



## ازناسیون فنل قابل یافت در پساب آلوده به روغن‌های حاوی BHT در حضور و غیاب کاتالیزور $TiO_2$

حامد مژده‌وری<sup>\*</sup>، افسانه تاج خلیلی

تبریز، نیروگاه حرارتی تبریز، شرکت مدیریت تولید برق آذربایجان شرقی

\*Hamed\_Mozhdehvari@yahoo.com

### چکیده

در این مقاله روش اکسیداسیون پیشرفته جهت حذف مولکول فنل از آب آلوده به روغن‌های BHT با استفاده از ازن تنها و ازن در حضور کاتالیزور  $TiO_2$  مورد بررسی قرار گرفته است. تأثیر حضور کاتالیزور و مقدار آن در تخریب فنل در pH ۷ مطالعه شده است. برخی از پارامترهای بررسی شده همانند کاتالیزور، زمان واکنش و دبی ازن تأثیر مثبتی در افزایش سرعت ازناسیون داشته است. از نتایج حاصل از UV و HPLC جهت شناسایی فنل در طول واکنش ازناسیونی و بررسی تأثیر کاتالیزور بر سرعت تخریب فنل استفاده شده است. درصد حذف شاخص‌های زیست محیطی COD و TOC در طول مدت ازناسیون در حضور و غیاب کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفته است. اثر دبی ازن تولیدی نیز در تخریب فنل و حذف COD و TOC نیز مورد بررسی قرار گرفته است. دبی بالا اثر مثبتی در سرعت و درصد تخریب فنل و حذف COD و TOC داشته است. مقاله حاضر نشان می‌دهد که ازناسیون یک روش سالم، اقتصادی و مطمئن برای حذف فنل از پساب صنایع مختلف می‌باشد.

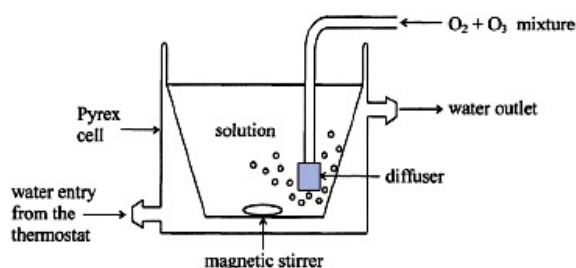
کلید واژه: ازناسیون، فنل، کاتالیزور  $TiO_2$ ، BHT، COD، TOC

### ۱- مقدمه

شده تکمیل می‌شود. مهمترین ترکیب فنلی مورد استفاده در آنتی‌اکسیدان، ۲،۶-دی‌ترسیو بوتیل پارا کروزل (DBPC) می‌باشد که به بوتیلید هیدروکسی تولوئن (BHT) معروف می‌باشد. مقدار فنل آزاد قابل یافت در این آنتی‌اکسیدانها حدود ۶۰ ppm می‌باشد. روغن می‌تواند از طریق نشستی سیستم‌های روانکاری و یا شستشوی واحدهای تولید وارد پساب شود. در نیروگاه‌ها، جداسازی روغن از آب در

بخشی به نام دی‌ویلر صورت می‌گیرد. به دلیل حلالیت فنل در آب، فنل وارد فاز آبی می‌شود. فنل‌ها به علت سمیت بالا و هضم بیولوژیکی پایین اهمیت بالایی را به عنوان آلوده کننده‌های زیست محیطی به خود جلب کرده‌اند. بنزن، فنل و مشتقات آنها از جمله

روغن‌های روانکاری مانند روغن توربین، روغن ترانس و روغن هیدرولیک در نیروگاه‌های برق جهت روانکاری سیستم‌های مربوطه مورد استفاده قرار می‌گیرند. جهت افزایش کارایی این روغن‌ها افزودنی‌های ضدخوردگی، ضدکف، ضدرسوب، ضد اکسایش، دمولسیفایرها و... اضافه می‌گردد. مواد افزودنی ضد اکسایش به منظور جلوگیری از حمله اکسیژن به روغن توربین و کاهش تشکیل فرآورده‌های زیان آور حاصل از اکسایش، نظیر اسیدهای آلی خورنده و لجن نامحلول به کار می‌روند. این امر در روغن‌های توربین اغلب با اختلاط سینترزستیک فنل‌های کنترل



شکل ۱: شماتیک دستگاه مورد استفاده در ازناسیون

واکنش ازناسیون در یک راکتور شیشه‌ای پرکس ۱۰۰۰ میلی‌لیتری انجام شده و یک همزن مغناطیسی همزمان با انتشار گاز برای ایجاد حباب‌های ریز به کار گرفته می‌شود. ازن مازاد از طریق اتصالات شیشه‌ای به ظرف دیگری که حاوی یدید پتاسیم می‌باشد انتقال داده می‌شود. ۰/۲ گرم پودر  $TiO_2$  (مرک) به صورت دیسپرس به محلول فنل وارد می‌کنیم. قبل از اندازه‌گیری، سوسپانسیون توسط میکروفیلتر ۰/۳ میکرومتر فیلتر می‌شود. نمونه‌ها به مدت ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ دقیقه ازن‌دهی شدند. غلظت فنل توسط دستگاه HPLC (مدل SCL-6A ساخت کمپانی شیمادزو ژاپن) اندازه‌گیری شد. از استونیتریل و آب با نسبت ۷۰ به ۳۰ به عنوان فاز متحرک استفاده شد. همچنین غلظت فنل با دتکتور UV در طول موج ۳۱۷ نانومتر اندازه‌گیری شد. کل کربن آلی (TOC) محلول از طریق روش استاندارد ASTM با استفاده از آنالیزور TOC (مدل TOC-VCSH ساخت کمپانی شیمادزو ژاپن) و COD نیز توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (مدل HACH/DR/4000 از ساخت کمپانی حک آمریکا) اندازه‌گیری شد.

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

#### ۳-۱- اثر دز ازن

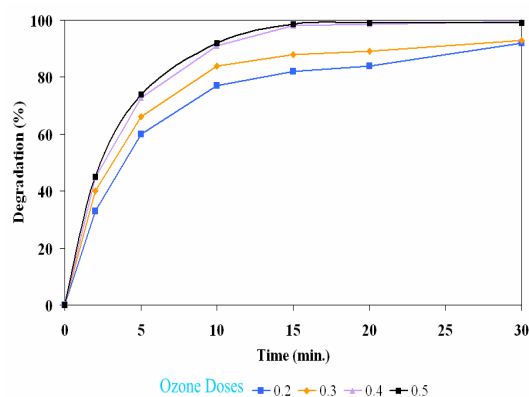
افزایش دبی تزریق ازن از ۰/۱ g/h به ۰/۳ g/h تأثیر قابل توجهی در افزایش سرعت تخریب فنل داشت. ولی افزایش دبی تزریق ازن تا ۰/۴ و بیشتر از این مقدار تأثیر بسیار جزئی در افزایش سرعت تخریب فنل داشت که قابل صرف نظر کردن است.

ترکیبات میان دستی و پایین دستی صنایع پتروشیمی می‌باشند. به علت تقاضای روزافزون مشتقات تولید شده از بنزن و فنل، روز به روز به تولید آنها در جهان افزوده می‌شود و در چرخه تولید محصولات پایین دستی موارد استفاده گوناگون دارند. مشتقات فنلی در فرآیندهای صنعتی زیادی همانند روغن‌های صنعتی، حشره کش‌ها، صنایع کاغذسازی و نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۰]. در طول چنین فرآیندهایی فنل‌ها از راه‌های مختلف همانند نشستی سیستم‌ها و یا شستشوی واحدهای تولید و یا برخی واکنش‌های غیر قابل پیش‌بینی شده، وارد سیستم دفع پساب‌های صنعتی می‌شوند. این ترکیبات که اصطلاحاً ریز آلاینده گفته می‌شوند غیر قابل هضم بیولوژیکی بوده و سرطان‌زا می‌باشند. از جمله این ترکیبات سمی، فنل که در تولید آنتی‌اکسیدان‌ها استفاده می‌شود به عنوان یک آلوده‌کننده زیست‌محیطی مورد توجه قرار گرفته است. در میان روش‌های تخریب که تاکنون اعمال شده، روش‌های اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته به عنوان یک تکنولوژی مؤثر برای حذف چنین آلوده‌کننده‌های سمی و خطرناک پیشنهاد شده است. شناسایی محصولات حاصل از تخریب ترکیبات آروماتیک نیز با روش‌های شیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته است [۴،۳]. در این مقاله نتایج بررسی فرآیند ازن‌دهی و اثر کاتالیزور بر روند تخریب فنل و حذف شاخص‌های زیست‌محیطی COD و TOC در pH ۷ گزارش شده است.

#### ۲- روش کار

فنل ( $C_6H_5OH$ ) با وزن مولکولی (۹۵ g/mol) از شرکت مرک خریداری شده است. محلول‌هایی از فنل در آب مقطر با غلظت ۱۰ mg/L و در pH اولیه ۷ جهت مشابه سازی پساب آلوده به روغن نیروگاهی تهیه شدند. ازن توسط دستگاه ازن‌اتور (x200 باکو) با خلوصیت ۰،۰۵ درصد و سرعت جریان ۱ l/min (g/h) ۰/۴ تهیه شده و از طریق دیفیوزر متخلخل شیشه‌ای موجود در ته راکتور وارد آن می‌شود. محلول آبی ازن از طریق ورود پیوسته گاز ازن به آب مقطر و تشکیل پیوسته حباب در راکتور ایجاد می‌شود [۳].

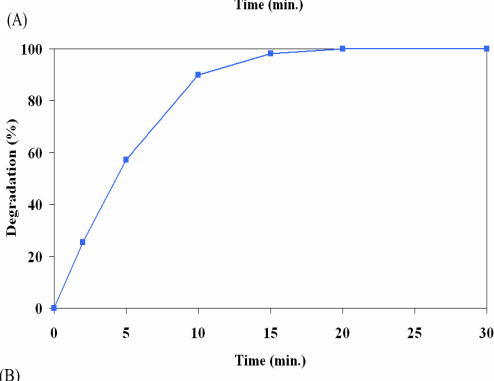
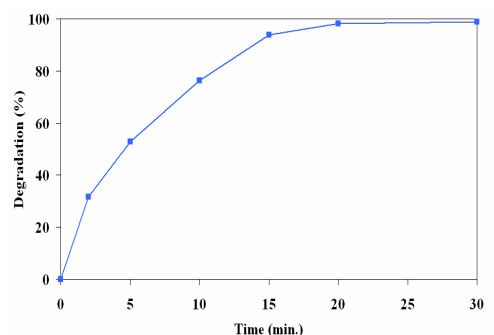
واکنش ازناسیون به شدت به شرایط نمونه مورد اندازه گیری برای مثال pH، دبی ازن ورودی، زمان واکنش ازناسیون، حضور و عدم حضور کاتالیزور بستگی دارد. شکل های ۴ و ۵ درصد تخریب کاتالیتیکی و غیر کاتالیتیکی فنل در فرآیند ازناسیون را نشان می دهد که توسط روش های UV-visible و HPLC در pH ۷ اندازه گیری شده است. از این مطالعات چنین نتیجه می شود که در ۱۰ دقیقه اول زمان انجام واکنش در غیاب و حضور کاتالیزور، روند تغییرات درصد تخریب فنل تند بوده ولی در ۱۰ دقیقه دوم زمان انجام واکنش، ابتدا تغییرات کند و سپس به یک روند ثابتی می رسد. نتایج همچنین نشان می دهد که بیشترین تخریب فنل در ۵ دقیقه اول زمان انجام واکنش رخ می دهد. شکل های ۶ و ۷ درصد حذف کاتالیتیکی و غیر کاتالیتیکی شاخص های زیست محیطی COD و TOC را نشان می دهد. نتایج نشان دهنده کاهش شاخص های زیست محیطی COD و TOC در غیاب و حضور کاتالیزور در طول زمان ازناسیون می باشد.



شکل ۲: نمودار اثر دز ازن تزریقی بر سرعت تخریب فنل

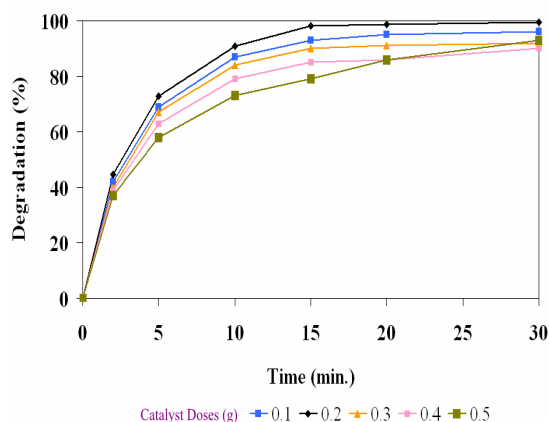
### ۲-۳- اثر مقدار کاتالیزور

افزایش مقدار کاتالیزور سوسپانسیونی از ۰/۱ تا ۰/۲ g تأثیر جزئی در افزایش سرعت واکنش ازناسیون داشت، ولی افزایش کاتالیزور بیشتر از این مقدار تا ۰/۵ g تأثیر منفی در افزایش سرعت واکنش ازناسیونی دارد.



شکل ۴: نمودار تغییرات درصد تخریب غیر کاتالیتیکی فنل در pH

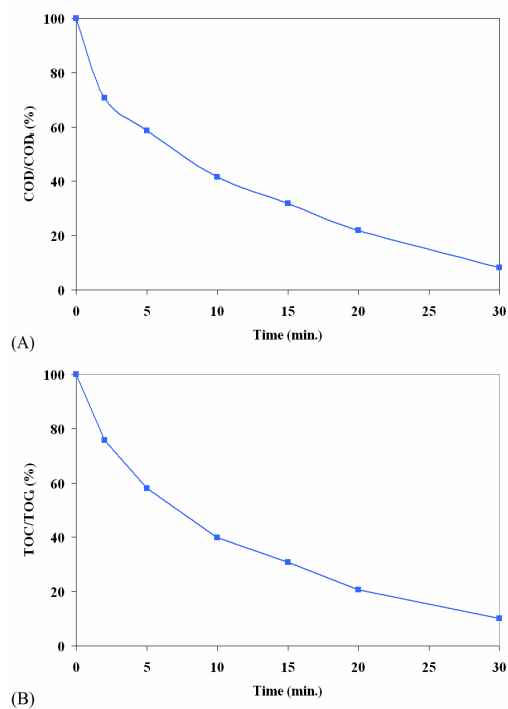
(A):UV , (B):HPLC .۷



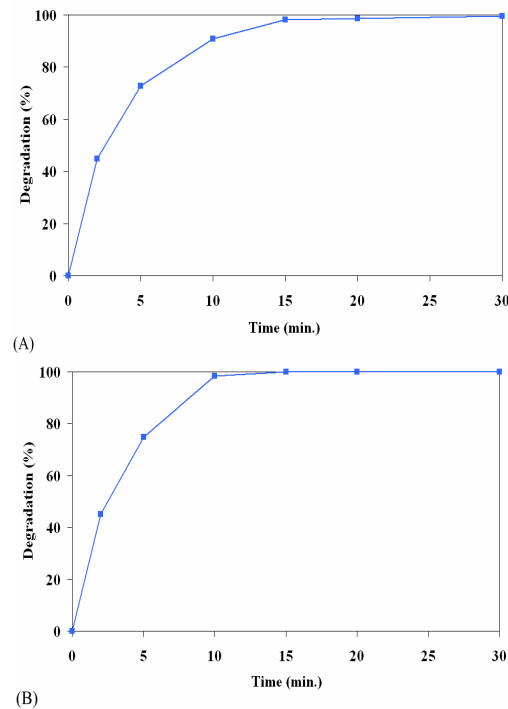
شکل ۳: نمودار اثر دز کاتالیزور سرعت واکنش ازناسیونی

### ۳-۳- اثر زمان واکنش ازناسیونی

ازن با ترکیبات آروماتیکی که در آب و پساب به عنوان آلوده کننده یافت می شود به دو طریق مستقیم مولکولی و غیر مستقیم رادیکالی وارد واکنش می شود. واکنش مستقیم اغلب در شرایط شیمیایی خنثی اتفاق می افتد در حالی که واکنش غیر مستقیم در pH های بالاتر حاکم است [۴]. بنابراین می توان نتیجه گرفت که



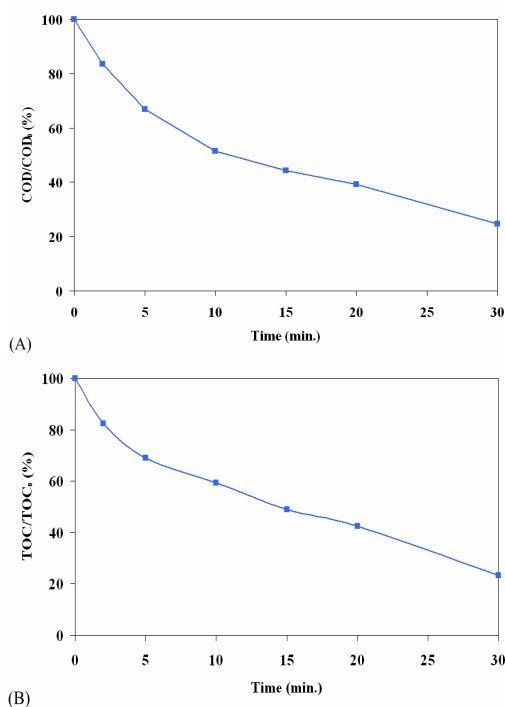
شکل ۷: نمودار تغییرات درصد حذف کاتالیتیکی COD و TOC در pH ۷. (A):COD , (B):TOC



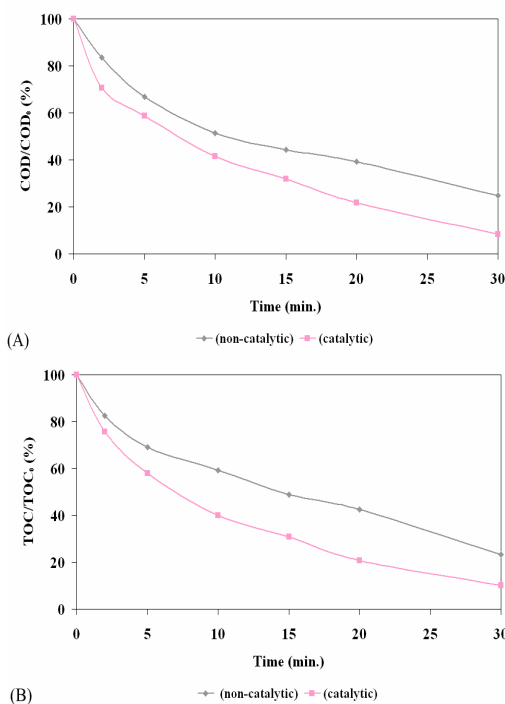
شکل ۵: نمودار تغییرات درصد تخریب کاتالیتیکی فنل در pH ۷. (A):UV , (B):HPLC

### ۳-۴- اثر کاتالیزور

اثر کاتالیتیکی TiO<sub>2</sub> در اکسیداسیون فنل توسط ازن در pH ۷ مورد بررسی قرار گرفته است. pH پارامتر اساسی در پایداری ازن و فعالیت کاتالیست در محلول آبی می باشد. به طور واضح pH محلول به شدت به جذب فنل بر روی کاتالیست TiO<sub>2</sub> تأثیر می-گذارد. واضح است که تحت هیدراسیون، سطح TiO<sub>2</sub> گروههای هیدروکسیل را توسعه می دهد که منجر به واکنشهای جذب و تفکیک پروتون می شود. محصولات حاصل از این واکنش TiO<sub>2</sub><sup>-</sup>، TiOH، TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> به ترتیب گروههای عاملی مثبت، خنثی و منفی سطح TiO<sub>2</sub> در pHهای مختلف می باشد. به عبارت دیگر اندرکنش با الکترون دهنده و الکترون گیرنده های کاتیونی در pH بالاتر از pHzpc انجام می شود، در حالیکه الکترون دهنده و الکترون گیرنده های آنیونی در pHهای کمتر از pHzpc مطلوب است و این نشان می دهد که فنل به مقدار زیادی در pH برابر pHzpc جذب سطحی کاتالیزور خواهد شد. تعیین pHzpc کاتالیزور TiO<sub>2</sub> که برابر ۷ می باشد در مقاله دیگر توضیح داده شده است [۵]. از این رو حداکثر جذب فنل روی کاتالیزور در



شکل ۶: نمودار تغییرات درصد حذف غیر کاتالیتیکی COD و TOC در pH ۷. (A):COD , (B):TOC

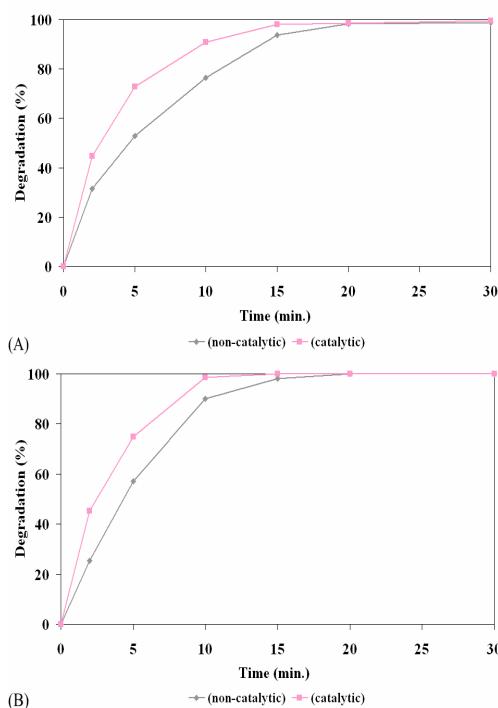


شکل ۹: اثر کاتالیزور بر سرعت حذف COD و TOC در pH ۷.  
(A):COD , (B):TOC

### ۳-۵- نتیجه گیری کلی

در مورد هر واکنش از ناسیونی pH یکی از اصلی ترین عامل هایی است که روی سرعت فرآیندهای از ناسیون تأثیر بسزایی دارد. در این مقاله از ناسیون کاتالیتیکی و غیر کاتالیتیکی ترکیب مورد نظر در pH ۷ جهت بررسی درصد تخریب این ترکیب، حذف پارامترهای زیست محیطی COD و TOC مورد بررسی قرار گرفته است. در مقایسه ۶ بازه زمانی ۵ دقیقه ای انجام واکنش، در ۵ دقیقه اول زمان واکنش در غیاب و حضور کاتالیزور  $TiO_2$ ، سرعت و روند تغییرات درصد تخریب این ترکیب بسیار تند بوده، به طوری که بیشترین درصد تخریب در این بازه به دست آمد. در ۵ دقیقه دوم زمان انجام واکنش نسبتاً تند و در ۵ دقیقه نسبتاً کند می- باشد. در سه بازه ۵ دقیقه ای دیگر زمان انجام واکنش تغییرات درصد تخریب فنل یک روند ثابت کندی را دنبال می کند. تخریب بالای ۹۰ درصدی فنل در ۳ بازه اول انجام واکنش به دست آمد. همچنین نتایج مؤید تخریب نزدیک به صد درصد ترکیب در پایان ۳۰ دقیقه زمان واکنش از ناسیونی می باشد. تغییرات حذف COD و TOC تقریباً از یک روند مشابهی پیروی

pH ۷ می باشد. شکل ۸ مقایسه نتایج از ناسیون کاتالیتیکی و غیر کاتالیتیکی در سرعت تخریب فنل می باشد که توسط روش - های UV-visible و HPLC در pH ۷ اندازه گیری شده است. از این داده ها چنین نتیجه گیری می شود که سرعت تخریب در نمونه های کاتالیت شده بیشتر است. همچنین شکل ۹ مقایسه نتایج از ناسیون کاتالیتیکی و غیر کاتالیتیکی در سرعت حذف شاخص - های COD و TOC می باشد که در pH ۷ اندازه گیری شده است. از این داده ها نیز چنین نتیجه گیری می شود که سرعت حذف در نمونه های کاتالیت شده بیشتر است.



شکل ۸: اثر کاتالیزور بر سرعت تخریب فنل در pH ۷. (A):UV , (B):HPLC

[5] Yang Y., Ma J., Qin Q and Zhai X. (2007). Degradation of nitrobenzene by nano-TiO<sub>2</sub> catalyzed ozonation. Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical, 267, 41–48.

می‌کند. در مقایسه ۳ بازه زمانی ۱۰ دقیقه‌ای انجام واکنش، در ۱۰ دقیقه اول زمان واکنش در غیاب و حضور کاتالیزور TiO<sub>2</sub>، به طور کلی سرعت و روند تغییرات حذف COD و TOC تند بوده، به طوریکه بیشترین درصد حذف COD و TOC در این بازه به دست آمد. در ۱۰ دقیقه دوم زمان انجام واکنش، تغییرات حذف نسبتاً کند شده و در ۱۰ دقیقه آخر زمان انجام واکنش تغییرات روند کندی به خود می‌گیرد. بیشترین حذف COD و TOC در ۱۰ دقیقه اول زمان انجام واکنش رخ می‌دهد. همچنین نتایج نشان می‌دهند که همیشه یک سیر صعودی در مقادیر COD و TOC مشاهده می‌شود و افت و خیزهای چشمگیری مشاهده نمی‌شود. این را می‌توان به تجزیه کامل ترکیبات فنلی توسط ازن نسبت داد.

از طرفی جهت بررسی اثر کاتالیزور بر سرعت تخریب فنل در طول واکنش ازناسیونی نتایج نشان داد که اثر کاتالیزور بر سرعت و درصد تخریب فنل و سرعت حذف پارامترهای COD و TOC چشمگیر است.

## منابع

- [1] Beltran F.J., Encinar J.M. and Alonso M.A. (1998). Nitro Aromatic hydrocarbon ozonation in water. 1. Single ozonation. Ind. Eng. Chem. Res, 37(1), 25–31.
- [2] Sarasa J., Roche M.P., Ormad M.P., Gimeno E., Puig A. and Ovelheiro J.L. (1998). Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. Water Res, 32 (9), 2721–2727.
- [3] Andreozzi R. and Marotta R. (1999). Ozonation of p-chlorophenol in aqueous solution. Hazard. Mater, 69,303–317.
- [4] Sen Gupta S., Stadler M., Noser C.A., Ghosh A., Steinhoff B., Lenoir D., Horwitz C.P., Schramm K.-W. and Collins T.J. (2002). Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide. Science, 296, 326–328.