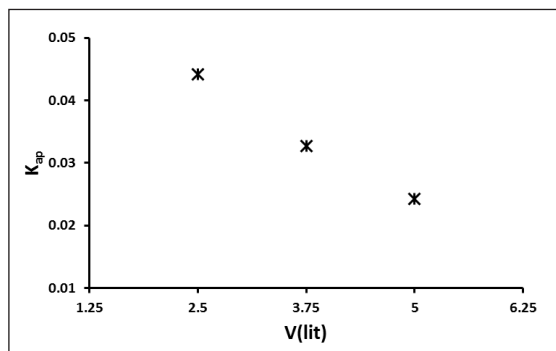


شکل ۹ اثر حجم پساب روی ثابت سرعت واکنش در فرایند UV/US/H₂O₂ (غلظت آب اکسیژنه برابر با ۴۰ میلی‌مول بر لیتر، pH برابر با ۹، غلظت اولیه ارتوتولوییدین برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و دبی پمپ ۱/۳ لیتر بر دقیقه)

اثر دبی حجمی پساب چرخشی در واکنشگاه

چون سامانه مورد مطالعه پیوسته است برای فرایند UV/H₂O₂ هرچه زمان اقامت مولکول‌های آلاینده در واکنشگاه لوله‌ای بیشتر و زمان اقامت آن‌ها در مخزن خوراک کم‌تر باشد سرعت واکنش بیشتر است و این مفهوم با رابطه ۱۸ نیز تأیید شده است. با افزایش دبی پمپ چرخشی مدت زمان اقامت مرحله‌ای واکنش گر‌ها در واکنشگاه‌های لوله‌ای و مخزن هم خورده کم شده است ولی مدت زمان اقامت در کل زمان واکنش برای واکنشگاه‌های لوله‌ای و مخزن هم خورده یکسان بوده است، زیرا حجم واکنشگاه یکسان و ثابت بوده و حجم سیال موجود در سامانه در هربار آزمایش ثابت بود. با افزایش دبی پمپ سرعت واکنش تا حدودی افزایش یافت. همان‌گونه که از شکل ۱۰ و ۱۱ مشخص است، در سامانه UV/US/H₂O₂ با افزایش دبی پمپ از ۰/۶۵ به ۲/۶ لیتر بر دقیقه ثابت سرعت واکنش از ۰/۵۴ به ۰/۶۵۵ min⁻¹ و هم‌چنین برای فرایند UV/H₂O₂ ثابت سرعت واکنش از ۰/۴۱۶ به ۰/۴۶۴ min⁻¹ افزایش یافته است. به نظر می‌رسد اثر دبی حجمی پساب چرخشی در واکنشگاه روی بازده حذف آلاینده، به نوع آلاینده نیز بستگی دارد، با توجه به این که تخریب ارتوتولوییدین اولیه

با افزایش حجم پساب چرخشی در داخل واکنشگاه ضمن ثابت نگه داشتن دبی پمپ چرخشی و غلظت آلاینده در واکنشگاه، مدت زمان لازم برای رسیدن به یک در صد تبدیل مشخص در واکنشگاه افزایش یافت به عبارتی سرعت واکنش کاهش یافت زیرا تعداد مول‌های آلاینده افزایش یافته و نسبت آلاینده به رادیکال هیدروکسیل تولیدی افزایش پیدا کرده است. همان‌طور که از شکل‌های ۸ و ۹ مشخص است با دو برابر کردن حجم پساب در کل سامانه یعنی حالتی که ۵ لیتر پساب در سامانه بوده و دو لیتر آن در داخل واکنشگاه‌های لوله‌ای باشد در این صورت در فرایند UV/H₂O₂، ثابت سرعت واکنش از ۰/۴۴۲ به ۰/۲۶۰ min⁻¹ و در فرایند UV/US/H₂O₂ ثابت سرعت از ۰/۵۹۳ به ۰/۳۹۵ min⁻¹ کاهش یافته است. همان‌طور که مشخص است، افزایش حجم محلول اثر کاهندگی بیشتری روی سرعت واکنش در فرایند UV/H₂O₂ نسبت به فرایند UV/US/H₂O₂ دارد. زیرا حجم واکنشگاه پلاگ ثابت است و با افزایش حجم پساب چرخشی، حجم سیال موجود در واکنشگاه هم خورده افزایش می‌یابد و با توجه به این که امواج فراصوت در واکنشگاه هم خورده ایجاد می‌شود، اثر افزایش حجم پساب چرخشی روی کاهش سرعت واکنش در فرایند UV/H₂O₂ بیشتر از فرایند UV/US/H₂O₂ بوده است.



شکل ۸ اثر حجم پساب روی ثابت سرعت واکنش برای فرایند UV/H₂O₂ در شرایط معین (غلظت آب اکسیژنه برابر با ۴۰ میلی‌مول بر لیتر، pH برابر با ۹ و هم‌چنین غلظت اولیه ارتوتولوییدین برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و دبی پمپ ۱/۳ لیتر بر دقیقه)

نتیجه گیری

نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان داد که در شرایط بهینه و انتخاب مقادیر متغیرها به‌طور مناسب، ارتوتولوویدین در فرایند UV/H_2O_2 در غلظت اولیه پایین‌تر و زمان واکنش بیشتری نسبت به فرایندهای مورد مطالعه قبلی (اوزن‌دار کردن، UV/O_3 ، UV/O_3 ، O_3/H_2O_2 و $UV/O_3/H_2O_2$) به‌طور کامل تخریب شد. شرایط بهینه برای بیشترین مقدار حذف ارتوتولوویدین در pH برابر با ۹، غلظت اولیه ارتوتولوویدین ۵۰ میلی‌گرم برلیتر و غلظت اولیه آب اکسیژنه برابر با ۴۰ میلی‌مول برلیتر به دست آمد.

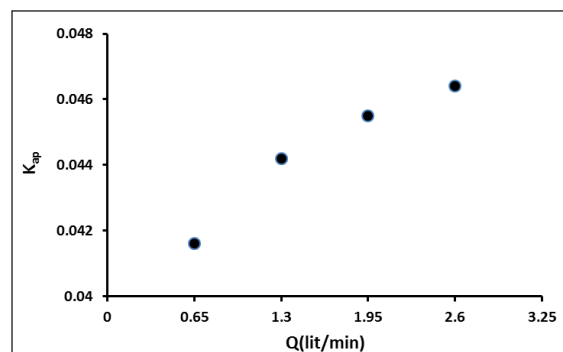
در فرایند $UV/US/H_2O_2$ با به کارگیری امواج فراصوت در فرایند UV/H_2O_2 در شرایط بهینه‌ای که برای آن به دست آمده بود، به دلیل تولید عوامل اکسنده بیشتر بازده حذف ارتوتولوویدین حدود ۳۴٪ درصد افزایش یافت و ثابت سرعت واکنش از 0.10442 به 0.10593 min^{-1} رسید. در هر دو فرایند واکنش شبه درجه اول بود و ثابت سرعت ظاهری واکنش با افزایش دما افزایش یافت.

در هر دو فرایند $UV/US/H_2O_2$ و UV/H_2O_2 ضمن ثابت بودن غلظت آلاینده با افزایش حجم پساب سرعت واکنش کاهش یافت و همچنین با افزایش دبی حجمی پساب چرخشی در واکنشگاه سرعت حذف آلاینده تا حدودی افزایش پیدا کرد. برای پساب با حجم ۲/۵ لیتر، با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، دبی حجمی ۱/۳ لیتر بر دقیقه و در شرایط بهینه در فرایند UV/H_2O_2 حدود ۳۸ درصد و در فرایند $UV/US/H_2O_2$ (با همان شرایط بهینه در فرایند UV/H_2O_2 اما دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد)، حدود ۵۲/۵ درصد از کل کربن آلی پساب حاوی ارتوتولوویدین در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه از واکنش حذف شده است.

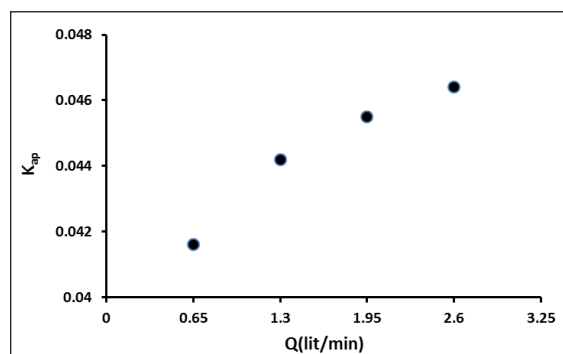
سپاسگزاری

از شرکت ملی صنایع پتروشیمی به خاطر راهنمایی‌های لازم تقدیر و تشکر می‌شود.

راحت‌تر از ترکیبات حد واسط تولید شده است از این‌رو، با افزایش دبی حجمی و کاهش زمان اقامت، رادیکال‌های هیدروکسیل و دیگر اجزای فعال تولید شده ناشی از فرایند بیشتر صرف واکنش با آلاینده مادر می‌شوند تا حد واسط‌ها، از این‌رو، درصد حذف آلاینده افزایش یافته است و این نظریه با داده‌های آزمایشگاهی کار حاضر مطابقت داشته است. اثر رژیم جریان روی درصد معدنی‌سازی آلاینده نیاز به مطالعات بیشتر دارد که در این پژوهش نمی‌گنجد.



شکل ۱۰ اثر دبی حجمی پساب روی ثابت سرعت واکنش برای فرایند UV/H_2O_2 در شرایط معین (غلظت آب اکسیژنه برابر با ۴۰ میلی‌مول بر لیتر، pH برابر با ۹، غلظت اولیه ارتوتولوویدین برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و دبی پمپ ۱/۳ لیتر بر دقیقه)



شکل ۱۱ اثر دبی حجمی پساب روی ثابت سرعت واکنش در $UV/US/H_2O_2$ در شرایط معین (غلظت آب اکسیژنه برابر با ۴۰ میلی‌مول بر لیتر، pH برابر با ۹، غلظت اولیه ارتوتولوویدین برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و دبی پمپ ۱/۳ لیتر بر دقیقه)

- [1] Ferlay, J.; Parkin, D.M.; Steliarova-foucher, E. *Eur. J. Cancer*, 46,765–781, 2010.
- [2] Richter, E.; Garber, K.; Harreus, U.A.; Matthias, C.; Kleinsasser, N. *Toxicol. Lett.* 229,157–164, 2007.
- [3] Rajeshvwar, K.; J. *Appl. Electrochem.*, 25,1067–1082,1995.
- [4] Sires, I.; Garrido, J.A.; Rodriguez, R.M.; Brillias, E.; Oturan N. M.A; *Appl. Catal.*, B, 72, 382–394, 2007.
- [5] Aleboyeh, A.; Aleboyeh, H.; Moussa, Y. *Environ. Chem. Lett.*, 1, 161–164, 2003.
- [6] Daneshvar, N.; Behnajady, M.A.; Zorriyeh Asghar, Y. *J. Hazard. Mater.*, 139, 275–279, 2005.
- [7] Daneshvar, N.; Rabbani, M.; Modirshahla, N.; Behnajady, M.A. *J. Hazard. Mater.* 118, 155–160, 2005.
- [8] Shemer, H.; Linden, K.G. *J. Photochem. Photobiol.*, A, 187, 186–95, 2007.
- [9] Amar L. Patil.; Pankaj N. Patil, Parag R. Gogate, *Ultrason. Sonochem.*, 21, 1778–1786, 2014.
- [10] Shokri, A.; Mahanpoor, K.; Soodbar, D. *Des. Water. Treat.*, 57, 16473–16482, 2016.
- [11] Shokri, A.; Mahanpoor, K., *J. Chem. Health Risks*, 6(3), 213-223, 2016.
- [12] Shokri, A., *Russ. J. Appl. Chem.*, 88, 2038–2043, 2015.
- [13] N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M.A.Behnajady, *Chemosphere* 56(2004) 895.
- [14] M.F. Kabir, E. Vaisman, C.H. Langford, A. Kantzas, *Chem. Eng. J.*, 118 (2006) 207.
- [15] M.B. Kasir, H. Aleboyeh, A. Aleboyeh, *Appl. Catal. B*, 84(2008) 9.
- [16] D. Salari, A. Niaei, A.R. Khataee, M. Zarei, *J. Electroanal. Chem.*, 629(2009) 117.
- [17] A. Ghauch, AM.Tuqan, N. Kibbi, S.Geryes, *Chem. Eng. J.*, 213(2012) 259.
- [18] Ghauch, A.; Tuqan, AM.; Kibbi, N.; Geryes, S. *Chem. Eng. J.*, 213, 259–271, 2012.
- [19] Kaneco, S.; Li, N.; Itoh, K., Katsumata, H., Suzuki, T.; Ohta, K. *Chem. Eng. J.*, 148, 50–56, 2009.
- [20] Mahamuni, N.N.; Adewuyi, Y.G., *Ultrason. Sonochem.*, 17, 990–1003, 2010 .
- [21] Gogate, P.R. *Ultrason. Sonochem.*, 15, 1–15, 2008.
- [22] Chowdhury, P.; Viraraghavan, T. *Sci. Total Environ.*, 407, 2474–2492, 2009 .
- [23] Mason T.J. *Sonochemistry*, First Edition, Oxford Science Publications, New York, USA, 1999.

Removal of ortho-toluidine from aqueous solution by UV/H₂O₂ and UV/US/H₂O₂ processes in batch recirculated reactors and investigation of operational variables

A. Shokri*

PhD in Applied Chemistry, Young Researchers and Elite Club, Arak Branch, Islamic Azad university, Arak, Iran

Abstract: One of the main carcinogenic pollutants occurring in in the wastewater of some chemical industries is ortho toluidine (OT). In this project the removal of OT was investigated by UV/H₂O₂ and UV/US/H₂O₂ processes in batch recirculated reactors. The effect of three main factors including initial concentration of OT, H₂O₂, and pH was investigated as an influencing variables on UV/H₂O₂ process at 25 °C and the optimum conditions were obtained as 40 mM of hydrogen peroxide, 50 mg/l of OT, and pH at 9. The rate constant of the reaction was increased by addition of ultrasonic waves to UV/H₂O₂ process. The UV/US/H₂O₂ process was investigated at 25, 30, and 35 °C and the maximum efficiency was found at 35 °C. Through kinetic studies, the pseudo first order rate constants were obtained as 0.0442 min⁻¹ (at optimum conditions) and 0.0593 min⁻¹ in UV/H₂O₂ and UV/US/H₂O₂ processes, respectively. The removal of total organic carbon (TOC) was obtained as 38 and 52.5% in UV/H₂O₂ and UV/US/H₂O₂ processes. Also, the effect of volume and volumetric flowrate of the circulated wastewater and kinetic reactions were explored so that the efficiency of the processes was reduced by increasing in the volume of the wastewater and it was decreased by increasing in the volumetric flowrate of circulated waste water.

Keywords: Ortho-toluidine (OT), UV/US/H₂O₂ process, Batch recirculated reactor, Total organic carbon (TOC), UV/H₂O₂ process.