

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

حق چاپ برای دانشگاه اورمیه محفوظ می باشد.

۱۳۸۷/۳/۱



ازناسیون کاتالیتیکی پارا نیتروفنل با TiO_2

حامد مژده وری

دانشکده علوم

گروه شیمی

۱۳۸۸

پایاننامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

۱۳۸۹ / ۴ / ۸

اساتید راهنما:

دکتر نادر نوروزی پسیان

دکتر صمد مؤتمنی طباطبایی

طرح و تصاویر از سوی نویسنده
توسط آقای

۱۳۸۷۳۱

مورد پذیرش هیات محترمہ

پایان نامہ : تاریخ ۱۷/۱۲/۸۸ شماره :

داوران با رتبه عالی و نمبر ۱۶ قرار گرفت .

۱-

ن
۱۷/۱۲/۸۸
۱۶

۱- استاد راهنما و رئیس هیئت داوران : استاد محمد رفیق صاحب

۲- استاد مشاور : _____

۳- داور خارجی : سید علی محمد
۸۸،۶۳۰

۴- داور داخلی : سید علی محمد

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی : سید علی محمد

تقدیم به استاد بزرگوارم دکتر صمد مؤتمنی طباطبایی

تقدیم به پدر و مادرم که خاک پایشانم

تقدیم به همسر عزیز و مهربانم

تقدیم به خواهران گرامیم

تقدیم به همکاران گرامیم در نیروگاه حرارتی تبریز

تقدیر و تشکر

سپاس خداوندی را که به مدد الطافش، توفیق بهره‌گیری از دریای بیکران دانش حاصل شد. بر خود وظیفه می‌دانم که مراتب سپاس و قدردانی خودم را از اساتید و بزرگواران اعلام دارم:

- استاد فرزانه و ارجمندم جناب آقای دکتر صمد مؤتمنی طباطبایی که ایشان حق استادی و پدری بر گردن اینجانب دارند و با رهنمودها و تجربیات ارزنده علمی خود مسیر صعود از پله های ترقی علم و دانش و انسانیت را به من آموختند و نموداری از زندگی علمی و اخلاقی را برای آینده من به تصویر کشیدند.
- استاد گرامیم جناب آقای دکتر نورزی پسبان که زحمات زیادی برای اینجانب کشیدند.
- مدیر محترم گروه شیمی جناب آقای دکتر نجفی
- اساتید محترم آقایان پروفسور خلفی، برادرانی، دکتر اسم حسینی و ...
- ریاست محترم دانشکده علوم و دانشگاه ارومیه
- مدیر محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر استادباشی
- کارکنان محترم آموزش شیمی و آموزش دانشکده علوم
- مدیریت محترم شرکت مدیریت تولید برق آ.شرقی جناب آقای مهندس مسافری و مدیر محترم امور شیمی شرکت مدیریت تولید برق آ.شرقی جناب آقای مهندس نجف زاده و همکاران گرامی در دفتر فنی و مهندسی و آزمایشگاه شیمی نیروگاه حرارتی تبریز که همیشه حامی، مشوق و یاری‌رسان اینجانب در طول تحصیل بودند.
- دوستان عزیزم آقایان ابراهیم مختاری، محمد حاتمی، سجاد احمدی و ...

و در آخر آرزوی سلامتی و تندرستی را برای این عزیزان و خانواده محترمشان از خداوند منان خواهانم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده
۲	(۱) مقدمه
۲	(۱-۱) بحث کلی و اهداف
۴	(۲-۱) مقدمه ای بر ازن و کاربرد آن
۴	(۱-۲-۱) تاریخچه ازن
۴	(۲-۲-۱) خواص ازن
۴	(۱-۲-۲-۱) خواص فیزیکی ازن
۵	(۲-۲-۲-۱) تجزیه ازن
۵	(۳-۲-۱) آغازکننده‌ها، تقویت‌کننده‌ها و بازدارنده‌های واکنش‌های تجزیه ازن
۵	(۱-۳-۲-۱) آغازکننده‌ها
۶	(۲-۳-۲-۱) تقویت‌کننده‌ها
۶	(۳-۳-۲-۱) بازدارنده‌ها
۶	(۴-۲-۱) اندازه گیری ازن
۶	(۱-۴-۲-۱) اندازه گیری ازن در فاز مایع
۷	(۵-۲-۱) روشهای اندازه گیری ازن در فاز مایع
۷	(۶-۲-۱) سوابق صنعتی استفاده از ازن در ایران
۸	(۷-۲-۱) ازن به عنوان اکسید کننده و مقایسه آن با سایر اکسید کننده‌ها
۸	(۸-۲-۱) کاربرد عملی ازن
۹	(۹-۲-۱) استفاده از ازن در کشورهای مختلف جهان
۱۰	(۱۰-۲-۱) جنبه‌های اقتصادی ازناسیون و مشکلات آن
۱۱	(۳-۱) ایجاد آلودگی در صنایع تولید کننده مشتقات آروماتیکی
۱۳	(۴-۱) پیشینه تحقیق
۲۱	(۱-۴-۱) حذف ترکیباتی آلی شیمیایی
۲۲	(۱-۱-۴-۱) هیدروکربنهای آلیفاتیک و مشتقات هالوژنه آنها
۲۳	(۲-۱-۴-۱) الکلها، اترها، آلدئیدها، اسیدهای کربوکسیلیک
۲۳	(۳-۱-۴-۱) ترکیبات آروماتیک
۲۳	(۴-۱-۴-۱) فنل و مشتقات آن
۳۸	(۲) بحث و بررسی
۳۸	(۱-۲) اثر pH
۳۸	(۱-۱-۲) نتایج UV
۳۸	(۱-۱-۱-۲) UV برای واکنش ازناسیونی غیرکاتالیتیکی محلول آبی پارانیتروفنل

۳۸	۲-۱-۱-۲) نتایج UV برای واکنش از ناسیونی کاتالیتیکی محلول آبی پارانیتروفل
۳۹	۲-۱-۲) نتایج HPLC
۴۰	۲-۱-۲-۱) نتایج HPLC برای واکنش از ناسیونی غیر کاتالیتیکی محلول آبی پارانیتروفل
۴۱	۲-۲-۱-۲) نتایج HPLC برای واکنش از ناسیونی کاتالیتیکی محلول آبی پارانیتروفل
۴۱	۳-۱-۲) نتایج COD
۴۱	۱-۳-۱-۲) نتایج COD برای واکنش از ناسیونی غیر کاتالیتیکی محلول آبی پارانیتروفل
۴۲	۲-۳-۱-۲) نتایج COD برای واکنش از ناسیونی کاتالیتیکی محلول آبی پارانیتروفل
۴۲	۴-۱-۲) نتایج TOC
۴۳	۱-۴-۱-۲) نتایج TOC برای واکنش از ناسیونی غیر کاتالیتیکی محلول آبی پارانیتروفل
۴۳	۲-۴-۱-۲) نتایج TOC برای واکنش از ناسیونی کاتالیتیکی محلول آبی پارانیتروفل
۴۴	۵-۱-۲) نتایج نیترات
۴۴	۱-۵-۱-۲) نتایج نیترات برای واکنش از ناسیونی غیر کاتالیتیکی محلول آبی پارانیتروفل
۴۶	۲-۵-۱-۲) نتایج نیترات برای واکنش از ناسیونی کاتالیتیکی محلول آبی پارانیتروفل
۴۹	۲-۲) اثر کاتالیزور TiO_2
۴۹	۳-۲) بررسی نتایج
۵۲	۳) بخش تجربی
۵۵	۱-۳) روش کار
۵۵	۱-۱-۳) مواد مورد نیاز
۵۸	۲-۱-۳) دستگاهها و وسایل مورد نیاز
۶۱	۳-۱-۳) سیستم کلی پیلوت تحقیق
۶۱	۱-۳-۱-۳) روش آزمایش اندازه گیری غلظت ازن
۶۴	۴-۱-۳) آماده سازی اولیه
۶۷	۵-۱-۳) اندازه گیری پارانیتروفل با استفاده از دتکتور UV
۶۷	۶-۱-۳) اندازه گیری پارانیتروفل با استفاده از دستگاه HPLC
۶۹	۷-۱-۳) اندازه گیری TOC
۷۱	۸-۱-۳) اندازه گیری COD
۷۹	۹-۱-۳) اندازه گیری یون نیترات
۸۲	ضمائم و پیوستها
۹۱	منابع

فهرست جدولها و اشکال

صفحه

جدولها

فصل اول

۲۷	۱-۱) نتایج مربوط به درجه تخریب (%)، تشکیل نیترات (%). و نسبت BOD ₇ /COD
۳۰	۲-۱) مقادیر pH خروجی در pH ورودی ۲/۶۵
۳۰	۳-۱) مقادیر pH خروجی در pH ورودی ۵/۹۸
۳۴	۴-۱) تغییر درصد COD نسبت به دز ازن

فصل دوم

۳۹	۱-۲) اثر pH بر تغییرات جذب UV ترکیب مورد نظر در غیاب کاتالیزور TiO ₂ بصورت تابعی از زمان
۴۰	۲-۲) اثر pH بر تغییرات درصد A/A ₀ ترکیب مورد نظر در غیاب کاتالیزور TiO ₂ بصورت تابعی از زمان
۴۱	۳-۲) اثر pH بر تغییرات درصد تخریب ترکیب مورد نظر در غیاب کاتالیزور TiO ₂ بصورت تابعی از زمان
۴۲	۴-۲) اثر pH بر تغییرات جذب UV ترکیب مورد نظر در حضور کاتالیزور TiO ₂ بصورت تابعی از زمان
۴۳	۵-۲) اثر pH بر تغییرات درصد A/A ₀ ترکیب مورد نظر در حضور کاتالیزور TiO ₂ بصورت تابعی از زمان
۴۴	۶-۲) اثر pH بر تغییرات درصد تخریب ترکیب مورد نظر در حضور کاتالیزور TiO ₂ بصورت تابعی از زمان
۴۵	۷-۲) اثر pH بر تغییرات مقدار ترکیب مورد نظر به صورت تغییرات سطح زیر پیک در غیاب کاتالیزور TiO ₂ ...
۴۶	۸-۲) اثر pH بر تغییرات درصد Area/Area ₀ ترکیب مورد نظر در غیاب کاتالیزور TiO ₂ بصورت تابعی از زمان
۴۷	۹-۲) اثر pH بر تغییرات درصد تخریب ترکیب مورد نظر در غیاب کاتالیزور TiO ₂ بصورت تابعی از زمان
۴۸	۱۰-۲) اثر pH بر تغییرات مقدار ترکیب مورد نظر به صورت تغییرات سطح زیر پیک در حضور کاتالیزور TiO ₂ ...
۴۹	۱۱-۲) اثر pH بر تغییرات درصد Area/Area ₀ ترکیب مورد نظر در حضور کاتالیزور TiO ₂ بصورت تابعی از زمان
۵۰	۱۲-۲) اثر pH بر تغییرات درصد تخریب ترکیب مورد نظر در حضور کاتالیزور TiO ₂ بصورت تابعی از زمان
۵۱	۱۳-۲) اثر pH بر حذف COD محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در غیاب کاتالیزور TiO ₂
۵۲	۱۴-۲) تغییرات درصد COD/COD ₀ محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در غیاب کاتالیزور TiO ₂
۵۳	۱۵-۲) تغییرات درصد حذف COD محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در غیاب کاتالیزور TiO ₂
۵۴	۱۶-۲) تغییرات حذف COD محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در حضور کاتالیزور TiO ₂
۵۵	۱۷-۲) تغییرات درصد COD/COD ₀ محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در حضور کاتالیزور TiO ₂
۵۶	۱۸-۲) تغییرات درصد حذف COD محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در حضور کاتالیزور TiO ₂
۵۷	۱۹-۲) تغییرات حذف TOC محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در غیاب کاتالیزور TiO ₂
۵۸	۲۰-۲) تغییرات درصد TOC/TOC ₀ (%) محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در غیاب کاتالیزور TiO ₂
۵۹	۲۱-۲) تغییرات درصد حذف TOC محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در غیاب کاتالیزور TiO ₂
۶۰	۲۲-۲) تغییرات حذف TOC محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در حضور کاتالیزور TiO ₂
۶۱	۲۳-۲) تغییرات درصد TOC/TOC ₀ محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در حضور کاتالیزور TiO ₂
۶۲	۲۴-۲) تغییرات درصد حذف TOC محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در حضور کاتالیزور TiO ₂
۶۳	۲۵-۲) تغییرات غلظت یون NO ₃ ⁻ در طول ازناسیون محلول ترکیب مورد نظر در غیاب کاتالیزور TiO ₂
۶۴	۲۶-۲) تغییرات درصد تشکیل یون NO ₃ ⁻ در طول ازناسیون محلول ترکیب مورد نظر در غیاب کاتالیزور TiO ₂

- ۶۵ ۲۷-۲) تغییرات غلظت (ppm) یون NO_3^- در طول از ناسیون محلول ترکیب مورد نظر در حضور کاتالیزور TiO_2
- ۶۶ ۲۸-۲) تغییرات درصد تشکیل یون NO_3^- در طول از ناسیون محلول ترکیب مورد نظر در غیاب کاتالیزور TiO_2

شکلها

فصل اول

- ۱-۱) نمودار کاربرد ازن در واحدهای تصفیه آب در آمریکا
- ۱۵ ۲-۱) نمودار غلظت باقیمانده ترکیب (۲۳) بر حسب زمان و تأثیر فشار جزئی ازن
- ۱۶ ۳-۱) نمودار غلظت باقیمانده ترکیب (۲۱) بر حسب زمان و تأثیر حضور ترکیب (۲۵)
- ۱۷ ۴-۱) نمودار غلظت باقیمانده ترکیب (۲۴) بر حسب زمان، در حضور ترکیب (۲۵)
- ۱۸ ۵-۱) نمودار غلظت باقیمانده فنل‌های مطالعه شده در طول از ناسیون مخلوط آنها در آب و تأثیر غلظت اولیه مواد آلی
- ۱۹ ۶-۱) نمودار مقدار TOD تئوری بر حسب زمان در طول از ناسیون مخلوط آبی فنل‌ها و تأثیر فشار جزئی ازن
- ۱۹ ۷-۱) نمودار مقدار فنل‌های باقیمانده بر حسب زمان، در طول از ناسیون مخلوط آنها در آب و تأثیر pH
- ۲۰ ۸-۱) نمودار غلظت فنل‌های مورد مطالعه و ازن واکنش نداده بر حسب زمان در طول از ناسیون آنها در آب و تأثیر pH
- ۲۵ ۹-۱) طرح از ناسیون فنل
- ۲۶ ۱۰-۱) نمودار روند تخریب نیترو فنلها (به صورت تنها و مخلوط)
- ۲۷ ۱۱-۱) نمودار حذف COD در طول تخریب نیترو فنل‌های تنها و نیترو فنل‌های مخلوط به وسیله از ناسیون در pH اولیه ..
- ۲۸ ۱۲-۱) نمودار حذف TOC در طول تخریب نیترو فنل‌های تنها به وسیله از ناسیون
- ۲۹ ۱۳-۱) نمودار تخریب نیترو فنلها نسبت به تشکیل نترات در طول واکنش از ناسیونی در pH اولیه ۲/۵ و ۹/۵.
- ۳۰ ۱۴-۱) نمودار اثر pH بر از ناسیون در تخریب نیترو بنزن
- ۳۱ ۱۵-۱) نمودار اثر pH روی از ناسیون کاتالیز شده نیترو بنزن
- ۳۲ ۱۶-۱) نمودار تأثیر pH در تخریب کاتالیتیکی نیترو بنزن.
- ۳۳ ۱۷-۱) نمودار اثر pH اولیه در سرعت تخریب پارانیتر وتولون
- ۳۳ ۱۸-۱) نمودار مقایسه روش از ناسیون تنها، سونولیز تنها و روش از ناسیون ترکیبی با سونولیز در حذف ترکیب (۴۰)
- ۳۵ ۱۹-۱) نمودار اثر دز ازن روی حذف COD ترکیب ۵۵ نسبت به غلظت اولیه COD ۳۲۹ میلی گرم در لیتر
- ۳۵ ۲۰-۱) نمودار اثر دز ازن روی حذف COD ترکیب ۵۴ نسبت به غلظت اولیه COD : ۲۶۷ میلی گرم بر لیتر
- ۳۶ ۲۱-۱) نمودار ایزوتروم پایدار ترکیب (۲۱) - ترکیب (۵۷) در دمای ۲۹۳ درجه کلوین.
- ۳۷ ۲۲-۱) نمودار واکنش از ناسیونی ترکیب ۲۱ با ترکیب ۵۷

فصل دوم

- ۳۹ ۱-۲) اثر pH بر تغییرات جذب UV ترکیب مورد نظر در غیاب کاتالیزور TiO_2 بصورت تابعی از زمان
- ۴۰ ۲-۲) اثر pH بر تغییرات درصد A/A_0 ترکیب مورد نظر در غیاب کاتالیزور TiO_2 بصورت تابعی از زمان
- ۴۱ ۳-۲) نمودار اثر pH بر تغییرات درصد تخریب ترکیب مورد نظر بصورت تابعی از زمان
- ۴۲ ۴-۲) اثر pH بر تغییرات جذب UV ترکیب مورد نظر در حضور کاتالیزور TiO_2 بصورت تابعی از زمان
- ۴۳ ۵-۲) اثر pH بر تغییرات درصد A/A_0 ترکیب مورد نظر در حضور کاتالیزور TiO_2 بصورت تابعی از زمان
- ۴۴ ۶-۲) اثر pH بر تغییرات درصد تخریب ترکیب مورد نظر در حضور کاتالیزور TiO_2 بصورت تابعی از زمان
- ۴۵ ۷-۲) اثر pH بر تغییرات مقدار ترکیب مورد نظر به صورت تغییرات سطح زیر پیک در غیاب کاتالیزور TiO_2 ...
- ۴۶ ۸-۲) اثر pH بر تغییرات درصد Area/Area_0 ترکیب مورد نظر در غیاب کاتالیزور TiO_2 بصورت تابعی از زمان

- ۴۷ اثر pH بر تغییرات درصد تخریب ترکیب مورد نظر در غیاب کاتالیزور TiO_2 بصورت تابعی از زمان
- ۴۸ اثر pH بر تغییرات مقدار ترکیب مورد نظر به صورت تغییرات سطح زیر پیک در حضور کاتالیزور TiO_2 ...
- ۴۹ اثر pH بر تغییرات درصد $Area/Area_0$ ترکیب مورد نظر در حضور کاتالیزور TiO_2 بصورت تابعی از زمان
- ۵۰ اثر pH بر تغییرات درصد تخریب ترکیب مورد نظر در حضور کاتالیزور TiO_2 بصورت تابعی از زمان
- ۵۱ اثر pH بر حذف COD محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در غیاب کاتالیزور TiO_2
- ۵۲ اثر pH بر درصد COD/COD_0 محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در غیاب کاتالیزور TiO_2
- ۵۳ اثر pH بر درصد حذف COD محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در غیاب کاتالیزور TiO_2
- ۵۴ نمودار اثر pH بر حذف COD محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در حضور کاتالیزور TiO_2
- ۵۵ نمودار اثر pH بر درصد COD/COD_0 محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در حضور ...
- ۵۶ نمودار اثر pH بر درصد حذف COD محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در حضور کاتالیزور TiO_2
- ۵۷ نمودار اثر pH بر حذف TOC محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در غیاب کاتالیزور TiO_2
- ۵۸ نمودار اثر pH بر درصد TOC/TOC_0 محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در غیاب کاتالیزور TiO_2
- ۵۹ نمودار اثر pH بر درصد حذف TOC محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در غیاب کاتالیزور TiO_2
- ۶۰ نمودار اثر pH بر حذف TOC محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در حضور کاتالیزور TiO_2
- ۶۱ نمودار اثر pH بر درصد TOC/TOC_0 محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در حضور ...
- ۶۲ نمودار اثر pH بر درصد حذف TOC محلول ترکیب مورد نظر در طول ازناسیون در حضور کاتالیزور TiO_2
- ۶۳ نمودار اثر pH بر تشکیل یون NO_3^- در طول ازناسیون محلول ترکیب مورد نظر در غیاب کاتالیزور TiO_2
- ۶۴ نمودار اثر pH بر درصد تشکیل یون NO_3^- در طول ازناسیون محلول ترکیب مورد نظر در غیاب ...
- ۶۵ نمودار اثر pH بر تشکیل یون NO_3^- در طول ازناسیون محلول ترکیب مورد نظر در حضور کاتالیزور TiO_2
- ۶۶ نمودار اثر pH بر درصد تشکیل یون NO_3^- در طول ازناسیون محلول ترکیب مورد نظر در غیاب ...
- ۶۸ نتایج UV. نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد تخریب ترکیب مورد نظر در طول واکنش ازناسیونی در $pH = 3$
- ۶۸ نتایج HPLC. نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد تخریب ترکیب مورد نظر در طول واکنش ازناسیونی در $pH = 3$
- ۶۹ نتایج UV. نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد تخریب ترکیب مورد نظر در طول واکنش ازناسیونی در $pH = 6$
- ۶۹ نتایج HPLC. نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد تخریب ترکیب مورد نظر در طول واکنش ازناسیونی در ...
- ۷۰ نتایج UV. نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد تخریب ترکیب مورد نظر در طول واکنش ازناسیونی در $pH = 9/5$
- ۷۰ نتایج HPLC. نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد تخریب ترکیب مورد نظر در طول واکنش ازناسیونی در ...
- ۷۱ نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد حذف COD در $pH = 3$
- ۷۱ نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد حذف COD در $pH = 6$
- ۷۲ نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد حذف COD در $pH = 9/5$
- ۷۲ نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد حذف TOC در $pH = 3$
- ۷۳ نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد حذف TOC در $pH = 6$
- ۷۳ نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد حذف TOC در $pH = 9/5$
- ۷۴ نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد تشکیل یون NO_3^- در $pH = 3$
- ۷۴ نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد تشکیل یون NO_3^- در $pH = 6$

۲-۳: نمودار اثر کاتالیزور TiO_2 بر درصد تشکیل یون NO_3^- در $pH = 9/5$

شکلها

فصل سوم

۳-۱) شماتیک پایلوت پلنت

۳-۲) راکتور تماس جهت اندازه گیری مقدار ازن

فصل چهارم

۴-۱) طیف جذب UV محلول غیر کاتالیتیکی پارانیتروفنل در $pH = 3$ قبل و بعد از ۳۰ دقیقه اعمال ازن ...

۴-۲) طیف جذب UV محلول غیر کاتالیتیکی پارانیتروفنل در $pH = 6$ قبل و بعد از ۳۰ دقیقه اعمال ازن ($\lambda = 317 \text{ nm}$)

۴-۳) طیف جذب UV محلول غیر کاتالیتیکی پارانیتروفنل در $pH = 9/5$ قبل و بعد از ۳۰ دقیقه اعمال ازن ($\lambda = 401 \text{ nm}$)

۴-۴) طیف جذب UV محلول کاتالیتیکی پارانیتروفنل در $pH = 3$ قبل و بعد از ۳۰ دقیقه اعمال ازن ($\lambda = 317 \text{ nm}$)

۴-۵) طیف جذب UV محلول کاتالیتیکی پارانیتروفنل در $pH = 6$ قبل و بعد از ۳۰ دقیقه اعمال ازن ($\lambda = 317 \text{ nm}$)

۴-۶) طیف جذب UV محلول کاتالیتیکی پارانیتروفنل در $pH = 9/5$ قبل و بعد از ۳۰ دقیقه اعمال ازن ($\lambda = 401 \text{ nm}$)

۴-۷) طیف HPLC محلول غیر کاتالیتیکی پارانیتروفنل در $pH = 3$ در طول ۳۰ دقیقه اعمال ازن

۴-۸) طیف HPLC محلول غیر کاتالیتیکی پارانیتروفنل در $pH = 6$ در طول ۳۰ دقیقه اعمال ازن

۴-۹) طیف HPLC محلول غیر کاتالیتیکی پارانیتروفنل در $pH = 9/5$ در طول ۳۰ دقیقه اعمال ازن

۴-۱۰) طیف HPLC محلول کاتالیتیکی پارانیتروفنل در $pH = 3$ در طول ۳۰ دقیقه اعمال ازن

۴-۱۱) طیف HPLC محلول کاتالیتیکی پارانیتروفنل در $pH = 6$ در طول ۳۰ دقیقه اعمال ازن

۴-۱۲) طیف HPLC محلول کاتالیتیکی پارانیتروفنل در $pH = 9/5$ در طول ۳۰ دقیقه اعمال ازن

۴-۱۳) ویاالهای اندازه گیری COD

۴-۱۴) دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR-5000 جهت اندازه گیری نیترات و COD

۴-۱۵) دستگاه ترمو راکتور یا انکوباتور DR200

۴-۱۶) دستگاه اندازه گیری TOC مدل TOC-VCH

چکیده

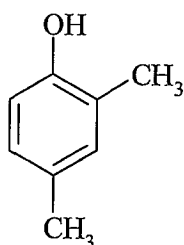
نیتروفنل‌ها به علت سمیت بالا و هضم بیولوژیکی پایین از اهمیت بالایی به عنوان آلوده‌کننده‌های زیست محیطی برخوردار هستند. نگرانی جهانی در مورد آلودگیهای وارد شده به آبهای سطحی و زیر زمینی توسط ترکیبات آلی مختلف در طول چند دهه اخیر وجود داشته است. ترکیبات فنلی به طور گسترده در تولید حشره کشها، داروها و مواد صنعتی شیمیایی دیگر به کار می‌روند. بنابراین حذف نیتروفنل از پساب یک مشکل زیست محیطی جدی می باشد. در بین روشهای تجزیه، روش اکسیداسیون شیمیایی به عنوان یک تکنیک مؤثر برای حذف چنین ترکیبات سمی و آلوده‌کننده‌های خطرناک پیشنهاد می‌شود. به طور مشابه ثابت شده است که تصفیه به روش ازناسیون هم به طور مستقیم و هم به طور غیر مستقیم در تجزیه آلوده‌کننده‌های آلی مؤثر می‌باشد. روش اکسیداسیون پیشرفته جهت حذف مولکول پارا نیتروفنل از آب مقطر با استفاده از ازن تنها و ازن در حضور کاتالیزور TiO_2 مورد بررسی قرار گرفته است. نمونه‌هایی از محلول پارا نیتروفنل به غلظت ۱۶ میلی‌گرم بر لیتر که به طور طبیعی در پساب‌های صنایع تولید دارو (۱۰-۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) یافت می‌شوند در سه شرایط شیمیایی pH ۳، ۶ و ۹/۵ تهیه گردید. pH اولیه نمونه برابر ۶ و غلظت ازن تزریقی ۵/۶۴ میلی‌گرم بر لیتر می باشد. تأثیر pH اولیه و کاتالیزور در تخریب محلول آبی پارا نیتروفنل مطالعه شده است. از نتایج حاصل از UV و HPLC جهت مطالعه و بررسی تأثیر pH اولیه و کاتالیزور بر سرعت و درصد تخریب پارانیتروفنل در طول زمان واکنش ازناسیون استفاده شده است. pH اولیه قلیایی تأثیر مثبتی در افزایش سرعت تخریب پارا نیتروفنل در حضور و غیاب کاتالیزور TiO_2 داشته است. اثر کاتالیزور در pH های متفاوت مورد ارزیابی قرار گرفته است. کاتالیزور نیز در pH اولیه ۶ تأثیر مثبتی در افزایش سرعت تخریب کاتالیتیکی و غیر کاتالیتیکی پارا نیتروفنل در طول واکنش ازناسیونی داشته است. درصد حذف شاخصهای COD، TOC و درصد تشکیل یون نیترات در طول واکنش کاتالیتیکی و غیر کاتالیتیکی ازناسیون پارانیتروفنل مورد بررسی قرار گرفته است. تأثیر pH اولیه و کاتالیزور در حذف COD و TOC و تشکیل یون نیترات به دست آمده است. pH اولیه اسیدی تأثیر مثبتی در حذف پارامترهای COD و TOC و تشکیل یون نیترات در حضور و غیاب کاتالیزور داشته است. کاتالیزور نیز در pH اولیه ۶ تأثیر مثبتی در حذف پارامترهای شیمیایی COD و TOC و تشکیل یون نیترات داشته است. پایاننامه حاضر نشان می‌دهد که ازناسیون یک روش سالم، اقتصادی و مطمئن برای حذف نیتروآروماتیک‌های این چینی (پارانیتروفنل) از پساب صنایع مختلف می‌باشد.

واژگان کلیدی: ازناسیون، پارا نیتروفنل، تخریب، نیترات، کاتالیست TiO_2 ، COD، TOC

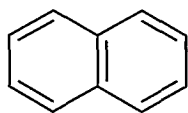
۱- مقدمه

۱-۱- بحث کلی و اهداف

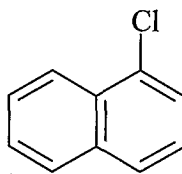
در پساب واحدهای تولید محصولات پایین دستی، انواع مشتقات نیترو و کلرو بنزن وجود دارد که به صورت گونه‌های مختلفی ظاهر می‌شود که هیچکدام قابل حذف بیولوژیکی نیستند. واحدهای تولیدی مواد اولیه دارو، واحدهای تولید سمهای کشاورزی (علف‌کشها و آفت‌کشها) و واحدهای تولیدی فرآورده‌های میان دستی و پایین دستی مشتقات آروماتیکی پتروشیمی، مقادیری از مواد آروماتیکی که در طول فرآیند تولید می‌شود و یا به عنوان ماده اولیه فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرند را در حین تولید توأم با پساب صنعتی وارد محیط زیست می‌نمایند که به شدت سرطان زا می‌باشند. مثلاً در صنعت تولید علف‌کشها می‌توان ۴،۲- دی متیل فنل (۱) را به عنوان یکی از فرآورده‌های عمده نام برد. نفتالن (۲) و کلروفتالن (۳) و ۶،۳،۱- تری کلروفتالن (۴) نیز می‌تواند یکی از آنها باشد که در سمهای کشاورزی به عنوان خوراک فرآیند محسوب می‌شود. در تولید رنگهای صنعتی سنتزی می‌توان به بنزیل آمین (۵) (BA) اشاره نمود و یا می‌توان از تولوئن (۶) به بنزیل کلراید (BC) (۷) رسید که ماده میان دستی تولید فنیل استیک اسید (۸) است که در تهیه آنتی بیوتیکها (پنسیلین و مشابه آن) استفاده می‌شود [۲،۱].



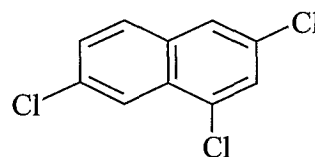
(۱)



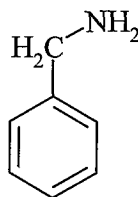
(۲)



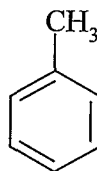
(۳)



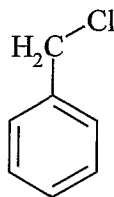
(۴)



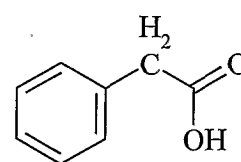
(۵)



(۶)



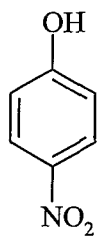
(۷)



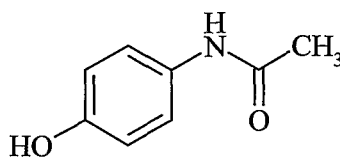
(۸)

در این پایاننامه، بررسی تکنولوژی چگونگی تأثیر واکنش از ناسیون بر روی نمونه‌های تهیه شده از پارانیتروفنل (*p*NP) (۹) در آب مقطر انجام گرفته است. ترکیب (۹) یک ماده میان دستی جهت تولید محصول پایین دستی استامینوفن^۱ (۱۰) است. لازم به ذکر است که روش اعمال O_3 در صنعت به علت نیاز به تزریق پیوسته آن پیچیده تر از آن است که تصور می‌رود. در کوتاه ترین زمان ماند O_3 باید تأثیر خود را با حداکثر راندمان اعمال نماید. لذا در سالهای اخیر به دنبال تسریع فرآیند با استفاده از کاتالیست‌های معمولی و حتی کاتالیست‌های نانو ساختار هستند.

1) Acetaminophen



(۹)



(۱۰)

هدف اصلی این پایاننامه شامل تکنولوژی تزریق ازن به محلول آبی ترکیب (۹) در حضور و غیاب کاتالیزور TiO_2 با غلظتی که به طور مشابه در پساب واحدهای نفت و پتروشیمی و بعضی صنایع استفاده کننده از چنین محصولاتی یافت می شود و تعیین درصد تخریب ترکیب (۹) و شاخص های شیمیایی و بیولوژیکی نمونه ها در طول فرآیند ازناسیون می باشد. اهداف اساسی که در این پایاننامه مورد بررسی قرار گرفته عبارت است از:

۱- شناسایی و تعیین روند تغییرات غلظت ترکیب (۹) در طول زمان واکنش ازناسیونی در pH های مورد مطالعه (۳، ۶ و ۹/۵) با استفاده از روشهای دستگاهی UV-vis و HPLC.

۲- تعیین درصد تخریب ترکیب (۹) در طول زمان واکنش ازناسیون غیرکاتالیتیکی و کاتالیتیکی در pH های مورد مطالعه و رسم نمودارهای مربوطه جهت تعیین تأثیر pH بر سرعت تخریب ترکیب (۹).

۳- ارائه بهترین شرایط شیمیایی pH برای تخریب کاتالیتیکی و غیر کاتالیتیکی ترکیب (۹).

۴- رسم نمودارهای مقایسه ای در pH مشخص برای هر دو واکنش ازناسیون کاتالیتیکی و غیر کاتالیتیکی جهت مطالعه اثر کاتالیزور بر سرعت تخریب ترکیب (۹).

۵- تعیین بهترین شرایط شیمیایی pH جهت تأثیر حداکثر کاتالیزور بر سرعت واکنش ازناسیونی.

۶- تعیین شاخص های COD، TOC و NO_3^- نمونه های تهیه شده در pH های مورد مطالعه در طول واکنش ازناسیون.

۷- تعیین درصد حذف COD و TOC و درصد تشکیل یون نیترات در pH های مورد مطالعه در طول زمان واکنش ازناسیون غیرکاتالیتیکی و کاتالیتیکی و رسم نمودارهای مربوطه جهت تعیین تأثیر pH بر سرعت حذف شاخصهای COD و TOC و سرعت تشکیل یون نیترات.

۸- ارائه بهترین شرایط شیمیایی pH برای حذف کاتالیتیکی و غیر کاتالیتیکی شاخصهای COD و TOC و تشکیل یون نیترات.

۹- رسم نمودارهای مقایسه ای در pH مشخص برای هر دو واکنش ازناسیون کاتالیتیکی و غیر کاتالیتیکی جهت مطالعه اثر کاتالیزور بر حذف شاخصهای زیست محیطی COD و TOC و تشکیل یون نیترات.

۱۰- تعیین بهترین شرایط شیمیایی pH جهت تأثیر حداکثر کاتالیزور بر سرعت حذف شاخصهای COD و TOC و سرعت تشکیل یون نیترات.

1) Chemical Oxygen Demand یا اکسیژن مورد نیاز شیمیایی: منظور از این شاخص زیست محیطی تعیین ناخالصیهای آلی موجود در آب است که می توان آنها را توسط اسید کرومیک اکسید کرده و کربن را به صورت گاز دی اکسید کربن در آورد.

2) Total Organic Carbon یا کل کربن آلی: منظور از این شاخص زیست محیطی تعیین غلظت ناخالصیهای آلی با سوزاندن نمونه و در نتیجه تبدیل کربن به گاز دی اکسید کربن می باشد.

۱-۲- مقدمه ای بر ازن و کاربرد آن

۱-۲-۱- تاریخچه ازن

ازن در سال ۱۸۴۰ طی آزمایشاتی توسط اسچونباین^۱ در الکترولیز سولفوریک اسید کشف شد. اولین بار توانائی ازن برای گندزدائی آب آلوده در سال ۱۸۸۶ بوسیله مارتینس^۲ شناخته شد و از سال ۱۸۹۳ در مقیاس بزرگتر برای گندزدائی آب آشامیدنی در اودشورن^۳ هلند و نیس^۴ فرانسه مورد استفاده قرار گرفت. بطوریکه در سال ۱۹۱۶ حدود ۴۹ درصد از تأسیسات تصفیه آب در اروپا با ظرفیت کل ۸۵ میلیون گالن در روز از ازن استفاده می‌کردند. امروز بیشتر از ۲۰۰۰ واحد تصفیه آب، ازن را به عنوان گندزدا بکار می‌برند که بیشتر آنها در اروپا و از این تعداد حدود ۱۰۰۰ واحد در فرانسه قرار گرفته است. در اوایل قرن بیستم و همزمان با آغاز تحقیقات بر روی خاصیت سمی گازها و طی جنگ جهانی اول، روند گسترش ازناسیون کاهش یافت و استفاده از کلر ارزان قیمت به سرعت گسترش یافت. اما در کشورهایی همچون فرانسه با هزینه تأسیسات ازناسیون پائین، ازناسیون همچنان توسعه یافت. همه این تأسیسات، خصوصاً در فرانسه، ازن را به عنوان یک گندزدا به کار می‌بردند که بهبود مزه و بوی آب هم همراه با گندزدائی قابل دستیابی بود. بنابراین بیشتر کاربردهای اولیه ازن تا دهه ۱۹۵۰ فقط برای گندزدائی و کنترل بو و مزه آب بود.

در دهه ۱۹۶۰ کاربردهای جدید دیگری از ازن مشاهده گردید. برای بسیاری از این کاربردهای نو، ازن طی مراحل اولیه تصفیه به سیستم اضافه می‌گردید. بنابراین اصطلاح پیش ازناسیون یا ازناسیون اولیه متداول شد. تا این زمان ازناسیون در بیشتر موارد، جزو آخرین مرحله تصفیه یا ازناسیون نهائی بود. در اوائل دهه ۱۹۶۰ در فرانسه و آلمان ازن بطور ویژه‌ای برای اکسیداسیون آهن و منگنز موجود در آب استفاده شد.

امروزه بیشتر کاربردهای ازن برای کنترل محصولات ثانویه حاصل از کلریناسیون و تثبیت بیولوژیکی آب می‌باشد. کشف تری‌هالومتانها^۵، بصورت محصولات ثانویه کلریناسیون در سال ۱۹۷۳، انتشار استانداردهای جدید کیفیت آب در ایالات متحده در سال ۱۹۷۹ و همچنین تدوین استانداردهای جدید آب در جوامع اروپائی انگیزه کاربرد ویژه ازن را فراهم کرده است [۳-۵].

۱-۲-۱-۲- خواص ازن

۱-۲-۱-۲-۱- خواص فیزیکی ازن

ازن با وزن مولکولی ۴۸ یک فرم آلوتروپیک از اکسیژن است. ازن یک گاز آبی‌رنگ ناپایدار با بوی تند می‌باشد و از لغت ازن^۶ به معنی بودار گرفته شده است. ازن گازی است سمی، که در شرایط استاندارد، نقطه جوش ۱۱۲- درجه سانتی‌گراد داشته و چگالی آن ۱/۵ برابر از اکسیژن بیشتر است. ازن در درجه حرارت اتاق بی‌رنگ و در حالت مایع به رنگ آبی تیره می‌باشد. ازن مایع خیلی ناپایدار بوده و سریعاً قابل احتراق است.

ازن نور مادون قرمز، مرئی و ماورای بنفش را در طول موج‌های معین جذب می‌کند و جذب ماکزیمم آن در طول موج ۲۵۳۷ نانومتر می‌باشد. حلالیت ازن نسبت به اکسیژن در آب ۱۲ برابر بیشتر است.

1) Schonbein
2) Martenece

3) Oud Shoorn
4) Nice

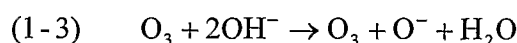
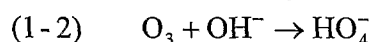
5) Trihalomethanes
6) Ozein

طبیعت الکتروفیلی قوی ازن سبب واکنش‌دهی آن با انواع گوناگون مواد آلی و گروه‌های معدنی استخلاف شده می‌گردد. اکثر واکنش‌های ازن براساس اکسیداسیون پیوندهای دوگانه کربن-کربن (به عنوان یک نوکلئوفیل) یا با گروه‌هایی دارای الکترونها اضافی می‌باشد [۶،۷].

۱-۲-۲- تجزیه ازن

ازن در فاز گازی پایدارتر از فاز آبی می‌باشد. برای مثال، نیمه عمر ازن گازی شکل در اتمسفر محیط ۱۲ ساعت است، در صورتی که نیمه عمر ازن آبی کمتر از ۳۰ دقیقه می‌باشد.

پایداری ازن در محلول تحت تأثیر pH، دما، غلظت ازن و اشعه ماورای بنفش قرار می‌گیرد. حلالیت ازن در آب نیز بسته به میزان ناخالصی‌های موجود در آب متفاوت می‌باشد. دانشمندان زیادی مکانیسم تجزیه خودبخودی ازن را مطالعه کرده‌اند و مکانیسم‌های متعددی برای تجزیه ازن پیشنهاد شده است. در مورد مراحل میانی تجزیه ازن پیشنهاد‌های مختلف گزارش شده است. گونه‌های شیمیایی به وجود آمده، اغلب از نوع خاص و پیچیده می‌باشند. ولی عمدتاً دانشمندان بر این عقیده اتفاق نظر دارند که یونهای هیدروکسید در تجزیه ازن در محلول‌های آبی، همانند کاتالیست عمل می‌کنند. در زیر به چند مورد از این پیشنهادها اشاره شده است:



در مکانیسم‌های پیش‌بینی شده برای واکنش‌های بالا، تولید رادیکال‌های آزاد بعنوان اولین مرحله واکنش در واقع مرحله تعیین سرعت واکنش می‌باشد. دومین مرحله تولید رادیکال‌های پراکسید ($O_2^{\cdot-}$) یا به فرم پروتونی (HO_2) از رادیکال هیدروکسیل (OH) می‌باشد [۷].

۱-۲-۳- آغازکننده‌ها^۱، تقویت‌کننده‌ها^۲ و بازدارنده‌های^۳ واکنش‌های تجزیه ازن

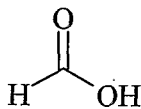
نقش اصلی در آغاز فرایندهای تجزیه ازن بر عهده یونهای هیدروکسیل می‌باشد:

۱-۳-۲-۱- آغازکننده‌ها

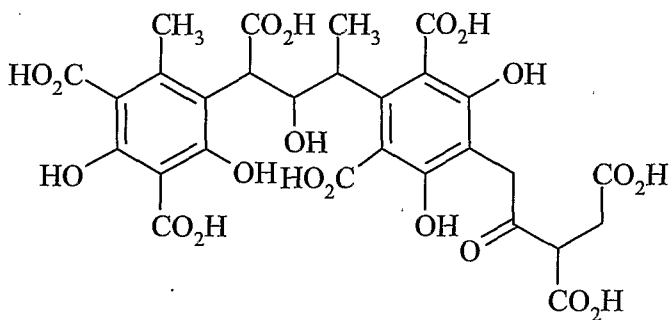
آغاز کننده‌های واکنش تجزیه ازن ترکیباتی هستند که قادر به تشکیل یون پراکسید ($O_2^{\cdot-}$) از یک مولکول ازن هستند. ترکیبات غیر آلی، مانند یونهای هیدروکسیل، هیدروپراکسید و ترکیبات آلی مانند اسید فرمیک^۴ (۱۱) و بعضی از مواد هیومیک^۵ (۱۲) قادر به انجام این کار می‌باشند. اشعه UV نیز در طول موج ۲۵۳/۷ نانومتر توانایی آغاز کردن فرآیند تجزیه را دارد.

1) Initiators 2) Promoters 3) Inhibitors 4) Formic Acid

5) Humic Acid: اسید هیومیک جزو مواد هیومیک بوده، دارای رنگ قهوه‌ای تیره و ماده اصلی تشکیل دهنده ترکیبات آلی موجود در خاک می‌باشد که به بهبود کیفیت فیزیکی و شیمیایی خاک کمک می‌کند. به عنوان پیش ماده برخی سوخته‌های فسفلی در زغال سنگها، زغال ککها، آبهای کوهستانی و اقیانوسها قابل یافت می‌باشد.



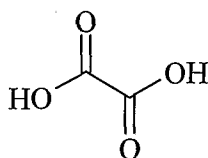
(۱۱)



(۱۲)

۱-۲-۳-۲- تقویت کننده‌ها

همه مولکولهای آلی و غیر آلی قادر به تولید مجدد آنیون سوپراکسید از رادیکال هیدروکسیل جزو تقویت کننده‌های واکنش تجزیه ازن می‌باشند. سرعت واکنش یون پراکساید با ازن در مقایسه با واکنشهای بعدی آن، با سایر مواد محلول موجود در آب خیلی بیشتر است. در نتیجه، آنیون پراکسید می‌تواند تجزیه ازن را تقویت کند. تقویت کننده‌های آلی مرسوم، شامل گروههای آریل، ترکیب (۱۱)، اسیدازالیک^۱ (۱۳) و الکل‌های نوع اول می‌باشد. از ترکیبات غیر آلی جزو تقویت کننده‌ها می‌توان به فسفات‌ها اشاره کرد.



(۱۳)

۱-۳-۳-۲- بازدارنده‌ها

بازدارنده‌های واکنش تجزیه ازن، ترکیباتی هستند که قادر به مصرف رادیکال‌های هیدروکسیل بدون تولید مجدد آنیون پراکسید می‌باشند. الکل‌های نوع دوم و مواد هیومیک از جمله بازدارنده‌های خیلی رایج گروه‌های الکیل می‌باشند.

۱-۲-۴- اندازه گیری ازن

۱-۴-۲-۱- اندازه گیری ازن در فاز مایع

به علت خصلت اکسیدکننده قوی ازن و بسیاری از محصولات حاصل از تجزیه ازن باید در انتخاب تکنیک‌های آنالیز دقت شود. معرف‌های مورد استفاده برای تعیین مقدار ازن، به سادگی بوسیله ازن اکسید می‌شوند. از طرف دیگر، این معرف‌ها بوسیله محصولات ناشی از تجزیه ازن هم به سادگی اکسید می‌گردند. بعلاوه بسیاری از آلاینده‌های معمولی موجود در آب اکسید شونده با ازن موادی تولید می‌کنند که قادر به واکنش با معرف‌های اندازه‌گیری ازن می‌باشند. بنابراین، بسته به روش‌های آنالیز که ممکن است رنگ‌سنجی یا الکتروشیمیایی باشد، برای تعیین مقدار ازن، هر اکسیدان دیگری نیز در روش‌های آنالیز دخالت می‌کند و سبب خطای بیشتر از مقدار واقعی می‌شود. به همین علت، باید گفت چون غالب روش‌های آنالیز ازن، غلظت کل اکسیدان‌های باقیمانده را اندازه می‌گیرد، منعکس کننده نتایجی بیشتر از میزان واقعی ازن مولکولی ساده می‌باشد.

1) Oxalic Acid

نمونه برداری بایستی با دقت و بدون اختلاط و در لوله‌های در بسته صورت گیرد و برای به حداقل رساندن پرت ازن، لازم است که محلول ازن به داخل معرف اضافه گردد. زمان بین نمونه برداری و اندازه‌گیری بایستی کوتاه باشد. بهترین روش، اتوماتیک کردن اندازه‌گیری در مسیر ازناسیون می‌باشد. در این حالت، اندازه‌گیری روی نمونه تازه انجام خواهد شد و نتیجه گزارش شده به واقعیت نزدیکتر می‌باشد. نمونه‌های استاندارد ازن در شرایط ایده‌آل، برای چندین ساعت در $pH=2$ قابل نگهداری است [۳-۵].

۱-۲-۵- روشهای اندازه‌گیری ازن در فاز مایع

۱- روش ایندیگو متری سولفونات (روش رنگ‌سنجی)^۱

۲- روش یدومتری

۳- روش لوکوکریستال ویوله^۲

۴- روش کارمین ایندگو^۳

۵- جذب UV^۴

۱-۲-۶- سوابق صنعتی استفاده از ازن در ایران

بدلیل تنگناهای علمی و مالی که در گذشته و حال دامن‌گیر کشور بوده است و از طرفی سیستم‌های ازن‌زنی نیازمند هزینه نسبتاً بالائی هستند، لذا استفاده از ازن در تصفیه آب و فاضلاب سابقه چندانی ندارد. در چند سال اخیر یک واحد ازن‌زنی جهت تصفیه آب همدان طراحی گردیده که به علت مشکلات فنی بوجود آمده، عملاً بلا استفاده مانده است.

در سال (۱۳۷۸)، یک واحد ازن‌زنی جهت گندزدایی یکی از تصفیه‌خانه‌های آب آشامیدنی اهواز به کار افتاد که بعد از ۱۸۰ روز به علت خوردگی در مخازن از کار افتاد. در سال (۱۳۸۲) نیز، یک واحد تصفیه آب با ازن در اصفهان بکار افتاده است. اخیراً نیز طرح تحقیقاتی استفاده از ازن در تصفیه آب آشامیدنی شهر تبریز، توسط شرکت آب و فاضلاب استان در دست مطالعه و تحقیق قرار گرفته است. نزدیک به ۳۰ واحد بسته‌بندی آب معدنی و آشامیدنی و همچنین صنایع نوشابه‌سازی از امسال به استفاده از گاز ازن جهت گندزدایی محصولات خود روی آورده‌اند.

در ایران، استفاده از ازن صرفاً جهت گندزدایی می‌باشد و هیچ یک از کاربردهای دیگر ازن اعم از کاهش رنگ، حذف بو و مزه، اکسیداسیون آلاینده‌های آلی و معدنی و پیشرفت در فرآیند انعقاد در کشورمان سابقه اجرایی ندارد [۳-۵].

۱-۲-۷- ازن به عنوان اکسیدکننده و مقایسه آن با سایر اکسیدکننده‌ها

ازن قوی‌ترین اکسیدکننده و گندزدای بکار رفته در تصفیه آب و فاضلاب محسوب می‌شود. اخیراً با افزایش توجه و مقررات به وجود آمده در مورد فرآورده‌های جانبی کلریناسیون، مصرف ازن علیرغم گرانی مقبولیت بیشتری کسب نموده است. چون مخارج زیادتر مصرف ازن از طریق رسوب دادن آهن و منگنز، کنترل مؤثر بو و مزه، داشتن قدرت حذف رنگ و کمک به انعقاد و لخته‌سازی قابل جبران می‌باشد.

1) ITB : Indigo Trisulphonate Batch Method (colorimetric method)

2) LCV : Leuco Crystal Violet method

3) CIP : Carmine Indigo Procedure)

4) UV Absorption

پتانسیل اکسیداسیون ازن ۲/۰۷ ولت در شرایط اسیدی می‌باشد و در شرایط قلیائی مقدار آن به ۱/۲۴ ولت می‌رسد. در فاز آبی ازن حداقل تحت دو مکانیزم عمل می‌کند. در pH کمتر از ۶ مولکول ازن مستقیماً به مواد آلی حمله می‌کند و چون یک عامل الکتروفیل است به ویژه در برابر موادی مانند فنل‌ها فعالیت نشان می‌دهد اما در pH بالاتر از ۶ (یا در شرایطی که ازن زنی هم‌زمان با تابش اشعه فرابنفش و یا مصرف هیدروژن پراکساید باشد) ازن طی فرآیند پیچیده‌ای تجزیه شده و محصولات مختلف مانند اکسیژن و رادیکال هیدروکسیل به وجود می‌آورد. رادیکال اخیر بسیار فعال است و پتانسیل بسیار بیشتری از مولکول ازن دارد (۲/۸ در مقایسه با ۲/۰۷ ولت) اما نیمه عمر آن بسیار کوتاه (میکرو ثانیه) است. تعدادی از مواد آلی مانند بنزن با رادیکال هیدروکسیل و عده‌ای دیگر با مولکول ازن سریعتر واکنش می‌دهند.

۱-۲-۸- کاربرد عملی ازن

از ناسیون در فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب شامل اهداف زیر می‌باشد:

۱- گندزدائی و کنترل جلبک

۲- اکسیداسیون آلاینده‌های معدنی مانند آهن و منگنز

۳- اکسیداسیون ریزآلاینده‌های آلی

الف- ترکیبات ایجاد کننده مزه و بو

ب- آلاینده‌های فنلی

ج- حشره‌کش‌ها

۴- اکسیداسیون آلاینده‌های آلی با وزن مولکولی بالا

الف- حذف رنگ

ب- افزایش قابلیت تجزیه بیولوژیکی مواد آلی

ج- حذف پتانسیل تشکیل تری‌هالومتانها و کل‌آکیل‌هالیدهای آلی

۵- بهبود و پیشرفت در فرآیند انعقاد

در واقع ازن به سه منظور مورد استفاده قرار می‌گیرد:

الف) به منظور اهداف بیولوژیکی، به عنوان یک اکسیدان قوی و به عنوان یک پیش تصفیه برای بهبود کارائی فرآیندهای بعدی. توانائی ازن به عنوان یک گندزدا و ضد عفونی کننده و همچنین به عنوان یک اکسیدکننده از مدت‌ها پیش شناخته شده است. تحقیق در این زمینه مکانیسم‌های مهم و چشم‌اندازهای مهندسی مهمی را آشکار کرده است تا ما را در رسیدن به اهداف تصفیه کمک نماید (برای مثال: مطلوبترین حالت تصفیه کدام است؟ بهترین و مطلوبترین مقدار تزریق ازن چه مقدار باید باشد؟). با وجود این، اطلاعات پایه‌ای اثر ازن به عنوان پیش تصفیه در فرآیندهای بعدی تصفیه کم می‌باشد.

ب) استفاده از ازن پیش از کربن فعال گرانولی^۱ و یا فیلترهای شنی^۲ به علت افزایش قابلیت تجزیه بیولوژیکی ماکرومولکول‌های آلی موجب کمک به افزایش کارایی این فیلترها می‌گردد. ماکرومولکولها در صورت عدم استفاده از ازن غیر قابل تجزیه بیولوژیکی بوده و بر روی کربن فعال گرانولی جذب می‌شوند و باعث کاهش کارایی این فیلترها می‌گردند.

ج) استفاده از ازن، قبل از عمل انعقاد می‌باشد که یک روش تصفیه‌ای فیزیکوشیمیایی منحصر به فرد می‌باشد. در حال حاضر مکانیسم کاملاً پاسخگو برای اثر ازن در فرآیند انعقاد شناخته شده نیست [۶].

در بیشتر واحدهای تصفیه آب ازن کاربردهای چندگانه دارد، برای مثال در جائیکه اکسایش آهن و منگنز مد نظر باشد و یا پیشرفت و بهبود فرآیند منعقدسازی در نظر باشد، معمولاً ازن در رأس واحد تصفیه به کار می‌رود ولی اگر کنترل بو و مزه مدنظر باشد، ممکن است از ناسیون میانی بهترین نتیجه را داشته باشد. عمدتاً در کاربرد ازن به عنوان ضد عفونی کننده، از ناسیون در پایان واحد تصفیه به کار می‌رود. در بعضی از واحدهای تصفیه آب، در چند نقطه می‌توان از ازن استفاده کرد، مخصوصاً در فرانسه واحدهای تصفیه آبی وجود دارد که از سه مرحله از ناسیون (مقدماتی، میانی، نهائی) استفاده می‌کنند. هر یک از این مراحل به منظور خاصی به کار می‌رود [۶].

۱-۲-۹- استفاده از ازن در کشورهای مختلف جهان

همه روشهای استفاده از ازن تقریباً در ایالات متحده آمریکا کاربرد دارند. بیشترین کاربرد ازن در ایالات متحده آمریکا، برای اکسیداسیون و از بین بردن بو و مزه، حذف رنگ و کنترل محصولات جانبی حاصل از گندزدایی^۳ می‌باشد. در سالهای اخیر واحدهای تصفیه آب در آمریکا از ازن در دو نقطه استفاده می‌کنند. بیشتر این واحدها، آب با غلظت بالای مواد آلی طبیعی را تصفیه می‌کنند. به همین علت کنترل رنگ و محصولات حاصل از کلریناسیون، مشکل عمده این واحدها می‌باشند. این واحدها ازن را پیش از منعقد سازی و همچنین قبل از فیلترهای شنی استفاده می‌کنند (شکل ۱-۱). در اروپا و به خصوص در فرانسه از ازن برای ضد عفونی کردن در پایان واحدهای تصفیه استفاده می‌کنند. مطالعات پایه‌ای بر روی غیرفعال سازی ویروسها، غلظت ۰/۴ میلی گرم بر لیتر ازن را با چهار دقیقه زمان تماس یک مقدار عملی و استاندارد به دست آورده‌اند. حدود ۸٪ از واحدهای تصفیه آب در فرانسه از ازن به صورت ازن زنی نهائی استفاده می‌کنند. اخیراً استفاده از ازن به صورت میانی و قبل از فیلترهای کربن فعال و فیلترهای شنی در کشورهای فرانسه، سوئیس و آلمان رایج شده است. ازن زنی میانی بیشتر به خاطر افزایش تجزیه بیولوژیکی مواد آلی طبیعی و همچنین بهبود فرآیند بیولوژیکی حذف آمونیاک رایج شده است. در انگلستان از ازن زنی برای حذف مزه، بو و کنترل رنگ استفاده می‌کنند. در نهایت ازن زنی میانی، اخیراً برای حذف آهن و منگنز از پساب کارخانجات مواد غذایی در فرانسه مورد استفاده قرار گرفته است.

1) GAC : Granular Activated Carbon
2) Sand Filtration

3) DBP : Disinfection By-Product