

بررسی مقدار ازن تولید شده در اثر تابش پرتوهای الکترونی با باریکه الکترونی ۱۰ MeV

مریم، بنائی*؛ محمد رضا، پارسائیان؛ مجید، امامی میبدی؛ سید محمود رضا، تهامی

سازمان انرژی اتمی ایران، معاونت توسعه کاربرد پرتوها، مجتمع پژوهشی کاربرد پرتوها یزد

چکیده

نقش پرتوهای الکترونی و ازن به عنوان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته در تصفیه پساب و آب‌های زیرزمینی از سال‌های قبل تاکنون مورد توجه قرار گرفته است. از اینرو در این تحقیق با توجه به عملکرد موثر این دو عامل به صورت مجزا در اکسیداسیون محلول‌های آبی به بررسی میزان ازن تولید شده از طریق تابش پرتوهای الکترونی شتاب‌دهنده الکترونی ۱۰ MeV بر روی اکسیژن تزریق شده در داخل راکتور پرداخته شد. تا به این طریق بتوان از هر دو عامل بصورت همزمان در فرآیندهای تصفیه پساب و آب‌های زیرزمینی استفاده نمود. زمان رسیدن به حالت اشباع و نیز اثر دبی اکسیژن ورودی و مقدار جریان باریکه الکترونی بر روی میزان تولید ازن بررسی گردید.

کلمات کلیدی: ازن، الکترون بیم، اکسیداسیون پیشرفته، باریکه الکترونی

مقدمه

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) بعنوان فرآیندی مناسب برای تصفیه آب در شرایط بهینه دما و فشار که بر اساس تولید رادیکال‌های هیدروکسیل برای تخریب اکسیداسیون اولیه مواد آلی بکار برده می‌شوند تعریف شده‌اند [۱]. از مزایای برجسته بکارگیری این روش‌ها در تصفیه آب می‌توان به قدرت زیاد آن‌ها برای اکسیداسیون ترکیبات آلی بدون تولید پسماند و تولید کم واسطه‌های سمی اشاره نمود [۲-۴]. اکسیداسیون پیشرفته که برای تصفیه آب مورد استفاده قرار می‌گیرد بر اساس بکارگیری ازن، هیدروژن پراکساید، ازن و هیدروژن پراکساید، واکنش فنتون، فوتواکسیداسیون، UV و ازن و هیدروژن پراکساید، فوتوکاتالیست، UV و اکسید تیتانیم، پرتوهای الکترون بیم و سونولیز می‌باشد. که اکسیداسیون ناشی از پرتو بر روی پساب با استفاده از الکترون بیم [۵-۶]، تابش گاما [۷] و ترکیبی از این روش‌ها [۸] بطور گسترده گزارش گردیده است. فرآیند اکسیداسیون پیشرفته پتانسیل لازم برای کامل کردن اکسیداسیون یعنی تبدیل مواد آلی به معدنی شامل CO_2 و H_2O و نمک‌های معدنی را دارد. این فرآیندها برای تخریب ترکیبات آلی نظیر هیدروکربن‌های هالوژن‌دار شده، ترکیبات آروماتیک فنل‌ها و آفت‌کش‌ها همچنین برای اکسیداسیون مواد معدنی نظیر سولفید، سیانید و نترات بکار برده می‌شود. بنابراین می‌توان از این روش برای تخریب ترکیبات آلی خطرناک در آب بدون تولید آلودگی ثانویه استفاده نمود [۱].



ازن نیز از طریق اکسید نمودن مواد آلی و یا با تولید رادیکال هیدروکسید می‌تواند با مواد آلی واکنش دهد. پرتودهی محلول‌های آبی با الکترون‌های دارای انرژی بالا منجر به تشکیل سریع گونه‌های تحریک شده و تولید رادیکال‌های آزاد می‌گردد. رادیکال‌های آزاد تولید شده می‌توانند مواد آلی و یا غیر آلی موجود در محلول را اکسید کرده و یا کاهش دهد و در پایان CO_2 و H_2O و نمک تولید گردد. گونه‌های واسطه تشکیل شده شامل OH^- ، الکترون آبی کاهش یافته (e^-_{aq}) و رادیکال هیدروژن است. تولید واکنشگرهای رادیکال هیدروژن و (e^-_{aq})، الکترون بیم را نسبت به سایر روش‌ها برتری می‌دهد. تابش الکترون بیم با انرژی بالا می‌تواند برای تصفیه پساب و آب‌های زیرزمینی مورد استفاده قرار گیرد. بدلیل تولید همزمان گونه‌های مذکور توسط الکترون بیم و غلظت بالای آن‌ها در محلول امکان تصفیه مواد پیچیده شیمیایی و خطرناک مانند حلال‌های هالوژنه و ترکیبات آروماتیک غیرهالوژنه وجود دارد [۱].

میزان تولید ازن در فرایند پرتودهی هوا توسط پرتو الکترون در حالت اشباع از رابطه زیر به دست می‌آید [۹].

$$p = 350 I \cdot L \quad (1)$$

که p میزان تولید ازن برحسب لیتر بر دقیقه، I شدت جریان برحسب آمپر و L طول مسیر در هوا می‌باشد. با توجه به اینکه G -value تولید ازن در هوا $10/3$ و در اکسیژن 13 می‌باشد، رابطه فوق را می‌توان به صورت زیر برای تولید ازن در فرایند پرتودهی گاز اکسیژن تصحیح نمود.

$$p = 442 I \cdot L \quad (2)$$

در مطالعات قبلی [۱۰-۱۲] اثر الکترون بیم و ازن تولید شده با ژنراتور ازن بصورت متوالی و یا جداگانه در تصفیه محلول‌های رنگی بررسی شد. در کار حاضر با تغییر پارامترهای مختلف شتابدهنده، مقدار ازن تولید شده در اثر پرتودهی الکترون گاز اکسیژن اندازه‌گیری شد.

روش کار

گاز اکسیژن با استفاده از کپسول حاوی اکسیژن ۹۹ درصد تامین گردیده و با فشار ۱bar از طریق یک لوله پلی اتیلنی به محفظه استیلی تولید ازن با پرتوهای الکترونی به ابعاد $25 * 40 * 130$ سانتی متر وارد و در معرض باریکه‌الکترونی شتابدهنده الکترون مدل TT200 قرار گرفت. اکسیژن تحت تاثیر پرتوهای الکترونی، تخریب و در ترکیب مجدد به ازن تبدیل می‌گردد. مقدار ازن تولید شده، توسط لوله ارتباطی به ظرف شیشه‌ای حاوی دید پتاسیم که در فاصله ۵ متری از شتابدهنده قرار داده شده است اندازه‌گیری شد. در روش تیتراسیون رنگ

محلول یدید پتاسیم با افزایش ازن، بتدریج از زرد کم‌رنگ به قهوه‌ای تیره تبدیل می‌شود. پس از قطع سیستم شتابدهنده و پایان پرتودهی در مدت زمان مشخص، محلول با اسیدسولفوریک، اسیدی و سپس با محلول تیوسولفات سدیم در حضور معرف چسب نشاسته تیترا گردید.



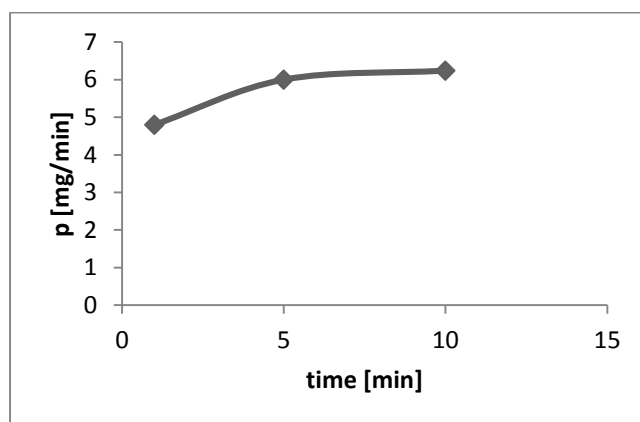
نقطه پایانی تیتراسیون با افزایش معرف چسب نشاسته به محلول و تغییر رنگ بوجود آمده نمایان می‌گردد. میزان ازن تولید شده با استفاده از رابطه (۴) محاسبه می‌گردد.

$$\text{Ozone dose: mg/min} = (V_a + V_b) \cdot N \cdot 24 / T \quad (4)$$

نتایج

اثر زمان پرتودهی

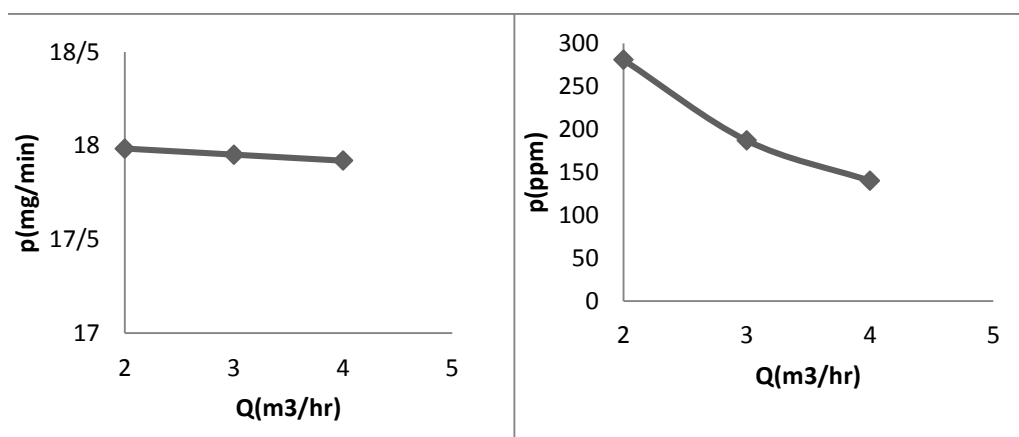
بمنظور بررسی اثر زمان پرتودهی بر تولید ازن و تعیین زمان رسیدن به شرایط پایداری، ابتدا گاز اکسیژن با دبی ۲ متر مکعب بر ساعت به محفظه تولید ازن تزریق و سپس با جریان ۵/ میلی‌آمپر پرتودهی گردید. محلول یدیدپتاسیم در معرض گاز خروجی قرار داده شد و سپس با تیوسولفات سدیم تیترا گردید. این آزمایش در بازه‌های زمانی ۱، ۵ و ۱۰ دقیقه تکرار شد و همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، نتایج نشان می‌دهد که مقدار ازن تولید شده، تقریباً پس از ۵ دقیقه از شروع پرتودهی، به مقدار ثابت خود خواهد رسید. زمان بهینه بدست آمده برای انجام سایر آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. لذا نمونه‌گیری‌ها پس از سپری شدن این بازه زمانی انجام می‌گردد.



شکل ۱: تغییرات میزان ازن تولیدشده بر حسب زمان در محفظه استیلی

اثر دبی اکسیژن

در این مرحله، گاز اکسیژن در دبی های ۲، ۳ و ۴ متر مکعب بر ساعت به محفظه تولید ازن تزریق و سپس با جریان ۰/۵ میلی آمپر پرتو دهی انجام گرفت. مشخص گردید غلظت ازن بر حسب ppm با افزایش دبی اکسیژن کاهش یافته شکل ۲ اما مقدار دبی جرمی ازن تولید شده ثابت باقی خواهد ماند شکل ۳. این نتیجه با توجه به اشباع شدن تولید ازن در فرایند پرتو دهی گاز اکسیژن و طبق معادله (۲) که میزان تولید مستقل از دبی اکسیژن می باشد، قابل انتظار بود. در واقع افزایش دبی اکسیژن سبب رقیق سازی ازن تولیدی شده است.



شکل ۳: دبی جرمی ازن بر حسب دبی اکسیژن

شکل ۲: غلظت ازن بر حسب دبی اکسیژن

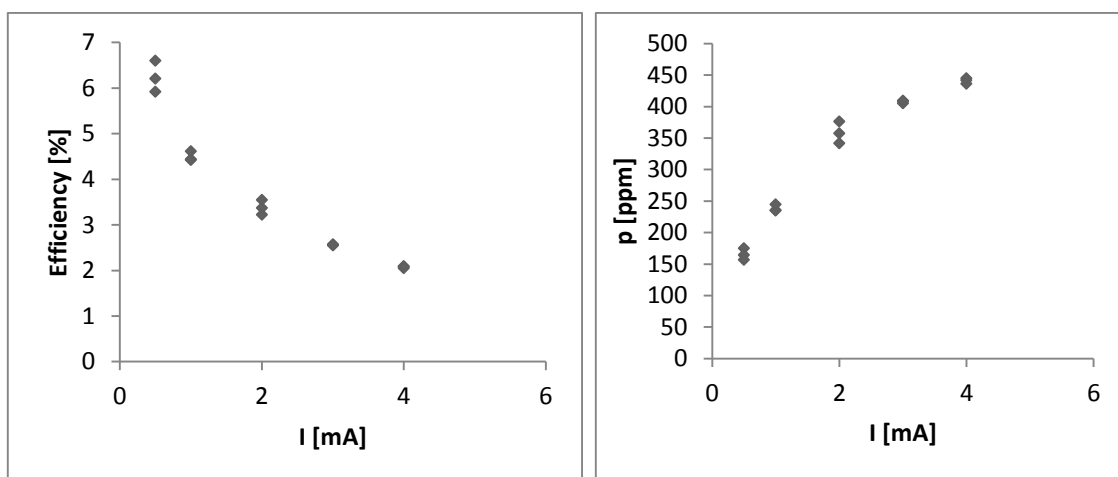
اثر مقدار جریان باریکه الکترونی

اکسیژن با دبی ۲ متر مکعب بر ساعت و فشار ۱ بار به داخل محفظه تولید ازن، تزریق و سپس با شدت جریان های مختلف عملیات پرتو دهی انجام و ازن تولید گردید. آهنگ تولید ازن بر حسب ppm در شکل ۴ و راندمان تولید ازن در شکل ۵ نشان داده شده است. راندمان تولید ازن به صورت زیر محاسبه می شود.

$$Efficiency = \frac{p_{exp}}{p_{th}} \times 100 \quad (5)$$



که p_{th} از معادله (۲) به دست می آید. مقدار تولید ازن بر حسب شدت جریان افزایش می یابد ولی نه از لحاظ کیفی و نه کمی با نتایج تئوری مطابقت ندارد. اختلاف نتایج تئوری و آزمایشگاهی نیاز به بررسی بیشتر و استفاده از تکنیک های اندازه گیری ازن بهتر دارد که در کارهای آینده مورد نظر است.



شکل ۵: راندمان تولید ازن بر حسب جریان

شکل ۴: مقدار ازن تولید شده بر حسب جریان

بحث و نتیجه گیری

پس از شروع پرتودهی افزایش تولید ازن مشاهده می گردد که پس از گذشت حدود ۵ دقیقه به حالت اشباع رسیده و سبب ثابت شدن غلظت ازن می شود. همانطور که از محاسبات تئوری نیز پیش بینی می شد، نرخ تولید ازن در واحد زمان مستقل از دبی اکسیژن می باشد ولی غلظت ازن تولید شده بسیار کمتر از مقادیر تئوری بوده است. این اختلاف باید در کارهای آینده و با استفاده از تکنیک های مطمئن تر برای اندازه گیری ازن تولیدی مورد بررسی قرار گیرد.

مراجع

- [۱]. A., Vogelpohl, K., Soo-Myung, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in waste water treatment, J. Ind. Eng. Chem., ۱۰, ۱, ۳۳-۴۰, ۲۰۰۳.
- [۲]. O., Legrini, E., Oliveros, A.M., Braun, Photochemical processes for water treatment, Chem., ۹۳, ۲, ۶۷۱-۶۹۸, ۱۹۹۳.
- [۳]. E., Forgacs, T., Cserhati, G., Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters, a review Environ. Int. ۳۰, ۷, ۹۵۳-۹۷۱, ۲۰۰۴.



- [۴]. M., Pera- Titus, V., Garcia-Molina, M.A., Bonos, J., Gimenez, S., Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes, a general review. Appl. Catal. B: Environ. ۴۷, ۲۱۹-۲۵۶, ۲۰۰۴.
- [۵]. S., Hashimoto, T., Myata, N., Suzuki, W., Kawakam, Decoloration and degradation of an anthraquinone dye aqueous solution in flow system using an electron accelerator, Radiat. Phys. Chem., ۱۳, ۱۰۷-۱۱۳, ۱۹۷۹.
- [۶]. T-H., Kim, J-k., Lee, M-J., Lee, Biodegradability enhancement of textile wastewater by electron beam irradiation, Radiat. Phys. Chem., ۷۶, ۱۰۳۷-۱۰۴۱, ۲۰۰۷.
- [۷]. J., Paul, D.B., Naik, S.K., Sarkar, S., Sabharwal, One electron oxidation and reduction of reactive red -۱۲۰ dye in aqueous solution: a steady state and pulse radiolysis study, Radiat. Phys. Chem., ۷۹, ۱۲۲۵-۱۲۳۳, ۲۰۱۰b.
- [۸]. A., Gutowska, J.K., Czaplinska, W.K., Jozwiak, Degradation mechanism of Reactive Orange ۱۱۳ dye by H_2O_2/Fe^{2+} and ozone in aqueous solution, Dyes. Pigm. ۷۴, ۱۴۱-۱۴۶, ۲۰۰۶.
- [۹]. W.P., Swanson, Radiological safety aspects of the operation of electron linear accelerators, IAEA, ۲, ۱, ۱۹۷۹.
- [۱۰]. مریم بنائی، منیره خیرخواه، مسعود کازرانی نژاد، رضا امرائی، بررسی روند رنگبری رنگ‌های راکتیو Remazol Black B و Remazol Navy Blue GG تحت تابش های الکترونی و ازن دهی، کنفرانس هسته‌ای ایران، ۱۸، ۱۳۹۰.
- [۱۱]. مریم بنائی، منیره خیرخواه، مسعود کازرانی نژاد، رضا امرائی، بررسی و مقایسه اثر پرتو دهی الکترونی و ازن زنی بر روی رنگ زدایی رنگ گوگردی Sulphur Black B و دیسپرس ۴GWL Aripers yellow، کنفرانس هسته‌ای ایران، ۱۸، ۱۳۹۰.
- [۱۲]. مریم بنائی، محمدرضا پارسائیان، مجید امامی میبیدی، بررسی و مقایسه اثر پرتو دهی و ازن زنی بر رنگ زدایی رنگ های مستقیم AMBO Direct Yellow RL و Direct Fast Blue B_۲R، همایش ملی شیمی سبز، ۱، ۱۳۹۰.