



تخریب دی نیترو بوتیل فنل با سونولیز کوپل شده با ازون در حضور نانو ذرات TiO_2

اسداله قهرمانی فرد

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

a-gahramanifard@iau-ahar.ac.ir

صمد طباطبایی موتمنی

عضو هیأت علمی گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

s-tabatabaie@iau-ahar.ac.ir

چکیده

تخریب سونولیز کوپل شده با ازونولیز دی نیترو بوتیل فنل در محلول آبی با استفاده از نانو ذرات تیتانیم دی اکسید بعنوان کاتالیزور مطالعه شد. آزمایشات در دستگاه التراسونیک با فرکانس و شدت ۶۰ کیلو هرتز و با تزریق گاز ازون به مقدار ۳ mg/l انجام شد. فرایندهای ترکیبی و افزایش مقادیر افزوده اکسید کننده مقادیر قابل توجهی از تخریب را نتیجه داده است. تحت شرایط بهینه (۰/۲ g/l) از نانو ذرات تیتانیم دی اکسید) راندمان تخریب ۹۹/۸۹ درصد بدست آمد. مطالعه‌ی سرعت سنتیکی نشان داد که واکنش تخریب سونولیز کوپل شده با ازونولیز دی نیترو بوتیل فنل از واکنش مرتبه‌ی شبه درجه‌ی اول تبعیت می‌کند. این آزمایشات نشان دادند که تصفیه سونولیز کوپل شده با ازون در حضور تیتانیم دی اکسید یک تکنولوژی امید بخش برای تصفیه این نوع از آلاینده‌ها می‌باشد.

کلید واژه‌ها: التراسونیک، دی نیترو بوتیل فنل و نانو ذرات تیتانیم دی اکسید.

مقدمه

در قرآن کریم آمده است: «من الماء کل شیء حی» یعنی: همه شیءها از آب زنده‌اند (قران مجید، سوره ۲۱ آیه ۳۰). آب شرط وجود حیات می‌باشد و اکثر قریب به اتفاق واکنش‌های شیمیایی در محیط آبی صورت می‌گیرد. تا دو دهه اخیر انرژی مهم‌ترین سرمایه ملی کشورها بود ولی اکنون یا آینده ای نه چندان دور آب سرمایه ملی کشورها خواهد شد. افزایش دوره‌ها خشکسالی و افزایش تقاضا برای آب از یک طرف و وجود مواد آلاینده در آب‌ها و سخت‌تر شدن استانداردهای تخلیه پساب در دنیا از طرف دیگر، پژوهشگران را به فکر تصفیه و بهبود کیفیت آب‌های سطحی و صنعتی انداخته است.

صنایع شیمیایی و نفت آلاینده‌های سمی زیادی تولید می‌کنند که ترکیبات فنلی از جمله آنها است و یکی از ترکیبات فراگیر می‌باشد که علاوه بر روش مصنوعی، از طریق طبیعی نیز وارد منابع آب شده و در اکثر ترکیبات شیمیایی یافت می‌شود. حتی در فاضلاب‌های شهری نیز وجود داشته و به دلیل پایداری در محیط، قابلیت انحلال در آب و مشکلات بهداشتی مورد توجه ویژه‌اند.

برخی از ترکیبات بسیار سمی این گروه، ترکیبات فنلی نیتروژن‌دار هستند. دی نیترو بوتیل فنل یک نمونه بارز از این دسته ترکیبات سمی است [۱]. که در فاضلاب صنایع مختلف همچون نفت و پتروشیمی، صنایع دارویی، صنایع تولید آفت کش‌ها، صنایع رنگ و نقاشی، صنایع تولید مواد شیمیایی آلی و غیره یافت می‌شود و دارای عوارض جانبی خطرناکی همچون سرطان می‌باشد [۲]. در فاضلاب‌های سنتی نیز به سختی تخریب می‌شود. بنابراین تخریب دی نیترو بوتیل فنل و حذف آن از محیط، از نگرانی‌های عمومی بزرگ می‌باشد.

یک روش بسیار مهم تخریب دی نیترو بوتیل فنل، روش التراسونیک (امواج فراصوت) کوپل شده با ازونولیز در حضور نانو ذرات کاتالیزور می‌باشد. با توجه به اینکه این روش برای ترکیبات مشابه آروماتیکی نتایج بهینه‌ای به همراه

داشته است. به همین جهت در این تحقیق تخریب این ماده را با روش مذکور سنجیده‌ایم.

ویسچر (Visscher) و همکارانش در سال ۱۹۹۸ به بررسی تخریب کلروفنل با استفاده از سونولیز و سونولیز به همراه هیدروژن پراکسید در راکتور سونوشیمیایی و در فرکانس ۵۱۸ کیلوهرتز و با قدرت اتلاف گرمایی ۱۸/۲ وات پرداختند. نتیجه آزمایشات آن‌ها نشان داد که با افزایش مقدار غلظت هیدروژن پراکسید سرعت سینتیکی تخریب کلروفنل به علت حضور هیدروژن پراکسید افزایش یافته و یک افزایش حدود ۲۵ درصدی مشاهده شده که در غلظت ۱۰۰ میلی مول هیدروژن پراکسید برای یک غلظت آغازین ۳۶۲ میلی مول از فنل مشاهده شده است و این ماکزیمم افزایش با افزایش غلظت آلاینده کاهش یافته است [۳].

دریجوس (Drijvers) و همکارانش در سال ۱۹۹۹ تخریب فنل را با استفاده از فرایند التراسونیک به همراه کاتالیست و هیدروژن پراکسید بررسی شد که مقادیر کاتالیستی مختلف در یک راکتور ۵۲۰ کیلو هرتز با قدرت پراکندگی ۱۲ وات و ظرفیت ۱۰۰ میلی مول و دمای حدود ۲۵ درجه‌ی سانتیگراد و همچنین همزن پیوسته جهت تعلیق کاتالیست استفاده شد و نتایج حاصله حاکی از این بود که با افزایش هیدروژن پراکسید به همراه کاتالیست جامد میزان تخریب شدیداً افزایش یافت که در این میان مس اکسید بالاترین سرعت تخریب را در مقایسه با آلومینیم اکسید، روی اکسید و نیکل اکسید داده است. گزارش شده است که یک غلظت بهینه از مس اکسید وجود دارد به علت اینکه فعالیت التراسونیک را به علت وجود ذرات جامد سبک مختل کرده است و همچنین ممکن است افزایش تخریب به علت وجود اکسید مس در رابطه با میزان غلظت آن واضح نباشد [۴].

نپولیان و همکارانش در سال ۲۰۰۷ با کمک التراسونیک به تولید نانو ذرات تیتانیم دی اکسید با روش sol - gel پرداختند و سپس به بررسی مشخصات و کاربرد آن در حذف ۴- کلروفنل پرداختند که در فرایند حذف آلاینده‌ی مذکور

به بررسی فاکتورهای مختلفی از جمله اثر زمان انتشار امواج، اثر قدرت‌های مختلف دستگاه، اثر اندازه ی راکتور، اثر دمای آغازی و اثر نسبت $H_2O/TTIP$ پرداختند [۵].

لانگ وانگ (Lang Wang) و همکارانش در سال ۲۰۰۸ حذف ترکیبات آروماتیک دی نیترو بوتیل فنل (DNBP) را به کمک میکروکپسول‌های آهن پتاسیم مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند بهترین نتیجه (تخریب ۹۳ درصدی) طی زمان ۸۰ دقیقه و در pH حدود ۶/۵ و با غلظت ۱/۲ گرم بر لیتر از کپسول‌های آهن حاصل می‌شود. دلیل انتخاب این pH کاهش کسر $HFeO_4^-$ (فعال ترین گونه) در بین گونه‌های H_2FeO_4 و FeO_4^{2-} با افزایش pH و در نتیجه کاهش سرعت واکنش و میزان تخریب می‌باشد. همچنین طی بررسی‌های انجام شده طبق استاندارد کبالت-پلاتینیوم و روش دی کرومات تحت شرایط pH = ۶ و زمان ۸۰ دقیقه مشخص گردید که میزان COD محلول‌های آبی حاوی دی نیترو بوتیل فنل به میزان ۸۴ درصد کاهش می‌یابد [۶].

آمتا (Ameta) و همکارانش در سال ۲۰۰۹ به بررسی و تخریب سونولیزی، فتوکاتالستی و سونوفتوکاتالستی آبی تولیدین (tolidine) پرداختند. اثر pH، اثر غلظت رنگ، اثر مقدار نیمه رسانا و اثر اندازه ذرات روی اکسید در این آزمایش بررسی شد [۷].

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

- دی نیترو بوتیل فنل از شرکت مرک آلمان.
- نانو تیتانیم دی اکسید (TiO_2 P25) از شرکت (Degussa) با مساحت سطح مخصوص $50-150 \text{ m}^2/\text{g}$ و متوسط اندازه ذرات کمتر از ۲۱ نانومتر با خلوص ۹۹.۵٪ (۷۰٪ آاناتاز و ۳۰٪ روتیل).
- کلریدریک اسید با خلوص ۳۶٪ و دانسیته ۱/۱۹ و جرم مولکولی ۳۶/۴۶ از شرکت مرک آلمان.
- هیدروکسید سدیم از شرکت مرک آلمان.
- آب مقطر دو بار تقطیر شده.

دستگاه‌های مورد نیاز:

- دستگاه ازوناتور از شرکت دونالی کشور ایران.
- دستگاه اکسیژن ساز مدل Oxy600 از کارخانه Bitmos GmbH کشور آلمان.
- اسپکتروفتومتر مدل v 15-DR5000 از شرکت HACH ساخت کشور آمریکا برای اندازه گیری طیف جذبی نمونه‌ها.
- سانتریفیوژ مدل CE0148 از شرکت شیمی فان ایران.

آمتا (Maleki) و همکارانش در سال ۲۰۰۹ به مقایسه‌ی فرآیندهای فتولیز و سونولیز برای تخریب رنگزای رادیو اکتیو ۱۹۸ پرداختند. که در این آزمایش اثر غلظت اولیه‌ی رنگزا (بین ۲۰ الی ۶۰ میلی گرم)، غلظت آب اکسیژنه بین ۵ الی ۳۵ میلی مول) و اثر مدت زمان فرایند (بسته به نوع فرایند تا ۳۰۰ دقیقه) در میزان حذف رنگزا مورد بررسی قرار گرفت.

در این مطالعه رنگبری و تجزیه رنگزای رادیواکتیو قرمز ۱۹۸ توسط فرایندهای التراسونولیز، فتولیز، التراسونولیز-هیدروژن پراکسید و فتولیز-هیدروژن پراکسید انجام گردید [۸].

نپولیان (Neppolion) و همکارانش در سال ۲۰۰۹ به بررسی تخریب سونوفتوکاتالستی ۴- کلرو فنل با استفاده از

گاز ازون از یک ژنراتور ازون ساز با ظرفیت تولید ۳ میلی گرم بر لیتر ازون، تولید شد. گاز اکسیژن بوسیله دستگاه اکسیژن ساز آلمانی تولید و به وسیله رابط تفلونی و با جریان ۳ lpm وارد ژنراتور ازون شده و پس از تبدیل گاز اکسیژن به ازون به وسیله رابط‌های تفلونی از طریق دیفیوزر متخلخل قرار داده شده در ته بشر، به درون بشر وارد شده و امکان تماس بیشتر ازون در محلول را فراهم می‌آورد.

در هر آزمایش ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول مورد نظر تهیه و به داخل بشر ریخته شد و همزمان از یک همزن مغناطیسی همراه با دیفیوزر جهت همگن کردن بیشتر مخلوط ازون-نمونه آبی و تسریع انتقال ازون استفاده شد.

سپس به بررسی اثر افزودن نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید در ترکیب با ازون پرداختیم و میزان بهینه ی نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید افزایشی را بدست آوردیم و سپس به آزمایش تعیین pH بهینه پرداختیم. سپس اثر التراسونیک در تخریب آلاینده را در حمام آب یخ بررسی کردیم. در آزمایشات بعد، به بررسی ترکیب امواج التراسونیک با مقدار بهینه‌ی نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید که در ترکیب با ازون بدست آمده بود پرداختیم و بعد از انجام این آزمایشات به بررسی تاثیر غلظت اولیه آلاینده بر میزان تخریب آن پرداختیم و سپس عامل میزان قدرت دستگاه التراسونیک بر میزان تخریب را بررسی کردیم و بعد اثر کوپل امواج التراسونیک با ازون در تخریب آلاینده بررسی شد، سپس کوپل امواج التراسونیک با ازون در حضور نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید را مورد بررسی قرار دادیم در آزمایشاتی که تحت ازون انجام شد از همزن مغناطیسی جهت توزیع یکسان غلظت در تمام نقاط محلول استفاده کردیم و در آزمایشاتی که با دستگاه التراسونیک کار شد به دلیل اینکه خود التراسونیک به عنوان همزن عمل می‌کند نیازی به استفاده از همزن نبود. در کلیه آزمایشات ذکر شده، در فواصل زمانی معین از محلول نمونه برداری شده، بعد از رقیق سازی محلول جذب نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. البته در تمامی آزمایشاتی که نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید حضور داشت، قبل از اندازه

- دستگاه التراسونیک مدل UP 400S از شرکت HILSCHHER ساخت کشور آمریکا برای تخریب آلاینده‌ها.
 - pH متر مدل WTW-3110 ساخت کشور آلمان برای تعیین pH محلول.
 - ترازوی دیجیتالی PCB100-3 از شرکت KERNPCB کشور آلمان با دقت ۰/۰۰۱ گرم جهت توزین کاتالیست (TiO₂).
 - دستگاه TOC مدل TOC-Vcsh از شرکت Shimadzu کشور ژاپن برای اندازه‌گیری کل کربن آلی (TOC).
 - همزن مغناطیسی مدل ZMS74 از شرکت زاگ شیمی -ایران.
 - دستگاه آب دو بار تقطیرساز مدل GFL-2104 شرکت آلمانی جهت تهیه آب دو بار تقطیر.
- در تمامی آزمایشات و در تمامی محلول‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده شد.

تهیه محلول ۴۰ mg/l از دی‌نیترو بوتیل فنول:

۲ میلی گرم دی‌نیترو بوتیل فنول را داخل بالون ۱۰۰ CC اضافه کرده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. از محلول فوق، محلول ۴۰ ppm دی‌نیترو بوتیل فنول تهیه شد.

روش کار:

روش کار به صورت تجربی در آزمایشگاه کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر انجام شد که روش کار به صورت زیر بود:

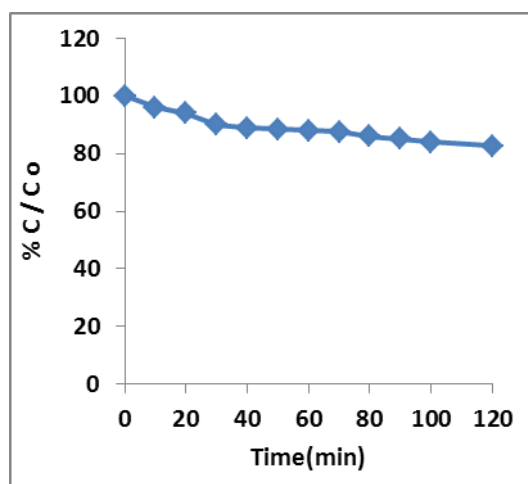
همه آزمایشات در یک بشر شیشه‌ای از جنس پیرکس و به شکل استوانه با ظرفیت تقریبی ۲۵۰ میلی‌لیتر انجام شد.

برای انجام آزمایشات، ۱۰۰۰ میلی‌لیتر از محلول دی‌نیترو بوتیل فنل با غلظت ۴۰ mg/l تهیه کرده و هر بار به مقدار ۲۵۰ میلی‌لیتر از آلاینده را برداشته و تحت آزمایشات مربوطه‌ی زیر قرار می‌دهیم:

همان طور که مشاهده می کنیم غلظت بهینه کاتالیزور mg/l 0.2 می باشد.

بررسی اثر امواج فراصوت در تخریب دی نیترو بوتیل فنل

در این آزمایش غلظت محلول mg/l 40 به حجم 250 میلی لیتر به کار برده شد. نتایج حاصل از این آزمایش در نمودار ۲، نمایان است:



شکل ۲: نمودار بررسی اثر امواج فراصوت در تخریب آلاینده

(فراصوت با قدرت ۱۰۰ درصد فرکانس ۶۰ کیلو هرتز ، $[DNBP]_0 = 40 mg/l$)
($pH=6.5$)

همانطور که از نتایج حاصله و بررسی نمودار بر می آید راندمان تخریب در آلاینده با استفاده از امواج التراسونیک بسیار پایین بوده و در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه ۱۸.۰۳ درصد از آلاینده تخریب شده است.

پایین بودن راندمان در فرایند التراسونیک به عوامل متعددی بستگی دارد که از آن جمله می توان به ماهیت و آب گریزی آلاینده اشاره کرد.

بررسی اثر امواج فراصوت در ترکیب با نانو ذرات تیتانیم دی اکسید در تخریب دی نیترو بوتیل فنل

در این آزمایش نیز محلول mg/l 40 به حجم 250 سی سی از محلول مادر تهیه کرده و به آن مقدار بهینه نانو ذرات تیتانیم

گیری جذب، نمونه ها را به مدت ۱۲ دقیقه با دور ۱۰ سانتریفیوژ می کنیم. در پایان هر آزمایش غلظت محلول و درصد تخریب آلاینده را در هر لحظه محاسبه کردیم و از نتایج حاصله به رسم نمودارهای مربوطه پرداختیم و از آزمایشاتی که نتایج بهینه ای داشتند TOC گرفتیم.

در طول واکنش برای کنترل pH محیط از محلول HCl و $0.1 N NaOH$ / نرمال استفاده شد.

لازم به ذکر است که تمامی آزمایشات در غلظت mg/l 40 از محلول دی نیترو بوتیل فنل انجام شد.

در همه فرایندها غلظت ازون تزریقی mg/l 3 بوده است. در ضمن تمامی طیف ها در طول موج ماکزیم $375nm$ گرفته شد.

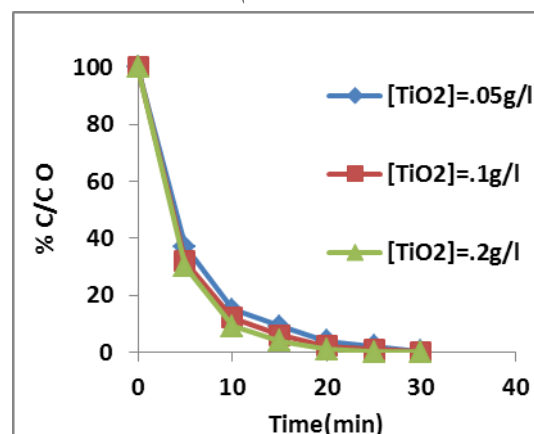
بحث و نتیجه گیری

بررسی اثر ازوناسیون در ترکیب با نانو ذرات تیتانیم

دی اکسید در تخریب دی نیترو بوتیل فنل

ابتدا جهت یافتن غلظت بهینه کاتالیزور تغییرات درصد تخریب DNBP را طی فرایند ازوناسیون کاتالیتیکی در حضور مقادیر متفاوت کاتالیزور TiO_2 بررسی کردیم.

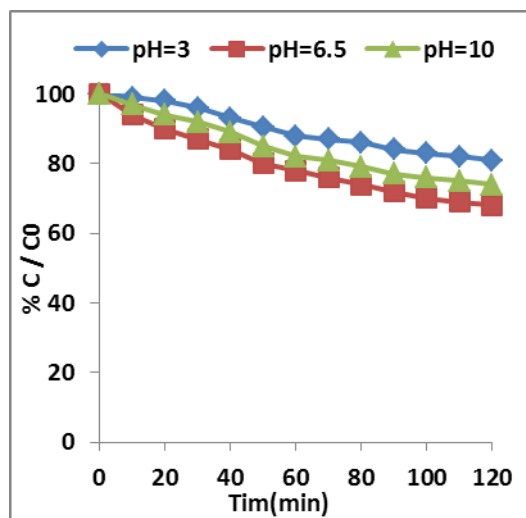
طی این بررسی غلظت اولیه ازون تزریقی mg/l 3 و غلظت های کاتالیزور 0.05، 0.1 و 0.2 گرم بر لیتر بود.



شکل ۱: نمودار تغییرات غلظت DNBP را در طول فرایند ازوناسیون و در غلظت

های مختلف کاتالیزور

($[O_3]_0 = 3 mg/l$, $[DNBP]_0 = 40 mg/l$, $pH=6.5$)



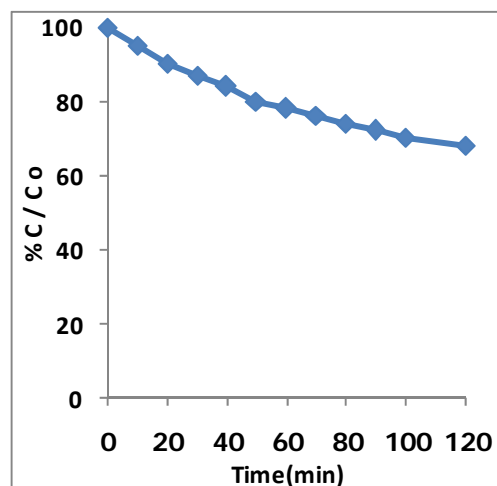
شکل ۴: بررسی اثر pH در تخریب آلاینده $[TiO_2]=0.2\text{ g/l}$ و فراصوت با قدرت ۱۰۰ درصد، فرکانس ۶۰ کیلو هرتز، $[DNBP]_0=40\text{ mg/l}$

این نمودار نشان می‌دهد که $pH=6.5$ که در واقع pH خود محلول است بالاترین میزان تخریب را دارا می‌باشد که می‌تواند بدین دلیل باشد که در این pH فرم یونی آلاینده به فرم مولکولی آن می‌چربد.

بررسی اثر قدرت امواج التراسونیک در تخریب آلاینده

برای انجام این آزمایش ۳ محلول ۲۵۰ میلی لیتر با غلظت 40 mg/l برمی‌داریم، سپس به بشرهای حاوی آلاینده-ها، غلظت بهینه تیتانیم دی اکسید را 0.2 g/l بر لیتر محلول می‌باشد، اضافه کرده، و بشرهای حاوی آلاینده‌ها را به ترتیب زیر دستگاه التراسونیک در حمام آب یخ قرار داده و برای هر یک از سه محلول یکی از قدرت های فراصوتی ۳۰، ۷۰ و ۱۰۰ درصد را کار می‌کنیم که به ترتیب برابر ۱۸، ۴۲ و ۶۰ کیلو هرتز می‌باشند و سپس دستگاه التراسونیک را روشن می‌کنیم و در مدت ۱۲۰ دقیقه در زمان‌های مختلف از محلول مورد آزمایش نمونه برداری می‌کنیم.

دی اکسید برابر 0.2 g/l ، اضافه می‌کنیم. سپس محلول را در حمام آب یخ به مدت ۱۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت با قدرت ۱۰۰ درصد (فرکانس ۶۰ کیلو هرتز) قرار می‌دهیم.

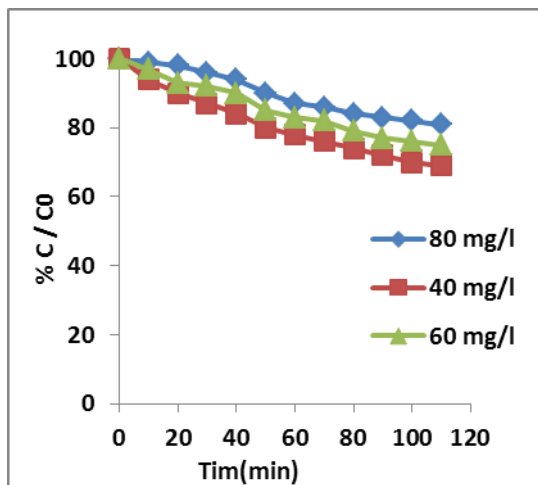


شکل ۳: بررسی اثر تلفیق امواج فراصوت با نانو ذرات تیتانیم دی اکسید در تخریب آلاینده $[TiO_2]=0.2\text{ g/l}$ و فراصوت با قدرت ۱۰۰ درصد، فرکانس ۶۰ کیلو هرتز $pH=6.5$ ، $[DNBP]_0=40\text{ mg/l}$

همان طوری که از داده‌های نمایش داده شده در نمودار پیداست، تیتانیم دی اکسید در ترکیب با امواج فراصوت زیاد نتیجه بخش نبوده است و تنها توانسته است به مقدار جزئی میزان تخریب را نسبت به کاربرد امواج فراصوت به تنهایی افزایش دهد.

بررسی اثر pH آغازین محلول در تخریب آلاینده دی نیترو بوتیل فنل

برای انجام این آزمایش، ۳ محلول ۲۵۰ میلی لیتر با غلظت 40 mg/l برمی‌داریم، ابتدا pH محلول را اندازه گرفتیم که برابر 6.5 بود سپس ۲ محلول دیگر را یکی اسیدی و دیگری را بازی می‌کنیم، و به هر سه محلول غلظت بهینه تیتانیم دی اکسید را که 0.2 g/l گرم بر لیتر محلول می‌باشد اضافه کرده، و به ترتیب زیر دستگاه التراسونیک در حمام آب یخ قرار داده، دکمه تنظیم قدرت دستگاه را روی ۱۰۰ درصد با فرکانس ورودی ۶۰ کیلو هرتز قرار داده و دستگاه التراسونیک را روشن می‌کنیم.

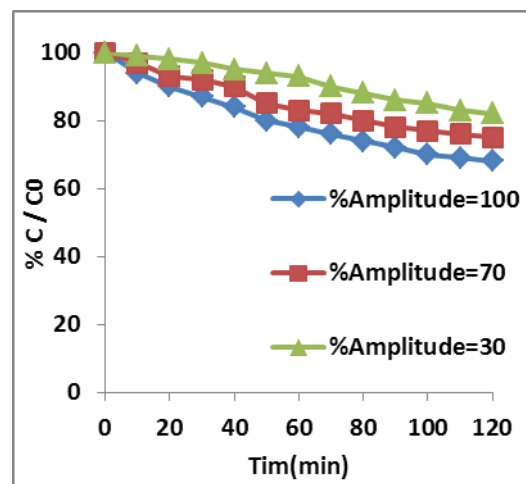


شکل ۶: بررسی اثر اولیه غلظت آلاینده بر میزان تخریب آن $[TiO_2]=0.2 \text{ mg/l}$ و فراصوت با قدرت ۱۰۰ درصد، فرکانس ۶۰ کیلو هرتز، $\text{pH}=6.5$

ملاحظه می شود که با افزایش غلظت آلاینده میزان تخریب آن کاهش می یابد که می توان دلیل آن را به افزایش تعداد مولکول های آلاینده با افزایش غلظت جستجو کرد.

بررسی اثر سونولیز کوبیل شده با ازون در تخریب آلاینده

برای انجام این آزمایش محلول ۲۵۰ میلی لیتر با غلظت mg/l ۴۰ که pH ۶/۵ دارد را بکار می بریم. بشر حاوی آلاینده را زیر دستگاه التراسونیک در حمام آب یخ قرار داده و دکمه ی تنظیم قدرت دستگاه را روی ۱۰۰ درصد با فرکانس ورودی ۶۰ کیلو هرتز قرار داده و ضمن روشن کردن دستگاه التراسونیک، ازون تزریق نموده و در زمان های مختلف از محلول مورد آزمایش نمونه برداری می کنیم. و در ادامه جذب نمونه ها را توسط دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده و از روی داده ها نمودار ۷ را بر حسب زمان و درصد تخریب رسم می کنیم:

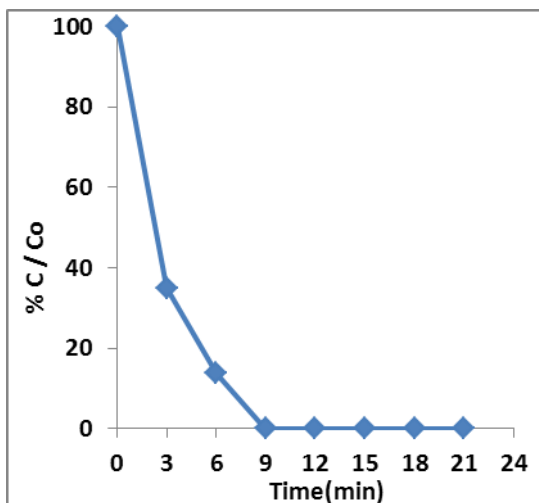


شکل ۵: بررسی اثر قدرت دستگاه التراسونیک در تخریب آلاینده $[DNBP]_0=40 \text{ mg/l}$ $\text{pH}=6.5$ و $[TiO_2]=0.2 \text{ mg/l}$

در اینجا به وضوح دیده می شود که با افزایش قدرت دستگاه فراصوت، میزان تخریب افزایش یافته است. کارکرد بهتر در قدرت ۱۰۰ درصد با فرکانس ۶۰ کیلو هرتز بدست آمد و بنابراین تمامی آزمایشات استفاده از فراصوت را در این شرایط انجام دادیم.

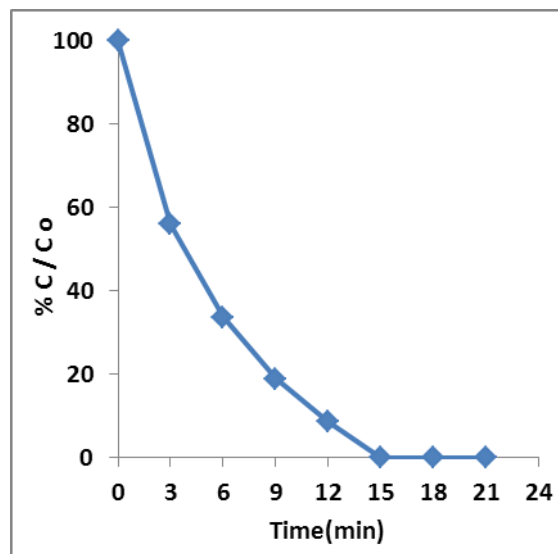
بررسی اثر غلظت آغازین آلاینده در تخریب

برای انجام این آزمایش نیز ابتدا ۳ محلول ۲۵۰ میلی لیتر با غلظت های mg/l ۴۰، mg/l ۶۰ و mg/l ۸۰ تهیه می کنیم، سپس به بشرهای حاوی آلاینده ها غلظت بهینه ی تیتانیم دی اکسید را که ۰/۲ گرم بر لیتر محلول می باشد اضافه کرده، بشر های حاوی آلاینده ها را به ترتیب، زیر دستگاه التراسونیک با قدرت ۱۰۰ درصد با فرکانس ۶۰ کیلو هرتز در حمام آب یخ قرار می دهیم.



شکل ۸: بررسی اثر تلفیق امواج فراصوت، ازون با نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در تخریب آلاینده

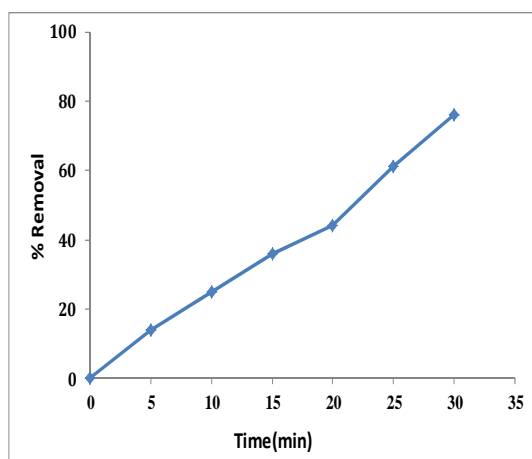
(فراصوت با قدرت ۱۰۰ درصد فرکانس ۶۰ کیلوهرتز، $[TiO_2]_0 = 0.2 \text{ g/l}$ ، $[DNBP]_0 = 40 \text{ mg/l}$ $[O_3]_0 = 3 \text{ mg/l}$ pH=6.5)



شکل ۷: بررسی اثر تلفیق امواج فراصوت با ازون در تخریب آلاینده (فراصوت با قدرت ۱۰۰ درصد، فرکانس ۶۰ کیلوهرتز $[DNBP]_0 = 40 \text{ mg/l}$ $[O_3]_0 = 3 \text{ mg/l}$ pH=6.5)

از این نمودار نتیجه می‌گیریم که در کوپل سونولیز با ازونولیز در حضور نانو ذرات تیتانیم دی اکسید درصد تخریب آلاینده دی نیترو بوتیل فنل افزایش یافته است. که تاثیر نانو ذرات تیتانیم دی اکسید را نسبت به نمودار قبلی نشان می‌دهد.

تغییرات درصد TOC در فرایند ترکیبی استفاده از التراسونیک، ازون، نانو ذرات تیتانیم دی اکسید



شکل ۹: نمودار خطی تغییرات درصد TOC طی فرایند ترکیبی

(فراصوت با قدرت ۱۰۰ درصد، فرکانس ۶۰ کیلوهرتز $[TiO_2] = 0.2 \text{ g/l}$ $[DNBP]_0 = 40 \text{ mg/l}$ $[O_3]_0 = 3 \text{ mg/l}$ pH=6.5)

از این نمودار نتیجه می‌گیریم که در کوپل سونولیز با ازونولیز درصد تخریب آلاینده دی نیترو بوتیل فنل افزایش یافته است. این هم به دلیل افزایش سرعت تخریب ازون با بکارگیری التراسونیک می‌باشد. با عملکرد امواج فراصوت محدودیت-های انتقال جرم مربوط به فرایند ازون حذف می‌شود، بنابراین جذب ازون در محلول و کاربرد آن افزایش می‌یابد.

بررسی اثر سونولیز کوپل شده با ازون در حضور نانو تیتانیم دی اکسید در تخریب آلاینده

در این آزمایش نیز محلول ۴۰ mg/l به حجم ۲۵۰ سی سی آماده کرده و به آن غلظت بهینه نانو ذرات تیتانیم دی اکسید برابر ۰/۲ g/l، اضافه می‌کنیم. سپس با تزریق ازون به غلظت ۳ میلی گرم برلیتر، محلول را در حمام آب یخ به مدت ۱۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت با قدرت ۱۰۰ درصد (فرکانس ۶۰ کیلوهرتز) قرار می‌دهیم.

خارج می‌شود. و این نتایج نشان از کارکرد بسیار مطلوب فرایند ترکیبی $US/TiO_2/O_3$ دارد.

منابع

[13] Burrows, H.D., Canle Lb, M., Santaballab, J.A., Steenkenc, S., 2002, Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Vol. 67, PP. 71-108.

[14] Seungmin, N., Sanghyun, C., SebN, L., Seungkwan, H., Jeehyeyong K., 2011, Addition of sonochemical reactor to the solar photocatalytic compound parabolic concentrators system, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 50, PP. 07-14.

۱۵- علی دادی، ح، مرتضوی، س. م.، ۱۳۷۹، ضد عفونی کننده‌ها در تصفیه آب و فاضلاب، انتشارات شرکت آب و فاضلاب استان اصفهان.

۱۶- پیکری، م. مهربانی، ا. زمستان ۱۳۸۵، مبانی تصفیه آب اصفهان ارکان دانش چاپ دوم صفحات ۳۰۰-۲۷.

[17] Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R., 1996, *Ozone in water Treatment Application and Engineering*, Lewis Publisher.

[18] Alonso, D.H., Beltran, J., Anton, J., Garcia, J., Dominquez, J.R., 2000, *Ozone Treatment of Olive Mil Wastewater*, *Grasas Acetics*, Vol. 51, PP. 301-306.

[19] Wenyu, C., 2010, *Sonophotocatalytic degradation of phenol under visible light irradiation*, department of chemical engineering tatung university, Vol. 67, PP. 2384-2391.

[20] Guettai, N., Ait, Amar, H., 2005, *Photocatalytic degradation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension*. *Desalination*, Vol. 185, PP. 439-448.

[21] Kidak, R., Ince, N.H., 2006, *Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: a review of current research*, *Ultrason. Sonochem.* Vol. 13, PP. 195-199.

[22] Stockinger, h., Heinzle, E., Kut, O.M., 1995, *Removal of chloro and nitro aromatic wastewater pollutant by ozonation and biotreatment*, *Environmental Science Technology*, Vol. 29, pp. 2016-2022.

[23] Wu, J., Rudy, K., Spark, J., 2000, *Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxides*, *Advances in Environmental Research*, Vol. 4, PP. 339-346.

[24] Andrew, P.K., Zeng, Yu., (2002), *Degradation of pentachlorophenol by Ozonation and biodegradability of intermediates* *Water Research*. Vol. 36, PP. 4243-4254.

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

با توجه به اینکه آزمایش ترکیبی استفاده از فراصوت، ازون، نانو ذرات تیتانیم دی اکسید نتیجه ی بسیار مطلوبی نشان داد.

لذا از نمونه‌های این آزمایش TOC گرفتیم تا میزان حذف TOC را بدست آوریم که مشاهده شد ۷۶ درصد حذف TOC بدست آمد و این گویای این است که مقادیر بسیار بالایی از دی نیترو بوتیل فنل به صورت معدنی از محلول

[1] Wang, H., Dong, J., Jiang F., 2010, Study on the treatment of 2- sec butyl-4,6-dinitro phenol (DNBP) wastewater by ClO_2 in the presence of aluminum oxide as catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 183, PP. 347-352.

[2] Liotta, L.F., Gruttadauriab, Carloc, G.D., Perrinid, G., Librandod, V., 2008, Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, PP. 588-606

[3] Visscher, D., Langenlov, N., 1998, Degradation of o-chlorophenol using sonication and sonication assisted by hydrogen peroxide., *ultrason. Sonochem.* Vol. 5, PP. 1325-1332.

[4] 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.

[5] Neppolian, Q., Wang, H., Jung, H., 2007, *ultrasonc- assisted method of peration of TiO_2 nano- particles: Characterization, proprties and 4- chlorophenol removal application*, *ultrasonics sonochemistry*. Vol. 43, PP. 649-658.

[6] Wang, H., Liua, S.C., Zhanga, X.Y., 2009, Preparation and application of sustained release microcapsules of potassium ferrate(VI) for dinitro butyl phenol (DNBP) wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 169, PP. 448-453.

[7] Ameta, G., Vaishnav, P., Malkani, k., 2009, *sonolytic, photocatalytic, and sono phtocatalytic degradation of Toluidine Blue*. *J. ind. Council chem*, Vol. 134, PP. 100-105.

[8] Maleki, A., Mahvi, H.A., Ebrahimi, R., Zandsalimi, Z., 2009, Study of photochemical and sonochemical processes efficiency degradation of dyes in aqueous solution, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 27, PP. 1805-1810.

[9] Neppolion, B., Ciceri, L., Claudia, L, Grieser, F., 2009, *Sonophotocatalytic degradation of 4-chlorophenol using Bi_2O_3/Ti_2O_4 as a visible light responsive photocatalyst*, *ultrasonic sonochemistry*, Vol. 15, PP. 125-131.

[10] Qian Zhangb, Wen-Feng Jianga, Hui-Long Wangb., Mao-Du Chenb., 2009, *Oxidative degradation of dinitro butyl phenol (DNBP) utilizing hydrogen peroxide And solar light over a Al_2O_3 -supported Fe(III)-5-sulfosalicylic acid (ssal) catalyst*. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 176, PP. 1058-1063.

[۱۱] Adams, C.D., Cozzens, R.A., Kim, B.J., 1997, *Effects of Ozonation on th biodegradability of substituted phenols*. *Water Res.* Vol. 31, PP. 2655-2663.

[12] Hoigne, j., 1982. In: Rice, R.G., Netzer, A. Eds., *Handbook of Ozone Technology and Applications*, Chapter 12, Mechanisms, Rates and Selectivities of Oxidations of Organic Compounds Initiated by Ozonation of Water. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, pp. 341-379.

- [26] Chu, W., Wong, C. C., 2003, Disappearance model for the prediction of trichlorophenol ozonation, *Chemosphere*, Vol.51, PP.289-294.
- [27] Enric Brillas, Juan Carlos Calpe, Pere-Lluís Cabot, 2003, Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol, 46, PP.381-391.
- [28] Trapido, M., Veressinina, Y., Munter, R., 2004, Catalytic ozonation as a means for degradation of resistant compounds, *Eco-Balt Conferens*, Riga.
- [29] Kubo, K., Matsuoka, A., 2005, study degradation of phenol by ultrasonic irradiation in presence of TiO₂, *Yonemot, ultrason, sonochem*. Vol. 12, PP.145-152.
- [30] Nusheva, L., Parisheva, Z., 2007, Ozonation of aqueous solution of acid, *Environment Protection Engineering*, Vol.30, PP.13-22.
- [31] Adrian, M., Silva, T., Ekaterini, N., 2007, sonophotocatalytic/H₂O₂ Degradation of phenolic compounds in agro-industrial effluents. *Catalysis today*, Vol. 124, PP. 232-239.
- [32] Yang, Y., Ma, J., Qin, Zhai, X., 2007, Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ Catalyzed ozonation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol.267, PP.41-48.
- [33] Ren-Jang Wu, Chiing-Chang Chena, Ming-Hung Chenb, Chung-Shin Lua, 2009, Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: Parameter study and reaction pathways. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 162, PP.945-953.
- [34] Shen, J.M., Chen, Z.L., Xu, Z.Z., Li, X.y., Xu, B.b., Qi, F., 2008, Kinetics and mechanism of degradation of p-chloronitrobenzene in water by ozonation, *Journal of Hazardous Material*, Vol.152, PP. 1325-1331.
- [35] Cooper, C., Burch, R., 1999, An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation, *Water Research*, Vol.33, PP. 3695-3700.