

Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2021.281117.1103



DOR: 20.1001.1.17355400.1400.20.119.4.5



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Investigation about Tetracycline Removal from Aqueous Solution by Hybrid Technology Plasma Water Falling Film-Synthesized Zeolite with Different Na₂O/SiO₂ Ratio

L. Feizi¹, N. Rahemi^{2*}, S. Allahyari²

1- Ph. D. Student of Chemical Engineering, Sahand University of Technology

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Sahand University of Technology

Email: n_rahemi@sut.ac.ir

Abstract

In this research, a hybrid water falling film plasma reactor dielectric barrier discharge with synthesized zeolite has been used to remove the tetracycline from aqueous solution. Three types of zeolites have been synthesized by the hydrothermal method based on the ratio of sodium dioxide to silicate dioxide 1, 2 and 3. Infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), electron microscopy (SEM), specific surface area, X-ray energy diffraction (EDX), and dot-mapping have been performed on these synthesized zeolites. The tetracycline removal efficiency was about 81% at 60 min in a hybrid reactor designed for synthesized zeolite with a ratio of sodium oxide to silica 1. It was found that this removal percentage is 55% higher than the only plasma system. The percentage of COD removal in hybrid system was about 71% based on the tests performed. Based on experiments related to the effect of active species in the tetracycline removal as a radical trapping experiment, the hydroxyl radical was 12% effective than the superoxide radical. The proposed mechanism is discussed for performing an advanced oxidation reaction to remove tetracycline.

Received: 15 April 2021

Accepted: 10 July 2021

Page Number: 41-52

Keywords:

Plasma,
Falling Film,
Zeolites,
Tetracycline

Please Cite this Article Using:

Feizi, L., Rahemi, N., Allahyari, S., "Investigation about Tetracycline Removal from Aqueous Solution by Hybrid Technology Plasma Water Falling Film-Synthesized Zeolite with Different Na₂O/SiO₂ Ratio", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 20, No. 119, pp. 41-52, In Persian, (2022).



DOI: 10.22034/ijche.2021.281117.1103



DOR: 20.1001.1.17355400.1400.20.119.4.5

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

بررسی حذف تتراسایکلین از پساب با استفاده از فناوری هیبریدی پلاسمای فیلم ریزان-زئولیت همنهشتی با نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ متفاوت

لیلا فیضی^۱، نادر راحمی^{۲*}، سمیه اللهیاری^۲

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

پیام نگار: n_rahemi@sut.ac.ir

چکیده

در این تحقیق از راکتور هیبریدی پلاسمای فیلم ریزان نوع تخلیه مانع دی الکتریک، به همراه زئولیت همنهشتی برای حذف آلاینده دارویی تتراسایکلین از پسابها استفاده شده است. سه نوع زئولیت بر اساس نسبت دی اکسید سدیم به دی اکسید سیلیکات ۱، ۲ و ۳ با روش هیدروترمال، همنهشت شده است. تجزیه های طیفسنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD) میکروسکوپ الکترونی (SEM)، تجزیه اندازه گیری سطح ویژه و طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) بر روی این زئولیت های همنهشتی انجام گرفته است. میزان حذف تتراسایکلین از پساب در زمان ۶۰ دقیقه در راکتور هیبریدی طراحی شده، برای زئولیت همنهشتی با نسبت اکسید دی سدیم به دی اکسید سیلیکات ۱، حدود ۸۱ درصد بوده است. مشخص شد که این میزان حذف آلاینده، ۵۵ درصد بیشتر از سامانه پلاسمای بدون زئولیت است. میزان درصد حذف COD بر اساس تست های انجام شده حدود ۷۱ درصد بوده است. بر اساس نتایج مربوط به آزمایش های اثر گونه های فعال در حذف تتراسایکلین اثر رادیکال هیدروکسیل از رادیکال سوپراکسید ۱۲ درصد بیشتر بوده است. سازوکار پیشنهادی برای انجام واکنش اکسایش پیشرفته در حذف تتراسایکلین بحث و بررسی شده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۱۹

شماره صفحات: ۴۱ تا ۵۲

کلیدواژه ها:

پلاسمای

فیلم ریزان،

زئولیت،

تتراسایکلین،

هیبرید

* تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست

استناد به مقاله:

فیضی، ل.، راحمی، ن.، اللهیاری، س.، "بررسی حذف تتراسایکلین از پساب با استفاده از فناوری هیبریدی پلاسمای فیلم ریزان-زئولیت همنهشتی با نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ متفاوت"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیستم، شماره ۱۱۹، صص. ۴۱-۵۲، (۱۴۰۰).

۱. مقدمه

در دهه‌های اخیر با افزایش مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها به‌وسیلهٔ انسان‌ها و حیوانات، مقدار عظیمی از آن‌ها به‌صورت تجزیه‌نشده به آب‌های سطحی، رودخانه‌ها و خاک تخلیه و منجر به مشکلات زیست‌محیطی می‌شوند. از میان این آنتی‌بیوتیک‌ها تتراسایکلین یکی از انواع رایج و پر مصرف است. سالانه مصرف آن به‌صورت تصاعدی بالا می‌رود که ۷۰ درصد آن بدون تجزیه، از بدن موجودات زنده دفع می‌شود [۱]. در سال‌های گذشته از روش‌های اکسایش پیشرفته به‌عنوان روش پساپالایش مناسب برای حذف آلاینده‌های دارویی استفاده شده است. یکی از روش‌های اکسایش پیشرفته، استفاده از راکتورهای غیرحرارتی پلاسما^۱ برای واکنش سریع با ترکیبات آلی در زمان تماس کوتاه، قابلیت بی‌مانند آن به‌عنوان شروع‌کنندهٔ واکنش در فشار اتمسفریک و دمای متوسط، راه‌اندازی و خاموش کردن آسان و بی‌نیازی از پروسه‌های جداسازی، طرفدار پیدا کرده است. از جمله راکتورهای غیرحرارتی پلاسما، راکتور تخلیهٔ مانع دی‌الکتریک (DBD)^۲ است [۲]. استفاده از فرایندهای پلاسمای غیرحرارتی به‌تنهایی دارای کاستی‌هایی مانند مصرف انرژی بالا، درصد تبدیل پایین، انتخاب‌پذیری پایین، تولید محصولات حد واسط و ترکیبات پایدار سمی مانند ازن و معدنی‌سازی ناکامل است؛ لذا استفاده از کاتالیست در کنار پلاسما برای تولید محصولات سبز و بی‌ضرر برای محیط زیست، پیشنهاد شده است. یکی از انواع آن، راکتورهای تخلیهٔ مانع دی‌الکتریک فیلم ریزان در یکی از پیکربندی‌های صفحات موازی یا استوانه‌ای در کنار کاتالیست‌های هموزن و هتروژن بارگزاری شده در آن است. این راکتورها برای غلبه بر مقاومت‌های رژیم جریان در نفوذ خارجی، مراحل ۱ و ۷ از هفت مرحله واکنش‌های کاتالیستی هتروژن و برای تسهیل در انتقال جرم به‌صورت افزایش سطح انتقال جرم نسبت به حجم محلول طراحی شده‌اند و در سال‌های اخیر، بسیار طرفدار یافته‌اند. این راکتورها با ایجاد فیلم نازک و مساحت سطح بالا، تقابل بین آلاینده‌ها و گونه‌های فعال تولید شده در سطح مشترک مایع و گاز را افزایش می‌دهند و منجر به انجام مناسب واکنش اکسایش پیشرفته می‌شوند. در راکتورهای فیلم ریزان صفحات موازی جریان مایع از پایین راکتور روی صفحه‌ای که کاتالیست روی آن بارگزاری شده،

پمپ می‌شود و حجم عملیات حذف آلاینده از محلول کمتر است؛ ولی در راکتورهای استوانه‌ای با افزایش مساحت سطح به‌صورت شعاعی، حجم محلولی که حذف آلاینده از آن ممکن می‌شود بالا می‌رود و جریان محلول از بالا به پایین راکتور جاری می‌شود [۳]. در یک بررسی از راکتور فیلم ریزان DBD برای حذف فولیک اسید از پساب در مدت ۱۰ دقیقه با ولتاژ بالا، بازده ۹۸ درصد به دست آمده است [۴]. در تحقیقی، راکتور پلاسمای فیلم ریزان DBD در کنار دی‌اکسید تیتانیوم برای حذف تارتاریزین به کار برده شده که بازده حذف آن به ۹۶ درصد رسید [۵]. زئولیت‌های همنهشتی به‌دلیل تخلخل بالا و خاصیت آب‌گریزی، باعث جذب فیزیکی و شیمیایی مواد آلایندهٔ دارویی و حذف آن از پساب می‌شوند. اثر انواع زئولیت‌های همنهشتی در کنار پلاسما در میزان بازده حذف تتراسایکلین بررسی شد. برای زئولیت انتخابی اثر مؤلفه‌های عملیاتی مانند ولتاژ، شدت جریان هوا، اسیدیتهٔ محلول، ارزیابی شد. میزان حذف آلاینده‌های آلی با اندازه‌گیری COD به دست آمد. هم‌چنین میزان پایداری زئولیت پوشش داده شده ارزیابی شد. در پایان با افزودن بازدارنده‌های رادیکالی به بررسی اثر رادیکال‌های آزاد در حذف آلاینده در این سامانهٔ هیبریدی، پرداخته و از روی نتایج آن سازوکار واکنش ارائه شد.

۲. سامانهٔ طراحی شده برای تصفیهٔ پساب و روش آزمایش

طرحوارهٔ سامانهٔ راکتور پلاسمای DBD فیلم ریزان نوع هم‌محوری با پیکربندی استوانه‌ای در شکل (۱) نشان داده شده است. برای تأمین انرژی مورد نیاز پلاسما از منبع تغذیه و یک مبدل DC استفاده و از گاز هوا به‌دلیل دسترسی آسان و مناسب بودن برای کاربردهای صنعتی به‌عنوان گاز ورودی پلاسما استفاده شده است. اندازه‌گیری دبی جریان گاز ورودی سامانهٔ راکتور پلاسمایی با استفاده از شیرهای بین راهی، کنترل و به‌کمک جریان‌سنج حبایی کالیبره شد. راکتور پلاسما شامل یک مخزن شیشه‌ای کوارتز با شکل استوانه و یک الکتروود داخلی از جنس استیل است. اطراف استوانه یک فلز مش‌دار به‌عنوان الکتروود دوم پوشانده شده است. پساب از مخزن نگه‌داری آب به‌وسیلهٔ پمپ به‌سمت محفظهٔ سوراخ‌دار، هدایت و با دبی کم از داخل سامانهٔ راکتور پلاسما و از روی سطح زئولیت

1. Non-Thermal Plasma
2. Dielectric Barrier Discharge

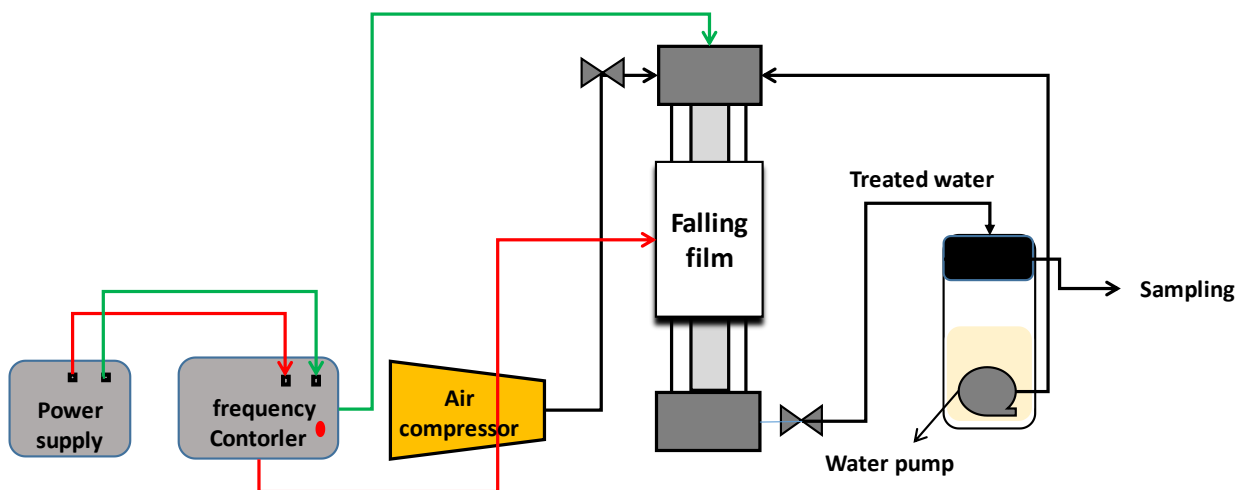
۸۰°C تهیه می‌شود (محلول ۲). سپس محلول ۱ به آرامی به محلول ۲ افزوده و به مدت یک ساعت، هم‌زده می‌شود. نمونه‌ها به داخل راکتور هیدروترمال انتقال داده می‌شوند و به مدت ۹ ساعت در داخل آن ۱۱۰°C قرار می‌گیرند، سپس با پالایش جامد و مایع، جدا شده، به منظور رسیدن به pH خنثی با آب مقطر شسته می‌شوند و در داخل آن ۱۱۰°C به مدت یک شبانه روز خشک می‌شوند. در طی هم‌نهشت کاتالیست‌ها مؤلفه $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ در گستره ۱، ۲ و ۳ تغییر می‌کند. نمونه‌ها با زئولیت ۱، ۲ و ۳ نشان داده می‌شود که اعداد بیانگر نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ است. در کار حاضر با استفاده از تجزیه‌های FTIR (Tensor27, Bruker)، SEM، TESCON، EDX (TESCON5136MM، cursor 0.001)، تجزیه سطح ویژه (BET, Belsorp mini II, Microtrac)، تجزیه XRD و Bel Corp Company (Shimadzu XRD-6000) برای بررسی مشخصات زئولیت‌های هم‌نهشتی استفاده می‌شود. برای محاسبه درصد حذف آلاینده و میزان اکسیژن‌خواهی محلول (COD) مورد تصفیه‌شده از دستگاه طیف‌نورسنج (Hanon) Instruments i3 استفاده شده است. درصد حذف آلاینده و میزان درصد کاهش اکسیژن‌خواهی طبق معادلات (۱) و (۲) حساب شده است.

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

عبور داده می‌شود. هم‌زمان جریان هوا با استفاده از کمپرسور هوا با دبی تنظیم‌شده از بالای سامانه راکتوری وارد سامانه می‌شود و جریان هوا و آب که تحت تأثیر پلاسما قرار گرفته‌اند، به وسیله یک خروجی به داخل مخزن نگهداری آب، دوباره باز گردانیده می‌شوند. با اعمال اختلاف پتانسیل، جریان الکتریکی، برقرار و پلاسما ایجاد می‌شود. هر ۵ دقیقه از مخزن ذخیره آب نمونه‌برداری می‌شود و غلظت نمونه‌ها با دستگاه طیف‌نورسنج اندازه‌گیری می‌شود. برای هر آزمایش یک لیتر از محلول آلوده به تتراسایکلین با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به درون مخزن، افزوده و عملیات تصفیه در زمان مشخص ۶۰ دقیقه انجام گرفت. مقدار ولتاژ ۱۶/۵ کیلو ولت، شدت جریان هوای ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، شدت جریان ۰/۹۸ آمپر و pH محلول در عدد ۷ تنظیم شد.

۳. مواد و روش هم‌نهشت کاتالیست‌ها و تجزیه‌های لازم

برای هم‌نهشت زئولیت از سبوس برنج و آلومینات سدیم به عنوان ماده اصلی استفاده شد. هم‌چنین اتانول، سود و آب مقطر برای انجام فرایند و عمل هم‌نهشت به کار رفت. در ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر از محلول سدیم هیدروکسید ۱/۸۴ مولار به آلومینات سدیم، افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده می‌شود تا محلول شفاف آلومیناتی تشکیل شود (محلول ۱). محلول سیلیکات حاصل از سبوس برنج با اختلاط با ۲۵ میلی‌لیتر از سدیم هیدروکسید ۱/۸۴ به مدت ۳۰ دقیقه در دمای



شکل ۱. نمای کلی سامانه راکتوری پلاسما ی پلاسما چندین بار عبور به همراه اتصالات آن.

Figure 1. Schematic diagram of water falling plasma reactor devices.

نشان داده است. تجزیه نمونه اول در دو مقیاس ۵ و ۲۰ μm نشان داده شده است و سایر تجزیه‌ها در مقیاس ۲۰ μm است. پیداست که افزایش نسبت Na₂O/SiO₂ در ریخت‌شناسی زئولیت سبب شده است که ذرات، حالت کروی‌تر و سطح صاف به خود بگیرند و تمایل به ساختار زئولیت Y را از خود نشان دهند. ذرات کوچکتر ویژگی‌های هشت‌ضلعی بیشتری نسبت به آن‌هایی که بزرگتر هستند، دارند و ذرات بزرگ تقریباً به‌طور کامل کروی‌اند.

با ملاحظه شکل‌های میکروسکوپ الکترونی در زئولیت ۲، دانه‌ها ساختار کروی خود را از دست می‌دهند و ریخت‌شناسی به‌صورت نامنظم با توزیع اندازه دانه‌های متفاوت است؛ در نمونه همنهشتی زئولیت ۳ دیده می‌شود که نمونه‌ها آگلومره شده‌اند؛ دلیل آن می‌تواند به رشد و هسته‌زایی هم‌زمان نسبت داده شود. از این رو، افزایش نسبت Na₂O/SiO₂ سبب تغییر ساختار و نوع زئولیت می‌شود که در این تصاویر کاملاً پیداست؛ زیرا گونه‌های فعال تولیدشده به‌وسیله پلاسما، به‌دلیل کاهش محل‌های فعال زئولیت به تله نمی‌افتند و به‌دلیل عمر کوتاهشان سریع از بین می‌روند. در شکل (۳-۳) توزیع اندازه ذرات زئولیت ۱، به‌کمک نرم‌افزار Image-J حساب شده است که با کمترین انحراف معیار قطر متوسط ذرات ۲/۹۱ μm است که نشان‌دهنده توزیع منظم و همگن ذرات است. برای محاسبه قطر حفره‌های زئولیت از تجزیه اندازه حفره‌ها (BJH) استفاده شده است. مطابق با شکل (۳-۴) قطر متوسط حفره‌ها برای نمونه‌های زئولیت ۱، ۲ و ۳، به‌ترتیب حدود ۱۱/۷، ۲۲/۹ و ۲۸ nm اندازه‌گیری شده است.

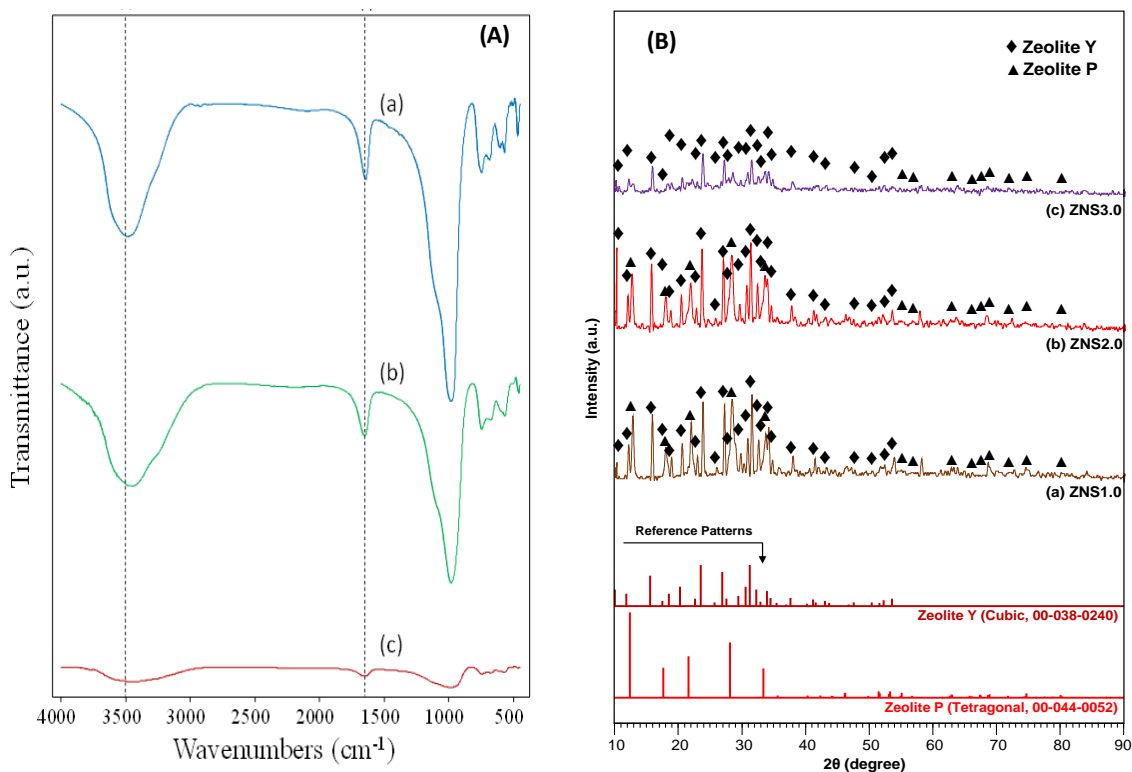
برای اندازه‌گیری سطح ویژه زئولیت‌های همنهشتی از روش جذب و دفع نیتروژن (BET) استفاده می‌شود. نمودارهای جذب و دفع نیتروژن (شکل (۴-۴) a-c) میزان هیستریزس از نوع چهار را بر اساس استاندارد آیوپاک که مربوط به ذرات مزوحفره است، نشان می‌دهد [۸]. سطح ویژه ذرات برای نمونه‌های زئولیت ۱، ۲ و ۳ به‌ترتیب حدود ۲۰/۸، ۱۲/۵ و ۵/۶ m²/g است. میزان منظمی توزیع ذرات برای زئولیت ۱، نشان‌دهنده مقدار هیستریزس بسیار کم (اختلاف منحنی جذب و دفع نیتروژن بسیار کم) است. این نتایج نشان‌دهنده مساحت سطح ویژه بالا و وجود محل‌های فعال بیشتر در این نمونه نسبت به بقیه نمونه‌هاست.

$$COD_{removal} = (1 - \frac{COD_t}{COD_0}) \times 100 \quad (2)$$

۴. بحث و بررسی نتایج

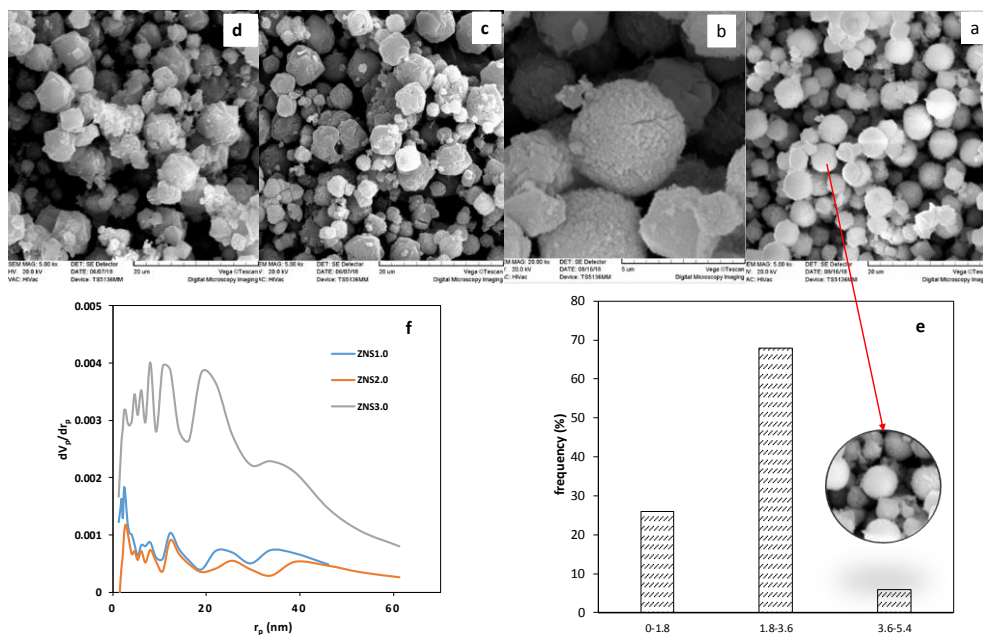
۴-۱ نتایج تجزیه زئولیت

نتایج حاصل از تجزیه طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) نمونه‌های زئولیتی در شکل (۲-۲) نشان داده شده است. این بررسی‌ها در محدوده عدد موج ۴۵۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ انجام گرفته است. پیک پهن در ۳۴۶۴ cm⁻¹ به ارتعاشات گروه‌های هیدروکسیل (O-H) مولکول‌های آب موجود در ساختار زئولیت، نسبت داده می‌شود. گروه عاملی هیدروکسیل در زئولیت مربوط به محل‌های جاذب برای جذب انواع مولکول‌ها مانند تتراسایکلین و گونه‌های فعال تولیدشده به‌وسیله پلاسماست [۶]. پیک مربوط به ۱۶۴۷ cm⁻¹ می‌تواند به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل جذب سطحی شده، نسبت داده شود. پیک قوی در بازه ۱۰۱۳-۹۷۵ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات اسکله زئولیت Si(Al)-O-Si(Al) است. مشاهده می‌شود که با کاهش نسبت سیلیسیم به آلومینیم یا به‌عبارتی افزایش نسبت Na₂O/SiO₂، پیک مربوط به زئولیت به‌سمت عدد موج‌های کمتر انتقال می‌یابد. برای تعیین ساختار بلوری ذرات کاتالیست همنهشت شده از روش پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای زئولیت‌های همنهشت شده در شکل (۲-۲) b نشان داده شده است. با توجه به شکل ساختار زئولیت Y و P که به‌ترتیب مطابق با کارت استاندارد (JCPDS) ۰۳۸-۰۰۰-۰۲۴۰ و ۰۰۴۴-۰۰۵۲-۰۰۰ متعلق به فاز مکعبی و تتراگونال زئولیت، بر روی نمونه‌ها مشاهده شد. نمونه زئولیت ۱، ساختار زئولیت Y و P را از خود نشان می‌دهد. با افزایش این نسبت، ساختار زئولیتی به‌سمت ساختار زئولیت P متمایل می‌شود. در زئولیت ۲، هر دو ساختار و در زئولیت ۳، تنها ساختار زئولیت P مشاهده شد. از این رو می‌توان گفت که نسبت Na₂O/SiO₂ یک مؤلفه مؤثر برای همنهشت مواد به شمار می‌رود که می‌تواند بر روی ساختار آن‌ها تأثیر گذار باشد. چنان که می‌دانیم ساختار بلورین یک‌نواخت باعث افزایش محل‌های فعال زئولیت و جذب گونه‌های فعال تولیدشده به‌وسیله پلاسما می‌شود [۷]. شکل (۳-۳) a-d، نشان‌دهنده نتایج حاصل از تجزیه میکروسکوپ الکترونی (SEM) ریخت‌شناسی زئولیت‌های ۱، ۲



شکل ۲. نتایج تجزیه‌های طیف‌سنجی مادون قرمز (a) و پراش پرتو ایکس (b) برای زئولیت‌های هم‌نهشتی نوع ۱، ۲ و ۳.

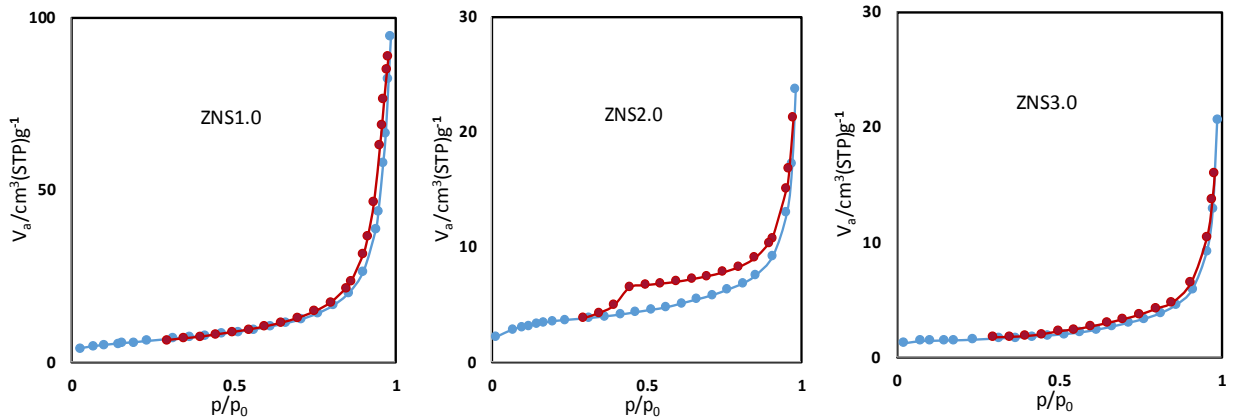
Figure 2. The FTIR analysis (A) and (B) The XRD analysis results for (a) ZNS1.0, (b) ZNS2.0 and (c) ZNS3.0.



شکل ۳. نتایج تجزیه میکروسکوپ الکترونی زئولیت‌های ۱، ۲ و ۳. (e) توزیع اندازه ذرات زئولیت ۱.

(f) تجزیه توزیع اندازه حفره‌ها برای زئولیت‌های ۱، ۲ و ۳.

Figure 3. The SEM results for ZNS1.0, ZNS2.0 and ZNS3.0 (a-d), particle size distribution of ZNS1.0 (e) and pore size distribution of ZNS1.0, ZNS2.0 and ZNS3.0 (f).



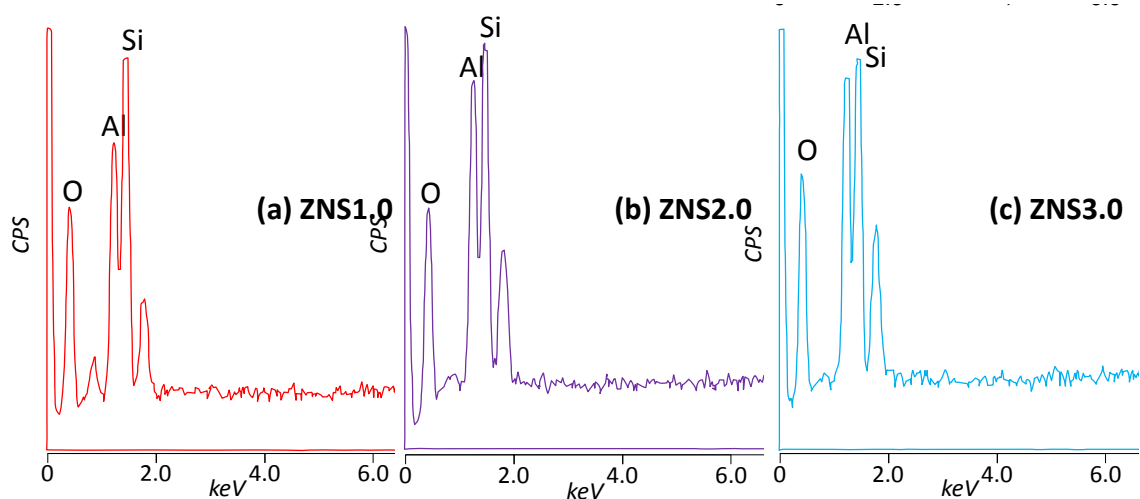
شکل ۴. تجزیه جذب و دفع نیتروژن (a-c) برای زئولیت‌های ۱، ۲ و ۳.
Figure 4. The N₂ adsorption and Desorption results of ZNS1.0, ZNS2.0 and ZNS3.0.

عملیاتی، ولتاژ ۱۶/۵ کیلو ولت، غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تتراسایکلین در محلول، شدت جریان مایع ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و شدت هوادهی ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه برای حجم یک لیتر پساب آلوده به تتراسایکلین انجام گرفت. نتایج به صورت بازده حذف در شکل (۶-a) نشان داده شده است. بعد از مدت ۶۰ دقیقه میزان بازده برای سامانه پلاسمای تنها حدود ۴۲٪، برای سامانه زئولیت ۱ با پلاسمای حدود ۸۱٪، برای سامانه زئولیت ۲ با پلاسمای حدود ۵۰٪ و برای سامانه زئولیت ۳ با پلاسمای حدود ۴۴٪ به دست آمده است. بازده حذف تتراسایکلین در ۴ آزمایش ذکر شده، برای سامانه زئولیت ۱ با پلاسمای بیشتر از سایر سامانه‌ها بوده است. این نتایج

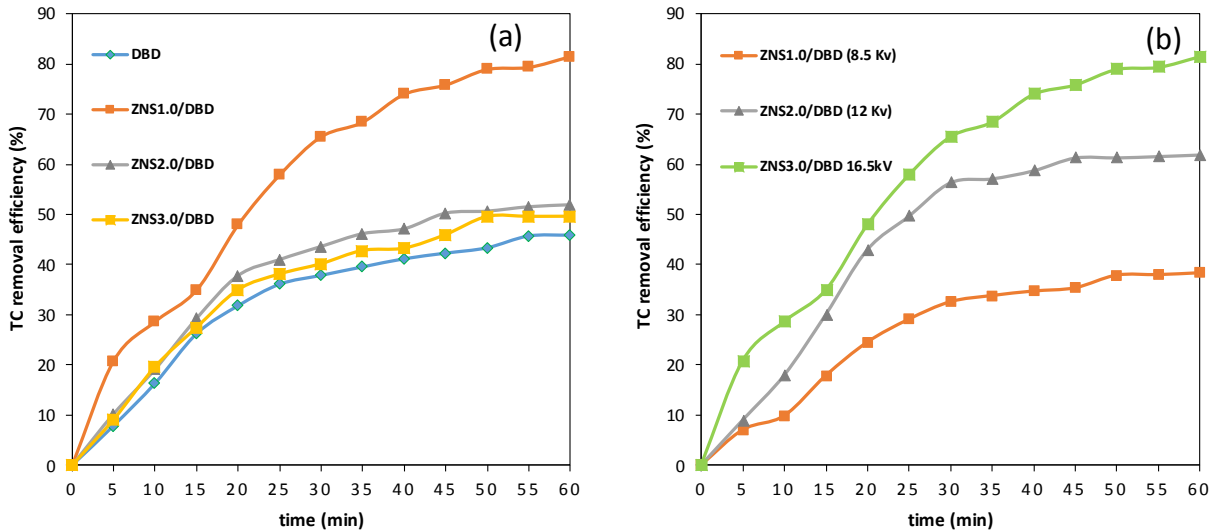
نتایج تجزیه پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای سه زئولیت همبسته شده، در شکل (۵) آمده است. با بررسی نسبت‌های سیلیسیم به آلومینیم، می‌توان دید که برای نمونه‌های زئولیتی با کاهش این نسبت، مقدار آلومینیم در نمونه‌ها افزایش می‌یابد.

۲-۴ بررسی عملکرد سامانه پلاسمای فیلم ریزان-زئولیت برای حذف تتراسایکلین و اثر مؤلفه‌ها

برای سامانه هیبریدی راکتور پلاسمای فیلم ریزان DBD و زئولیت‌های همبسته‌ی بارگزاری شده در آن، آزمایش حذف آلاینده با پلاسمای تنها و سه نوع زئولیت در مدت ۶۰ دقیقه و شرایط



شکل ۵. نتایج تجزیه طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای زئولیت‌های ۱، ۲ و ۳.
Figure 5. The EDX results of ZNS1.0, ZNS2.0 and ZNS3.0.



شکل ۶. بازده حذف تتراسایکلین در مقابل زمان برای چهار سامانه پلاسمای تنها، ژئولیت ۱ با پلاسما، (a) ژئولیت ۲ با پلاسما و ژئولیت ۳ با پلاسما، (b) اثر تغییرات ولتاژ در سامانه ژئولیت ۱ با پلاسما.

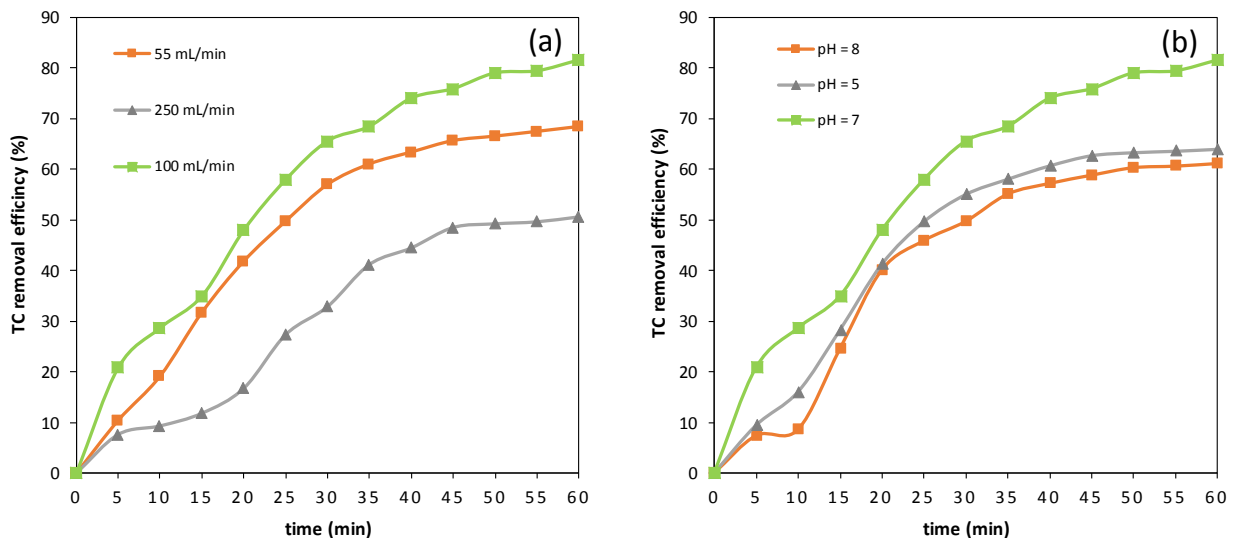
Figure 6. (a) The TC Removal Efficiency (%) versus time (min) for the sole DBD and the hybrid DBD -zeolite system.(b) Effect of applied voltage on TC removal in sole DBD system and ZNS1.0/DBD system.

ولتاژ ۸/۵، ۱۲ و ۱۶/۵ کیلو ولت تصفیه شدند. میزان بازده حذف آلاینده برای این سامانه در سه ولتاژ ذکر شده ۳۸، ۶۲ و ۸۱ درصد (شکل ۶- b) است. الکترون‌ها در ولتاژ پایین به میزان کافی فعال نشده‌اند؛ لذا درصد حذف آلاینده مقدار چشم‌گیری نداشته و ژئولیت به وسیله انرژی پلاسما فعال نشده و تنها اثر جذب آن تا حدی باعث حذف مقداری از آلاینده‌ها شده است؛ اما با افزایش ولتاژ گونه‌های فعال تولید شده‌اند [۱۲] در نتیجه توانسته‌اند آلاینده را از سامانه حذف کنند. مؤلفه عملیاتی تأثیرگذار دیگر شدت هوادهی در پلاسما فیلم ریزان برای عمل کرد مناسب راکتور است. شدت جریان هوا روی کارایی انتقال جرم و زمان اقامت گونه‌های فعال روی سطح مایع فیلم ریزان اثر می‌گذارد. در سه شدت جریان هوای متفاوت ۵۵، ۱۰۰ و ۲۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه عمل کرد راکتور پلاسما فیلم ریزان با ژئولیت انجام گرفته است. میزان حذف آلاینده در این زمان برای سه شدت جریان ذکر شده، بر اساس شکل (۷- a) به ترتیب ۶۸، ۸۱ و ۵۰ درصد بوده است. مشاهده می‌شود که با افزایش هوادهی میزان تولید ازن و به تبع آن تولید گونه‌های فعال بیشتر می‌شود و میزان حذف آلاینده را بالا می‌برد [۱۳]. اگر این افزایش بیش از میزان مطلوب باشد، زمان کافی برای انتقال جرم گونه‌های فعال از فاز گاز به فاز مایع وجود نداشته و

نشان می‌دهد که بالابودن بازده حذف تتراسایکلین به وسیله ژئولیت ۱ نسبت به دو نوع ژئولیت دیگر می‌تواند مربوط به خاصیت آب‌گریزی آن به دلیل بالابودن نسبت سیلیسیم به آلومینیوم برای جذب بیشتر و به تله انداختن مواد آلی، توزیع ذرات بلورین منظم و یک‌نواخت با سطح ویژه بالا باشد [۹]. به نظر می‌رسد که افزودن ژئولیت به سامانه پلاسما باعث تسریع مرحله جذب واکنش از مراحل واکنش‌های کاتالیستی هتروژنی و تجزیه ماده آلی آلوده جذب شده در سطح آن شده است. هم‌چنین علت بالاماندن میزان بازده در سامانه پلاسما- ژئولیت جذب گونه‌های فعال با طول عمر بالا مانند H_2O_2 و O_3 به وسیله ژئولیت و کاتالیزه شده آن‌ها به رادیکال هیدروکسیل و سوپر اکسید بیشتر در سطح ژئولیت و در مجاورت تخلیه پلاسما نسبت داده شده است. ژئولیت گونه‌های فعال را جذب می‌کند و مانع از بین رفتن آن‌ها در زمان کوتاه می‌شود [۱۰ و ۱۱]؛ لذا سامانه ژئولیت ۱ با پلاسما به عنوان بهترین سامانه انتخاب شد. برای ارزیابی اثر پلاسما در میزان حذف آلاینده آلی، مقدار ولتاژ ایجاد شده برای تخلیه شارژ، یک مؤلفه عملیاتی مهم است. افزایش ولتاژ باعث افزایش انرژی تخلیه شده در فاز گاز و سطح مشترک مایع و گاز در پلاسما فیلم ریزان می‌شود. به همین منظور برای تحقیق در مورد اثر ولتاژ، آلاینده را با ژئولیت منتخب (ژئولیت ۱) در سه

۳-۴ اثر بازدارنده‌های رادیکال‌ها در تغییرات بازده حذف، پایداری ژئولیت و سازوکار واکنش پیشنهادی
براساس آزمایش به تله انداختن مواد اکسندۀ قوی، برای سامانۀ پلاسمای خالی و سامانۀ هیبریدی ژئولیت ۱ با پلاسمای به‌ترتیب از بازدارندۀ رادیکال هیدروکسیل (OH^\cdot)، ایزو پروپیل الکل و بازدارندۀ رادیکال سوپراکسید (O_2^\cdot)، بنزوکینون استفاده شده است [۱۶]. طبق نتایج نشان داده‌شده در شکل (۵-۵) پس از ۶۰ دقیقه بازده حذف، با افزودن ۸ میلی‌لیتر ایزو پروپیل الکل به سامانۀ پلاسمای خالی و سامانۀ هیبریدی به‌ترتیب به ۱۴ درصد و ۴۹ درصد رسیده است. هم‌چنین با افزودن ۰/۰۸ گرم بنزوکینون به سامانۀ پلاسمای خالی و سامانۀ هیبریدی بازده حذف بعد از ۶۰ دقیقه به‌ترتیب به ۲۱ درصد و ۶۱ درصد کاهش یافت. به‌نظر می‌رسد، در هر دو سامانه عمل‌کرد رادیکال هیدروکسیل اثر بیشتری در بازده حذف آلاینده نسبت به رادیکال سوپر اکسید داشته است. این نشان می‌دهد که تأثیر رادیکال هیدروکسیل در حذف تتراسایکلین نسبت به رادیکال سوپر اکسید بیشتر است و رادیکال هیدروکسیل به تتراسایکلین، حمله و آن را تجزیه می‌کند.

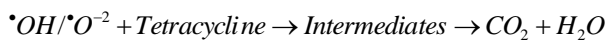
بازده کاهش یافته است. چنان که می‌دانیم مقدار pH محلول بر روی خواص شیمیایی کاتالیست و محیط تخلیۀ پلاسمای و در نتیجه تشکیل گونه‌های فعال در محیط‌های مایع و حذف آلاینده‌های آلی از آن تأثیر بسیاری می‌گذارد [۱۴]. به‌منظور بررسی عمل‌کرد سامانۀ ژئولیت ۱ با پلاسمای در محیط‌های اسیدی خنثی یا بازی در همان شرایط عملیاتی و در سه pH ۵، ۷ و ۹ عمل تصفیه انجام شده است. میزان بازده آلاینده در سه pH ۵، ۷ و ۹ به‌ترتیب ۶۴، ۸۱ و ۶۱ درصد (شکل ۷-۷) شده است. از نتایج آزمایش مشخص شده که میزان بازده در محیط خنثی بیشترین مقدار را داشته است. دلیل آن می‌تواند مربوط به عمل‌کرد مناسب پلاسمای در تولید گونه‌های فعال در محیط خنثی ربط داده شود. میزان حذف COD در دو سامانۀ ژئولیت ۱ با پلاسمای و پلاسمای تنها بعد از ۶۰ دقیقه تصفیه، به‌ترتیب ۶۳ و ۷۱ درصد براساس میزان رکوردشده با روش طیف‌نورسنجی و طبق معادله (۲) حساب شده است. این مقایسه نشان داده که میزان حذف COD به‌عنوان یک مؤلفۀ فیزیکوشیمیایی در تصفیه پساب در اثر هم‌افزایی دو سامانه باهم به‌اندازۀ ۸ درصد افزایش یافته است؛ که نشان دهنده روند افزایشی حذف مناسب ترکیبات آلی در سامانۀ هیبریدی در زمان مشخص بوده است [۱۵].



شکل ۷. اثر تغییرات شدت جریان هوا در بازده حذف (a) و اثر تغییرات pH در بازده حذف (b) در سامانۀ ژئولیت ۱ با پلاسمای.
Figure 7. (a) Effect of air flow rate on TC removal and (b) The effect of initial pH of solution on TC removal in ZNS1.0/DBD system.

علت بالابودن تأثیر رادیکال هیدروکسیل، بالابودن پتانسیل اکسایش شیمیایی آن نسبت به تمامی مواد به جز فلور در جدول پتانسیل اکسایش شیمیایی و واکنش پذیری غیرانتخابی آن با تمام ترکیبات آلی است. از طرفی با افزودن بازدارنده این خاصیت واکنش پذیری بالا نیز باعث می شود هرچه سریع تر با ایزوپروپیل الکل وارد واکنش شود و به یک رادیکال غیرمؤثر در واکنش های اکسایش پیشرفته تبدیل شود؛ لذا در صورت حذف آن از سامانه مورد نظر به وسیله بازدارنده ها میزان بازده حذف در مقایسه با سایر گونه های فعال به طور چشم گیری پایین می آید. هم چنین میزان اختلاف کاهش بازده با افزودن بازدارنده ها، در سامانه هیبریدی کمتر از سامانه پلاسمای تنهاست و این نشان می دهد که زئولیت رادیکال های با طول عمر کم را جذب کرده و جلوی واکنش آن با بازدارنده ها را می گیرد [۱۷]. آزمایش ها برای قابلیت استفاده مجدد از زئولیت برای چندبار آزمایش نشان دهنده آن است که با چهار بار مصرف از زئولیت (آزمایش اول ۸۱٪، آزمایش دوم ۷۸٪، آزمایش سوم ۷۴٪ و آزمایش چهارم ۷۲٪) به میزان ۸ درصد، بازده کاهش می یابد که مقدار بسیار ناچیزی است و می توان از زئولیت چندین بار در فرایند تصفیه استفاده کرد. روند کار چنین است که بعد از هر بار آزمایش، کل نمونه تصفیه شده زیر دستگاه سانتریفوژ زئولیت را ته نشین می کند. زئولیت ته نشین شده با آب مقطر، شستشو و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و ۱۲ ساعت خشک می شود، سپس در آزمایش بعدی به کار می رود. کاهش بازده ممکن است به از دست رفتن مقدار کمی از زئولیت در طی آزمایش نیز نسبت داده شود. سازوکار پیشنهادی تجزیه تتراسایکلین در سامانه پلاسمای فیلم ریزان با زئولیت بر اساس هفت مرحله واکنش های کاتالیستی هتروژنی چنین است که، اولین مقاومت کنترل کننده یعنی مقاومت فیلم خارجی با ایجاد فیلم ریزان کاهش می یابد؛ چنین که سطح تماس آلاینده و گونه های فعال تولید شده به وسیله پلاسمای در سطح مشترک مایع و گاز با ایجاد فیلم ریزان افزایش می یابد و ذرات از فیلم خارجی تشکیل شده حول زئولیت، به داخل آن نفوذ می یابند. به دلیل وجود حفره های زیاد در سطح زئولیت، گونه های فعال و آلاینده ها مراحل نفوذ داخلی را نیز به راحتی طی می کنند. گونه های فعال تولید شده با پلاسمای طول عمر پایینی دارند؛ لذا زئولیت آن ها را جذب می کند و جلوی از بین رفتن سریع آن ها را می گیرد [۱۸]. در سطح زئولیت

رادیکال OH^{\bullet} جذب شده با تتراسایکلین وارد واکنش می شود، سپس آن را به مواد حد واسط و در آخر دی اکسید کربن و آب تبدیل می کند. از سویی الکترون های فعال به تله افتاده به وسیله زئولیت با گونه های فعال جذب شده در سطح آن وارد واکنش می شوند و تولید O^{2-} می کنند [۱۹]. این رادیکال نیز به تتراسایکلین در سطح زئولیت، حمله و آن را ابتدا به مواد حد واسط، تبدیل و سپس آن را معدنی می کند. محصولات تولیدی در سطح کاتالیست به دلیل اندازه کوچکتر به راحتی از سطح آن دفع می شوند و فیلم ریزان باعث دفع آسان از فیلم خارجی نیز می شود؛ واکنش ها به صورت خلاصه در معادله (۳) آورده شده است [۲۰]. چنان که پیداست پلاسمای در مرحله واکنش و تولید مواد واکنشگر برای اکسایش پیشرفته، زئولیت در مراحل نفوذ داخلی و جذب و دفع مواد اولیه و محصولات، هم چنین فیلم ریزان در مرحله نفوذ داخلی و خارجی نقش مهم و مؤثری دارند. این سه فناوری در کنار هم باعث هم افزایی و حذف مناسب آلاینده شده است.



(۳)

۵. نتیجه گیری

این مطالعه به بررسی عملکرد دو فناوری پلاسمای فیلم ریزان در کنار زئولیت برای حذف آلاینده های دارویی از پساب در زمان محدود پرداخته است. سه نوع زئولیت با سه نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ، ۱، ۲ و ۳ با روش هیدروترومال و مواد ارزان قیمت، هم نهشت و تجزیه شد. دلیل انتخاب آلاینده دارویی تتراسایکلین، مصرف بالای آن به وسیله موجودات زنده نسبت به سایر داروهاست. از میان زئولیت های هم نهشتی، نوع ۱ بهترین عمل کرد را در شرایط عملیاتی داشت. مشخص شد که سامانه هیبریدی در ولتاژ بالا و در محیط خنثی بهترین عمل کرد را دارد. میزان حذف آلاینده های آلی سامانه زئولیت ۱ با پلاسمای نسبت به سامانه پلاسمای تنها ۱۲ درصد بیشتر بوده است. اثر رادیکال های آزاد در سامانه هیبریدی و سامانه پلاسمای تنها، با افزودن بازدارنده های رادیکال ها بررسی شد. نتایج نشان داد که تأثیر رادیکال هیدروکسیل در حذف تتراسایکلین نسبت به رادیکال سوپر اکسید بیشتر بوده است. هم چنین زئولیت

- Y by using block copolymers as templates", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 284, pp. 405-411, (2016).
- [8] Hoseini, S., Rahemi, N., Allahyari, S., Tasbihi, M., "Effect of hydrometallurgical process parameters on the Mn_2O_3 nano catalysts derived from spent batteries used in the plasma catalytic oxidation of BTX", *Advanced Powder Technology*, Vol. 31, pp. 4187-4196, (2020).
- [9] Xu, L., Zhao, L., Mao, Y., Zhou, Z., Wu, D., "Enhancing the degradation of bisphenol A by dioxygen activation using bimetallic Cu/Fe@ zeolite: Critical role of Cu (I) and superoxide radical", *Separation and Purification Technology*, Vol. 253, pp. 117-150, (2020).
- [10] Fan, J., Wu, H., Liu, R., Meng, L., Sun, Y., "Review on the treatment of organic wastewater by discharge plasma combined with oxidants and catalysts", *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 1-27, (2020).
- [11] He, D., Sun, Y., Li, S., Feng, J., "Decomposition of tetracycline in aqueous solution by corona discharge plasma combined with a Bi_2MoO_6 nanocatalyst", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 90, pp. 2249-2256, (2015).
- [12] Tu, X., H. Gallon, J., "Plasma-assisted reduction of a NiO/Al_2O_3 catalyst in atmospheric pressure H_2/Ar dielectric barrier discharge", *Catalysis today*, Vol. 211, pp. 120-125, (2013).
- [13] Guo, H., Wang, H., Wu, Q., Zhou, G., Yi, C., "Kinetic analysis of acid orange 7 degradation by pulsed discharge plasma combined with activated carbon and the synergistic mechanism exploration", *Chemosphere*, Vol. 159, pp. 221-227, (2016).
- [14] Wang, T., Qu, G., Ren, J., Yan, Q., Sun, Q., Liang, D., Hu, S., "Evaluation of the potentials of humic acid removal in water by gas phase surface discharge plasma", *Water research*, Vol. 89, pp. 28-38, (2016).
- [15] Gómez-Pacheco, C. V., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., López-Peñalver, J. "Tetracycline removal from waters by integrated technologies based on ozonation and biodegradation", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 178, pp. 115-121, (2011).
- [16] Cheng, J., Wang, D., Wang, B., Ning, H., Zhang, Y., Li, Y., Gao, P., "Plasma-catalytic degradation of ciprofloxacin in aqueous solution over different MnO_2 nanocrystals in a dielectric barrier discharge system", *Chemosphere*, Vol. 253, pp. 126-155, (2020).
- [17] Tang, S., Zhao, M., Yuan, D., Li, X., Wang, Z., Zhang, X., Ke, J., " Fe_3O_4 nanoparticles three-dimensional electro-peroxydisulfate for improving tetracycline degradation", *Chemosphere*, pp. 129-135, (2021).
- قابلیت استفاده مجدد در تعداد آزمایش‌های بیشتری دارد. سازوکار واکنش نیز بر اساس واکنش‌های احتمالی اکسایش پیشرفته در این سامانه، پیشنهاد داده شد. از نتایج، مشخص شد که این فناوری هیبریدی می‌تواند برای حذف مقدار چشم‌گیری آلاینده دارویی مقاوم در زمان کم مناسب باشد.
- ### تشکر و قدردانی
- این طرح پژوهشی با حمایت صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور با طرح شماره ۹۶۰۰۸۸۷۰ اجرا گردیده است.
- ### مراجع
- [1] Costa, L. R. D. C., L. A. Féris., "Use of functionalized adsorbents for tetracycline removal in wastewater: adsorption mechanism and comparison with activated carbon", *Journal of Environmental Science and Health*, Vol. 55, pp. 1604-1614, (2020).
- [2] Gong, S., Sun, Y., Zheng, K., Jiang, G., Li, L., Feng, J., "Degradation of levofloxacin in aqueous solution by non-thermal plasma combined with Ag_3PO_4 /activated carbon fibers: Mechanism and degradation pathways", *Separation and Purification Technology*, Vol. 250, pp. 117-264, (2020).
- [3] Shang, K., Wang, N., Li, W., Jiang, N., Lu, N., Li, J., Wu, Y., "Generation Characteristics of Long-Lived Active Species in a Water Falling Film DBD Reactor", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 231, pp. 1-15, (2021).
- [4] Ren, J., Li, J., Jiang, N., Shang, K., Lu, N., Wu, Y., "Degradation of trans-ferulic acid in aqueous solution by a water falling film DBD reactor: Degradation performance, response surface methodology, reactive species analysis and toxicity evaluation", *Separation and Purification Technology*, Vol. 235, pp. 116-226, (2020).
- [5] Ghezzar, M. R., Ognier, S., Cavadias, S., Abdelmalek, F., Addou, A., "DBDplate-TiO₂ treatment of Yellow Tartrazine azo dye solution in falling film", *Separation and Purification Technology*, Vol. 104, pp. 250-255, (2013).
- [6] Hoseini, S., Rahemi, N., Allahyari, S., Tasbihi, M. "Application of plasma technology in the removal of volatile organic compounds (BTX) using manganese oxide nano-catalysts synthesized from spent batteries", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 232, pp. 1134-1147, (2019).
- [7] Zhao, J., Yin, Y., Li, Y., Chen, W., Liu, B., "Synthesis and characterization of mesoporous zeolite

- [18] Li, H., Li, T., He, S., Zhou, J., Wang, T., Zhu, L., "Efficient degradation of antibiotics by non-thermal discharge plasma: Highlight the impacts of molecular structures and degradation pathways", Chemical Engineering Journal, Vol. 341, pp. 125-151, (2021).
- [19] Li, S., Chen, H., Wang, X., Dong, X., Huang, Y., Guo, D., "Catalytic degradation of clothianidin with graphene/TiO₂ using a dielectric barrier discharge (DBD) plasma system", Environmental Science and Pollution Research, Vol. 27, pp. 29599-29611, (2021).
- [20] Wang, X., Jiang, L., Li, K., Wang, J., Fang, D., Zhang, Y., Dionysiou, D. D., "Fabrication of novel Z-scheme SrTiO₃/MnFe₂O₄ system with double-response activity for simultaneous microwave-induced and photocatalytic degradation of tetracycline and mechanism insight", Chemical Engineering Journal, Vol. 400, pp. 125-981, (2020).