دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال ششم، شماره‌ی ۲۱
زمستان ۱۳۹۳، صفحات ۱۵-۹

هم افزایی کوپل سونولیز و ازون در تخریب و معدنی‌سازی تری-کلروفنل

آرش زودفکر*
گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

سالار همتی
مرکز تحقیقات دانشکده داروسازی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

چکیده

هدف از این تحقیق حذف یا تخریب تری کلرو فنل (TCP) است که در ابعاد آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌ها در شرایط مختلف شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت و تاثیر pH بر روی تخریب در شرایط قلیایی بیش‌تر از حالت خنثی و اسیدی در هر سه مورد سونولیز و ازوناسیون و یا تلفیقی از این دو تا بود. نتایج آزمایشگاهی در pH های مختلف جهت حالت تلفیقی ازون و سونولیز و یا به تنهایی ارائه می‌گردد. روش سونولیز به تنهایی تاثیر چندان زیادی در تخریب آلاینده نداشت. راندمان تخریب ٪۹۹ در محیط قلیایی در کوپل ازوناسیون و سونولیز به‌دست آمد. راندمان تخریب در مورد سونولیز تنها حدود ده درصد با مقایسه با حالت کوپل با ازون درهمین شرایط شیمیایی بود. مطالعات سینتیکی نشان می‌دهد که واکنش انهدام از نوع شبه مرتبه اول نسبت به TCP است. ثابت‌های سرعت درجه اول و دوم بر اساس مطالعات طیف سنجی مورد محاسبه قرار گرفته است.

کلیدواژه: تری کلرو فنل(TCP) ، ازون، سونولیز، تخریب

* Email: Arashzoudfekr@gmail.com

مقدمه

تری‌کلروفنول در صنایع‌شیمیایی، داروسازی، پتروشیمی، رنگ‌رزی و هم‌چنین به‌عنوان آفت‌کش و ضدمیکروب در صنعت کشاورزی یافت می‌شود. مقادیر جزئی از آن‌ها حتی در غلظت‌های خیلی کم در جریان فاضلاب، مقادیر بالایی از سمیت را ایجاد می‌کنند و منجر به عوارض خطرناکی هم‌چون تومور می‌شوند. هم‌چنین وجود این ترکیبات در آب رایحه نامناسبی به آب می بخشد. تصفیه موثر پساب‌ها جهت حذف آلودگی‌ها و استفاده مجدد از آب بازیافت و در کشاورزی مانع نفوذ آلودگی‌ها به محیط‌زیست شده که شرط اصلی رفع آلودگی حفظ بهداشت و سلامتی و صرفه‌جویی در استفاده از منابع آب و هم‌چنین توسعه فضای سبز می باشد.

ترکیبات آروماتیکی از جمله آلاینده‌های محیط-زیست هستند که در پساب‌های بسیاری از فرآیندهای صنعتی یافت می‌شوند و از این رو حذف آن‌ها از بزرگ‌ترین دغدغه‌های زیست‌محیطی[1] می باشد. یکی از موثرترین روش‌های تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات آروماتیکی، روش ازوناسیون می‌باشد. ازون یک ترکیب اکسیدکننده قوی بوده و به دو طریق، در فرآیند ازوناسیون وارد واکنش می شود.

واکنش مستقیم ازون مولکولی و واکنش غیرمستقیم از طریق رادیکال‌های حاصل از تجزیه ازون. طبیعت الکتروفیلی قوی ازون آن قادر می‌سازد که با انواع گوناگون مواد آلی و گروه‌های معدنی استخلاف شده واکنش دهد. اکثر واکنش‌های ازون براساس اکسیداسیون پیوندهای دوگانه کربن-کربن که به‌عنوان نوکلئوفیل عمل می‌کنند یا گروه‌هایی که دارای الکترون‌های اضافی هستند، می‌باشد. خاصیت دو قطبی مولکول ازون موجب واکنش آن با پیوندهای غیراشباع شده و منجر به شکافت پیوند می‌شود[۸]،[۹]. از این رو ازوناسیون بسیاری از ترکیبات آروماتیکی از جمله کتکول و مشتقات آن در محلول آبی به‌طور وسیعی مورد توجه قرار گرفته است. کتکول‌ها دسته‌ای از سموم آلوده‌کننده محیط زیست می باشند که در پساب‌های صنعتی یافت می‌شوند. TCP در تولید علف کش‌ها و حشره‌کش‌ها و مواد دارویی تولید می‌شوند، بسیارسمی بوده و لذا نیازمند حذف از محیط می‌باشد. تاکنون تحقیقات زیادی برای حذف این ترکیب انجام نگرفته است و به نظر می‌رسد در جریان خروجی از کارخانه‌ها وارد منابع آبی می‌شود. لذا با توجه به ایجاد بیماری‌هایی مختلف داخلی برای انسان بوده و هم‌چنین تاثیر زیان بخشی بر روی حیات طبیعت دارد، لذا باعث تغییر در رشد گیاهان و یا نابودی کلی آن‌ها می شود که برای سلامتی انسان مضر می باشند.

به طور عام در تلفیق ازون با سونولیز، ثابت سرعت با افزایش قدرت ازون‌دهی افزایش می یابد[۵] ،[۶]. و تلاطم تولید شده توسط امواج فراصوت موجب حذف محدودیت‌های انتقال جرم مربوط به فرآیند ازون می-شود و به‌خاطر تولید دو رادیکال آزاد به ازای هر مولکول ازون، حتی ترکیباتی که به سرعت با ازون واکنش می‌دهند در حضور امواج التراسونیک، سرعت تخریب بیش‌تری دارند[۱]، [۲] ،[۳].

وجود ترکیبات آروماتیک، از جمله تری‌کلرو فنل که یک ترکیب سمی می‌باشد در پساب کارخانجات، پالایشگاه‌ها و صنایع دیگر شیمیایی یافت می‌شود. از روش‌های موثر در تخریب ترکیبات آروماتیک و فنولی، بهره بردن از تکنیک‌های فوتوکاتالیستی است[۴] [۷]. روش‌های AOPs[2] نقش مهمی در از بین بردن و حذف ترکیبات آروماتیک و فنولی دارد[۱۰].کوپل کردن سونولیز و فرآیند ازون علاوه بر افزایش توان اکسایشی، باعث کاهش زمان واکنش و در نتیجه افزایش درصد تخریب ترکیبات سمی و آروماتیک

[1] Environmental

[2] Advanced oxidation Processes
(روش‌های اکسیداسیون پیش‌رفته)

موجود در پساب می‌شود[۱۱]. با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق می‌توان برای ترشیوبوتیل کتکول در پساب صنایع مهمی هم‌چون نفت و پتروشیمی در جهت تصفیه بهینه، آسان و کم هزینه سود جست. هم‌چنین با توجه به این‌که آب شهری نیز از این آلودگی در امان نیست می‌توان به صورت کاربردی و عملی برای بهبود تصفیه آب شهری و کاهش خطرات ناشی از آلاینده مذکور اقدام کرد. علاوه بر موارد یاد شده روش به‌کار رفته در این تحقیق را می‌توان در صنایع مختلف از قبیل داروسازی، صنایع آفت کش‌ها، صنایع رنگ و نقاشی و در صنایع تولید مواد شیمیایی آلی و ...جهت تصفیه بهینه پساب پیاده کرد.

در این پژوهش سعی می‌گردد تا در مرحله اول اثر روش‌های US/O_3 در محیط آبی تخریب و مورد بررسی قرار گیرد تا مؤثرترین روش در حذف آلاینده تعیین گردد. در نهایت با کوپل US/O_3 روش‌های مذکور و مقایسه نتایج بهینه، می‌توان سریع‌ترین فرآیند تخریب را مشخص نمود.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده

۱) تری کلرو فنل ازشرکت مرک آلمان
۲) اسیدکلریدریک از شرکت مرک آلمان
۳) سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان
۴) آب مقطر دوبار تقطیرشده

دستگاه های مورد استفاده

۱) دستگاه ازوناتور از شرکت دونالی کشور ایران
۲) دستگاه اکسیژن سازمدل ۶۰۰Oxy ازکارخانه BitmosGmbh ساخت کشورآلمان
۳) دستگاه التراسونیک مدل UP 400S ازشرکت HIELSCHER ساخت کشور آلمان
۴) اسپکتروفتومتر مدل DR ۵۰۰۰-۱۵ V از شرکت HACH ساخت کشور آمریکا برای اندازه‌گیری طیف جذبی نمونه‌ها.
۵) هم‌زن مغناطیسی مدل ZMS ۷۴ از شرکت HACH ساخت کشور آمریکا
۶) pH متر مول WTW-۳۱۱۰ ساخت کشور آلمان

روش‌های آزمایش

از TCP در غلظت‌های یکسان و نیز در غلظت‌های یکسان محلول مادر نمونه‌هایی در آب مقطر تهیه و طیف آن‌ها اندازه گیری شد. مشاهده گردید آزمایش نمودار جذب‌های یکسانی را ارائه می‌دهند و اطمینان حاصل شد که نمونه‌ها تا حد نهایت با دقت بالائی تهییه شده باشند.

برای بررسی تخریب تری کلرو فنل از فرآیندهای ازوناسیون و سونولیز و هم‌چنین کوپل این دو فرآیند استفاده شد. جهت انجام روش‌های AOPs به صورت زیر عمل گردید و نتایج با یکدیگر مقایسه شد. برای انجام آزمایش ۲۵۰ میلی لیتر از محلول تری‌کلروفنل با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شده و به همراه حمام یخ (برای جلوگیری از افزایش شدید دما در دقایق آغازین آزمایش) در دستگاه التراسونیک قرار داده شد. دامنه ارتعاش دستگاه ۱۰۰ میکرومتر انتخاب شد. آزمایش ۶۰ دقیقه ادامه یافته و در هر ۵ دقیقه نمونه برداری انجام شد. در ادامه جذب نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis اندازه‌گیری شده و از روی میزان جذب، درصد تخریب در زمان‌های مختلف محاسبه شد. هم‌چنین ۲۵۰ میلی لیتر از محلول تری-کلروفنل با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شده و بشر حاوی محلول در دستگاه ازوناتور قرار داده شد. ازون تزریقی به محلول روی ۵ لیتر در دقیقه تنظیم شد. در آزمایش سوم ۲۵۰ میلی لیتر از محلول تری کلرو فنل با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر جهت فرآیند کوپل شده در سیستم تلفیقی دستگاه ازوناتور و الترا سونیک قرار داده شده است.

جهت بررسی تخریب تری‌کلرو فنل طی فرآیند-های ازوناسیون، سونولیز و کوپل ازوناسیون و سونولیز

در pH اسیدی ۲۵۰ میلی لیتر از محلول تری کلروفنل با غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه شده و سپس با افزودن اسید کلریدریک ۰/۱ مولار، pH محلول را به ۴/۵ رسانده شد و بشر حاوی محلول به همراه حمام یخ (برای جلوگیری از افزایش شدید دما در دقایق آغازین آزمایش) در دستگاه التراسونیک قرار داده شد. هم‌چنین ۲۵۰ میلی لیتر از محلول تری‌کلروفنل با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شده و سپس با افزودن اسید کلریدریک ۰/۱ مولار، pH محلول را به ۴/۵ رسانده شد و بشر حاوی محلول در دستگاه ازوناتور قرار داده شد.

جهت بررسی درصد تخریب تری‌کلرو فنل طی فرآیندهای ازوناسیون، سونولیز و کوپل ازوناسیون و سونولیز در pH بازی ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول تری-کلروفنل با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. با افزودن محلول ۰/۱ مولار NaCl، pH محلول را به ۱۰/۱ رسانده شد و بشر حاوی محلول به همراه حمام یخ (برای جلوگیری از افزایش شدید دما در دقایق آغازین آزمایش) در دستگاه التراسونیک قرار داده شد. هم‌چنین ۲۵۰ میلی لیتر از محلول تری‌کلرو فنل با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه و با افزودن محلول ۰/۱ مولار NaCl ، pH آن را به ۱۰/۱ رساندیم . محلول در دستگاه ازوناتور قرار داده شد.

یافته‌ها

تعریف پارامترها و نتایج آن‌ها

بررسی حذف و تخریب آروماتیک سمی و پایدار تری‌کلروفنل از دستگاه ازون ژنراتور با اکسیژن ساز و التراسونیک استفاده شد. در این راستا پارامترهای مختلفی هم‌چون PH، غلظت آغازین تری کلرو فنل و قدرت امواج فراصوت مورد مطالعه قرارگرفت.

۱-بررسی اثرغلظت اولیه آلاینده برمیزان تخریب آن

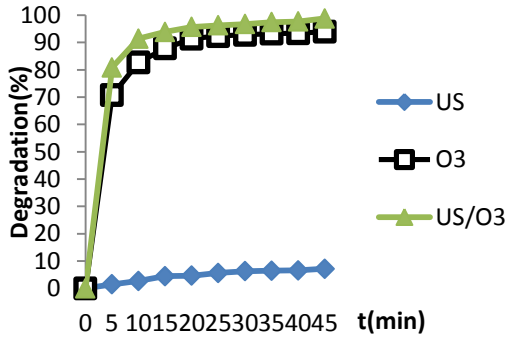
۲-بررسی فرآیندO_3

۳-بررسی فرآیندUS

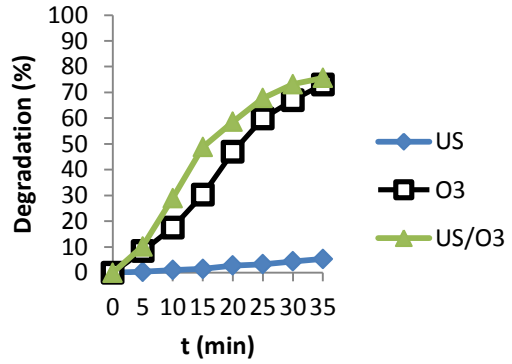
۴-بررسی فرآیندتلفیقیO_3/US

۵-بررسی اثرPH درتخریب آلاینده

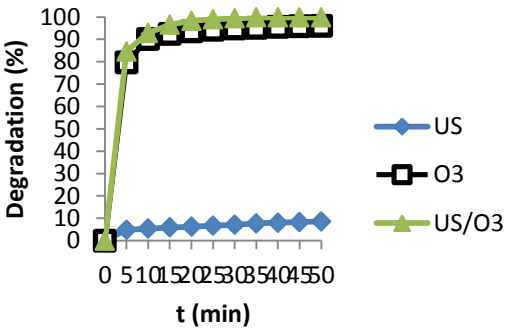
در نمودار (۱) ازوناسیون، سونولیز، ازوناسیون-سونولیز TCP در محیط خنثی ارائه شده است. از طریق این نمودار یا نمودارهای مشابه در این قسمت تخریب تری کلرو فنل تحت این سه نوع فرآیند مقایسه و بحث می‌گردد. نتایج آزمایشات سه فرآیند ازوناسیون، سونولیز و کوپل این دو فرآیند بار دیگر در pH اسیدی (pH= ۴/۵) انجام شد. در نمودار (۲) این سه فرآیند در محیط اسیدی مقایسه شده اند. آزمایشات سه فرآیند ازوناسیون، سونولیز و کوپل این دو فرآیند بار دیگر در pH بازی (pH= ۱۰/۱) انجام شد. در نمودار (۳) این سه فرآیند در محیط بازی مقایسه شده اند.



نمودار ۱ : مقای سه منحنی تغییرات تخریبTPC برحسب زمان درpH خنثی



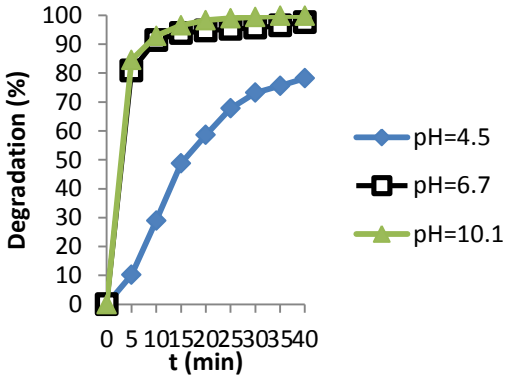
نمودار ۲: مقایسه منحنی تغییرات تخریب TPCبرحسب زمان درpH اسید



نمودار ۳: مقایسه منحنی تغییرات تخریب TPCبرحسب زمان در pH بازی

بررسی تاثیر pH در تخریب تری‌کلرو فنل طی کوپل دو فرآیند ازوناسیون و سونولیز

با توجه به وابستگی شدید سرعت واکنش و pH به هم که در نتیجه واکنش‌پذیری متفاوت فرم های آنیونی و مولکولی ترکیب نسبت به اکسیدکننده می‌باشد، تصمیم به تغییر pH محلول و بررسی آن گرفته شد. با توجه به سرعت بالای واکنش ازون و سونولیز با شکل آنیونی پیش بینی می شد که بیش‌ترین میزان تخریب در pH های بالا حاصل شد.



نمودار ۴ :مقایسه منحنی تغییرات تخریبTCP برحسب زمان در pH های مختلف

بررسی نشان می‌دهد که کم‌ترین میزان تخریب تری‌کلروفنل در محیط اسیدی صورت گرفته است. در حالی‌که در pH های خنثی و بازی میزان تخریب چندان تفاوتی نکرده است ولی با این حال با افزایش pH میزان تخریب افزایش می یابد.

بررسی سینیتیک تخریب تری‌کلرو فنل با کوپل دو فرآیند ازوناسیون و سونولیز

سینیتیک واکنش شبه مرتبه اول نسبت به تری-کلروفنول است. سینیتیک نسبت به هر دو واکنش‌گر از درجه دوم می‌باشد. جهت تثبیت این بیان به صورت زیر عمل می‌کنیم.

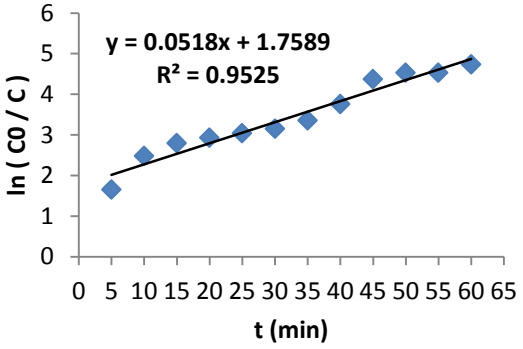
الف) فرض می‌کنیم سرعت واکنش از سینیتیک شبه مرتبه اول پیروی می‌کند.

$-r_A = k_1 [TCP]$

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t$$

k_1: ثابت سرعت شبه مرتبه اول واکنش می باشد.

برای محاسبه ثابت سرعت واکنش و به‌دست آوردن مقدار R^2، نمودار $\ln \frac{[TCP]_0}{[TCP]}$ بر حسب t رسم شد. نمودار ۵ تصویر تغییرات این کسر لگاریتمی بر حسب زمان را نشان می‌دهد.



نمودار ۵: تعیین معادله سرعت شبه درجه اول در تخریب تری کلرو فنل

مطابق نمودار فوق:

$k_1 = ۰/ ۰۵۱۸ \ min^{-1}$

$R^2 = ۰/ ۹۵۲۵$

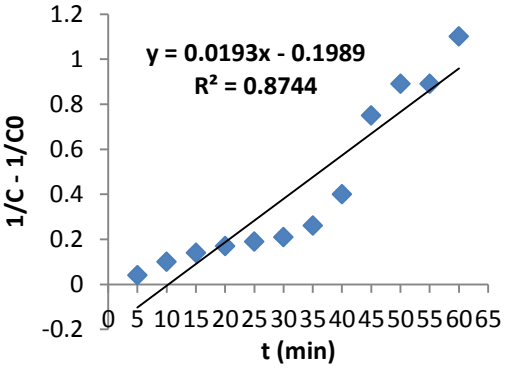
ب) فرض می‌کنیم سرعت واکنش از سینیتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

$-r_A = k_2 [TCP]$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_2 t$$

k_2: ثابت سرعت شبه مرتبه دوم واکنش می باشد.

برای محاسبه ثابت سرعت واکنش و به‌دست آوردن مقدار R^2، نمودار $\frac{1}{[TCP]} - \frac{1}{[TCP]_0}$ بر حسب t رسم شد.



نمودار ۶ :تعیین معادله سرعت شبه درجه دوم در تخریب تری-کلروفنل

از روی نمودار فوق مقدار R^2=۰/۸۷۴۴ و k_2 = ۰/۰۱۹۳ $L.mol^{-1}.min^{-1}$ به‌دست آمده است.

با مقایسه دو نمودار (۵) و (۶) و با توجه به این‌که R^2 در نمودار (۵) به یک نزدیک‌تر هست بنابراین سرعت این واکنش از سینیتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند.

لذا معادله سرعت تخریب تری‌کلرو فنل به‌صورت زیر می‌باشد:

$-r_A = k_1 [TCP]$

بحث و نتیجه‌گیری

۱- در این مطالعه تخریب آلاینده تری‌کلروفنل با روش-های ازوناسیون، سونولیز وکوپل آن‌ها با یکدیگر انجام گرفت.

۲- راندمان تخریب در فرآیند ازوناسیون و کوپل ازوناسیون و سونولیز قابل توجه بود و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی نشان داد که pH تاثیر بسزایی فرآیند حذف داشت.

۳- ماده آلاینده با روش سونولیز نیز تخریب شد، ولی سرعت تخریب خیلی کم تر از فرایند ازون بود و تغییرات pH تاثیر زیادی در راندمان روش سونولیز ندارد.

۴- با بررسی پارامترهای عملیاتی مشخص شد که کوپل دو فرآیند ازوناسیون و سونولیز سرعت تخریب آلاینده-ی تری کلرو فنل را افزایش می‌دهد و راندمان را تا ۹۹ درصد بالا می برد.

۵- مشاهده شد که بالاترین میزان تخریب درpH برابر ۱۰/۱ است و میزان تخریب آلاینده با افزایش pH محلول افزایش می یابد.

منابع

[1] Alonso, D. H., Beltran, J., Anton, J., Garcia, J., Dominguez, 2000, Ozone treatment of olive mil wastewater., Grasas, Acetics, Vol. 51, pp. 301- 306.

[2] Andrew, P. K., Zeng, Yu., 2002, Degradation of pentachlorophenol by ozonation and biodegradability of intermediates ,Water Research, Vol. 36, pp. 4243-4254.

[3] Bcrbcridou, C., pouliso, I., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavirinos D., 2007, Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions, Catalysis B: Environmetal, Vol. 74, pp. 63-72.

[4] Burrowsa, H. D., Canleb, M., Santaballab, J. A., Steenkenc, 2002, Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides., Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, Vol. 67, pp. 71- 108.

[5] Chu, W., Wonh, C.C., 2003, A disappearance model for the prediction of trichlorophenol ozonation., Chemosphere, Vol. 51, pp. 289-294.

[6] Dadi, A., Mortazavi, S. M., 2000, Drtsfyh disinfectant for water and wastewater, Emissions and Wastewaters in Companies in Isfahan.

[7] Drijvers, H., Van, Lang, E., Beckers, M., 1999, Degradation of phenol by ultrasound/ catalytic/ H_2O_2 process.,Water Res, Vol. 33, pp. 303- 317.

[8] Enric Brillas, Juan Carlos, Cape Piere, Lu Cabot, 2003, Degradation of the herbicide 2,4- dichlorophenoxy acetic acid by ozonation catalyzed with Fe2+ and UV light., Applied Catalysis B: Environmental, Vol, 46,PP. 381- 391.

[9] Gharbani., P., 2011, The catalyzed nano ozonation of trace nitrochlorophenolic, nitrochlorobenzenic, nitrophenolic and chlorobenzenic pollutants., "Ph.D" Thesis, Dept. of chemistry, Islamic Azad University, Ahar branch, Ahar, Iran.

[10] Guettai, N., Ait, A. H., 2005, Photocatalitic degradation of methyl orange in presence of titanium doxide in aqueous suspension., Desalination, Vol. 185, pp. 439 - 448.

[11] Hideo Utsumi, Youn Hee, Kazuhiro Ichikawa.,2003, A kinetic study of 3- chlorophenol enhanced hydroxyl radical generation during ozonation., Water Research, Vol. 37, pp. 4924- 4928.