



University of Tehran Press

## Journal of Environmental Studies

Vol. 50, No. 2, Summer 2024

Journal Homepage: [www.Jes.ut.ac.ir](http://www.Jes.ut.ac.ir)

Print ISSN: 1025-8620

Online ISSN 2345-6922

# Pilot- Scale Removal of MTBE Organic Pollutant from Water by Using Hydrodynamic Cavitation Method and Comparing the Effectiveness of this Method in Combination with Hydrogen Peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Alireza Asaddokht<sup>1</sup> , Abdollah Rashidi MehrAbadi<sup>2</sup> , Mohammadreza Jalili Ghazizadeh<sup>3</sup> 

1. Department of Water and Wastewater Engineering, Civil, Water and Environmental Faculty, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran. Email: [a\\_asaddokht@sbu.ac.ir](mailto:a_asaddokht@sbu.ac.ir)
2. Corresponding Author, Department of Water and Wastewater Engineering, Civil, Water and Environmental Faculty, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, Email: [a\\_rashidi@sbu.ac.ir](mailto:a_rashidi@sbu.ac.ir)
3. Department of Water and Wastewater Engineering, Civil, Water and Environmental Faculty, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, Email: [m\\_jalili@sbu.ac.ir](mailto:m_jalili@sbu.ac.ir)

### Article Info

### ABSTRACT

**Research Article:**  
**Research Paper**

**Article history:**

Received 22 January 2023

Received in revised form  
5 June 2024

Accepted 9 June 2024

Publish online 22 August 2024

**Keywords:**

*Advanced Oxidation Processes, Hydrodynamic Cavitation, Hydrogen Peroxide Cavitation Number, Methyl tert-Butyl Ether (MTBE).*

Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) due to having different physical and chemical properties compared to other fuel compounds and resistance to biodegradation has caused concerns about contaminating water sources, especially underground sources. With the aim of overcoming limitations related to the usual methods of removing MTBE organic pollutant from water and improving the removal efficiency, in this research, using the hydrodynamic cavitation (HC) method and combining it with the advanced oxidation method by adding hydrogen peroxide as an oxidizing agent (HC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) has been investigated. In this research, 3 plates with orifice diameters of 2, 3, and 4 mm were investigated as cavitation devices and the effect of their geometry, inlet pressure, pH, dissolved oxygen, inlet pollutant concentration, and the effect of adding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the pollutant removal rate. The comparison and optimization of these parameters was done based on the maximum amount of pollutant removal and total organic carbon. The results show that the optimal removal for pollutant occurs at a cavitation number 0.13 and by 44% in hydrodynamic cavitation condition, and by adding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a chemical oxidizer, the performance of the cavitation reactor especially in acidic conditions that are more favorable for the production of hydroxyl radicals up 88% is promoted. In addition, the initial level of dissolved oxygen affects the production of OH radical and the pollutant removal rate with this method. The comparison of the methods used in this study showed that the combination of methods will synergize their effects and, as a result, remove more of this pollutant from water.

**Cite this article:** Asaddokht, A. R., Rashidi Mehrabadi, A., Jalili Ghazizadeh, M. R. (2024) Pilot- Scale Removal of MTBE Organic Pollutant from Water by Using Hydrodynamic Cavitation Method and Comparing the Effectiveness of this Method in Combination with Hydrogen Peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). *Journal of Environmental Studies*, 50 (2), 213-235.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jes.2024.371416.1008475>

© The Author(s). **Publisher:** University of Tehran Press.



DOI: <http://doi.org/10.22059/jes.2024.371416.1008475>

**Extended Abstract****Introduction**

Today, the use of hydrodynamic cavitation (HC) method to purify water containing organic pollutants has become a promising trend for protecting human health and the environment. This technic can decompose and remove organic compounds, especially compounds with a complex structure and resistant to biodegradation, by producing active radicals with high oxidizing properties or reduction potential. (Wang et al., 2020) (Patil et al., 2023)

One of the most important organic pollutants, which has significantly different physical and chemical properties among fuel compounds, is methyl tert-butyl ether (MTBE), and from beginning due to contamination of some water sources and the resistance of this pollutant to biodegradation caused concerns about the possible toxicity and carcinogenicity of this substance. With the aim of overcoming the limitations related to the removal methods of MTBE organic pollutant from water and improving efficiency level, in this research the use of hydrodynamic cavitation method and its combination with hydrogen peroxide has been investigated. (Levchuk et al., 2014).

**Materials and methods**

This research was conducted in 2 phases and 7 steps (the first phase includes 4 steps and the second phase includes 3 steps). In the first phase, the hydrodynamic cavitation method was used alone to purify the water containing the target pollutant. In this phase, the performance of the hydrodynamic cavitation method is mainly determined by the physical parameters of the reactor, including the geometry of the orifice, and the operational parameters of the system, such as the inlet pressure (and the corresponding cavitation number), pH, concentration of the inlet pollutant, and the type and amount of gas dissolved in the fluid.

In the second phase, the effectiveness of combining the hydrodynamic cavitation method with advanced oxidation methods was tested by adding hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and checking the effect of the operation parameters considered in the first phase.

**Results and Discussion****Effect of inlet pressure**

The collapse of cavities (bubbles) will intensify with higher inlet pressures and lead to the creation of more active cavity volume and more complete mineralization of the pollutant. In other words, in this process, with the reduction of the cavitation number, more holes are formed in the reactor and in more optimal conditions, they deteriorate and collapse, which leads to the formation of more active hydroxyl radicals in the environment and finally, a higher efficiency of pollutant removal in the system. Also, comparing the cavitation reactor performance in different orifice geometries shows that the cavitation number is a reliable parameter. Based on the obtained results, the conditions and layout of the pilot used in this research are such that  $Ca \approx 0.6$  is a turning point in the performance process of the system.

**Effect of pH**

The results indicate that the pH of the solution is an important parameter in determining the effectiveness of hydrodynamic cavitation due to the possibility of influencing the chemical properties of the solution and the possible location of the dissolved substance.

This effect is such that both in the conditions where the hydrodynamic cavitation method is used alone and in the conditions in which H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is added, the acidic conditions lead to further degradation and decomposition of the MTBE pollutant and, as a result, a greater reduction of TOC.

**Effect of dissolved oxygen**

Oxygenation reduces the pollutant removal efficiency. With the presence of more nuclei to cause cavitation events, due to the excessive concentration of gas bubbles, on the one hand, the compressibility of the vapor-liquid medium will decrease, and therefore this will lead to the collapse of the bubbles before reaching the critical size, and on the other hand, Also, with the release of a part of dissolved oxygen in the form of gas bubbles, especially after the orifice, a percentage of the holes created before reaching the critical size are absorbed and hydroxylation decreases in both processes.

**Effect of pollutant concentration**

In the same condition, the lower concentration efficiency will be higher. While the initial pollutant concentration is higher, the rate of color removal will be higher. In other words, the pollutant level reduction process is faster and more especially at the beginning of the system operation. Although the pollutant removal efficiencies in both tests may be close after more time, a higher initial concentration will result in a faster rate of pollutant removal.

**Conclusion**

The hydrodynamic cavitation method and the use of hydrogen peroxide, despite the significant difference in performance, are potentially effective tools for the treatment of MTBE-contaminated water.

The pilot-scale results showed that water purification with the combined method of hydrodynamic cavitation and advanced oxidation can be an effective approach to remove organic pollutants even with complex structure from surface and underground waters, which in addition to achieving higher efficiency, for a constant removal rate, reducing the amount of peroxide consumption. It will lead to hydrogen and energy consumption. Therefore, it is possible to obtain the highest efficiency from the hydrodynamic cavitation method, depending on the anticipated goals and existing requirements, and even using this method in combination with other advanced oxidation methods, with the minimum possible energy consumption.



## حذف آلایندہ آلی MTBE از آب در مقیاس آزمایشگاهی با استفاده از روش کایتاسیون هیدرودینامیکی و مقایسه اثربخشی این روش در ترکیب با پراکسید هیدروژن (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

علیرضا اسد دخت<sup>۱</sup>، عبدالله رشیدی مهرآبادی<sup>۲</sup>، محمدرضا جلیلی قاضی زاده<sup>۳</sup>

۱. گروه مهندسی آب و فاضلاب، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران، رایانامه: [a\\_asaddokht@sbu.ac.ir](mailto:a_asaddokht@sbu.ac.ir)
۲. نویسنده مسئول، گروه مهندسی آب و فاضلاب، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران، رایانامه: [a\\_rashidi@sbu.ac.ir](mailto:a_rashidi@sbu.ac.ir)
۳. گروه مهندسی آب و فاضلاب، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران، رایانامه: [m\\_jalili@sbu.ac.ir](mailto:m_jalili@sbu.ac.ir)

اطلاعات مقاله	چکیده
<b>نوع مقاله:</b> مقاله پژوهشی	متیل ترت بوتیل اتر (MTBE) به دلیل دارا بودن خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت در مقایسه با سایر ترکیبات سوختی و مقاومت در برابر تجزیه زیستی نگرانی‌هایی را نسبت به آلوده شدن منابع آبی به خصوص منابع زیرزمینی به وجود آورده است. با هدف برطرف نمودن محدودیت‌های مربوط به روش‌های معمول حذف آلایندہ آلی MTBE از آب و ارتقاء سطح راندمان حذف، در این تحقیق بهره‌گیری از روش کایتاسیون هیدرودینامیکی (HC) و ترکیب آن با روش اکسیداسیون پیشرفته با اضافه نمودن پراکسید هیدروژن به عنوان عامل اکسیدکننده (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HC) مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش سه صفحه روزنه‌دار (اریفیس) با قطر روزنه ۲، ۳ و ۴ میلی‌متر به عنوان جزء تولیدکننده کایتاسیون هیدرودینامیک مورد بررسی و تأثیر ژئومتری آنها، فشار ورودی، pH، اکسیژن محلول، غلظت آلایندہ ورودی و تأثیر اضافه نمودن H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> بر میزان حذف آلایندہ مقایسه و بهینه‌یابی این پارامترها براساس حداکثر میزان حذف آلایندہ و نیز کربن آلی کل (TOC) انجام گرفت. نتایج حاصل نشان می‌دهد بهینه‌ترین شرایط حذف آلایندہ در عدد کایتاسیون ۰/۱۳ و به میزان ۴۴ درصد در شرایط کایتاسیون هیدرودینامیکی حاصل و با اضافه نمودن H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> به عنوان یک اکسیدکننده شیمیایی، عملکرد راکتور کایتاسیون به خصوص در شرایط اسیدی که برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل شرایط مساعدتری است، تا میزان ۸۸ درصد ارتقاء می‌یابد. علاوه بر این سطح اولیه اکسیژن محلول بر تولید رادیکال فعال و میزان حذف آلایندہ با این روش اثر می‌گذارد. مقایسه روش‌های به کار گرفته شده در این مطالعه نشان داد که ترکیب روش‌ها باعث هم‌افزایی اثرات آنها و در نتیجه حذف بیشتر این آلایندہ از آب خواهد شد.
<b>تاریخ دریافت:</b> ۱۴۰۲/۱۱/۰۲	
<b>تاریخ بازنگری:</b> ۱۴۰۳/۰۳/۱۶	
<b>تاریخ پذیرش:</b> ۱۴۰۳/۰۳/۲۰	
<b>تاریخ انتشار:</b> ۱۴۰۳/۰۶/۰۱	
<b>کلیدواژه‌ها:</b>	
پراکسید هیدروژن، عدد کایتاسیون، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، کایتاسیون هیدرودینامیکی، متیل ترت بوتیل اتر (MTBE).	

**استناد:** اسد دخت، علیرضا؛ رشیدی مهرآبادی، عبدالله؛ جلیلی قاضی زاده، محمدرضا. (۱۴۰۳). حذف آلایندہ آلی MTBE از آب در مقیاس آزمایشگاهی با استفاده از روش کایتاسیون هیدرودینامیکی و مقایسه اثربخشی این روش در ترکیب با پراکسید هیدروژن (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). نشریه محیط شناسی، ۵۰(۲)، ۲۳۵-۲۱۳.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jes.2024.371416.1008475>

DOR: 20.1001.1.10258620.1403.50.2.6.5.



## ۱. مقدمه

متیل ترت بوتیل اتر (MTBE) یک ترکیب آلی ساخته دست بشر با فرمول شیمیایی  $C_5H_{12}O$ ، مایعی بی‌رنگ، قابل اشتعال و همراه با بوی شدید است که از واکنش شیمیایی متانول و ایزوبوتیلن تولید و از سال‌های گذشته و تقریباً به‌طور انحصاری به‌عنوان یک افزودنی تقویت‌کننده اکتان برای بنزین مورد استفاده قرار می‌گرفته است. (Carver & Brown, 2007) این ماده به دلیل افزایش سطح محتوای اکسیژن بنزین، جزو مواد «اکسیژن‌دهنده» شناخته می‌شود. (Levchuk et al., 2014) براساس اطلاعات موجود تولید MTBE از سال ۱۹۷۳ به‌عنوان مکمل سوخت و جایگزین مناسب برای تترایل سرب به علت آثار سوء بهداشتی و زیست‌محیطی سرب آغاز و مصرف آن در دهه‌های ۸۰ و ۹۰ میلادی به شدت افزایش یافت تا جایی که در سال ۲۰۲۰، سالانه بیش از ۲۰ میلیون تن از این ماده در سراسر جهان به‌عنوان یک افزودنی سوخت تولید و به مصرف رسید. (Karimian & Saghi, 2008) اما از همان زمان به سبب همین ویژگی‌های شیمیایی، مکان‌ها و منابع آلوده به MTBE به‌خصوص منابع آبی به سختی قابل پاکسازی بود. (Lien & Zhang, 2007; Randhavane & Shrikant, 2019; Sejie & Tabbiruka, 2016) در ادامه به دلیل آلوده شدن برخی منابع آب که مصرف شرب داشتند، نگرانی‌هایی در مورد سمیت و سرطان‌زایی احتمالی این ماده به طور فزاینده‌ای ایجاد و از این‌رو حذف آنها از آب‌های آلوده به یک اولویت تبدیل شده است. (Lien & Zhang, 2007) امروزه و با این که استفاده از این ماده در برخی از نقاط جهان محدود شده، اما کماکان تولید و به‌عنوان افزودنی به بنزین مورد استفاده قرار می‌گیرد. (Worawit et al., 2020) در میان ترکیبات سوختی، خواص فیزیکی و شیمیایی MTBE به طور قابل توجهی متفاوت و برخلاف آنها به دلیل حلالیت بالا در آب، به سرعت در آن پخش می‌شود. (Levchuk et al., 2014) همچنین به سبب عدم تشکیل پیوند محکم با خاک و دارا بودن ثابت قانون هنری پایین، عملاً در خاک جذب نمی‌شود. بنابراین سرعت نفوذ آن در خاک زیاد و در صورت ورود به طبیعت به سرعت به منابع آب نفوذ می‌کند. تخریب و تجزیه زیستی این ماده در آب بسیار کند بوده و در هر دو شرایط هوایی و بی‌هوایی نسبت به تجزیه میکروبی مقاوم است. (Karimian & Saghi, 2008) به همین دلایل است که تصفیه و پاکسازی آب‌های زیرزمینی و حتی سطحی متاثر از MTBE بسیار دشوار و پرهزینه خواهد بود (Worawit et al., 2020; Carver & Brown, 2007).

مهمترین منابع ورود MTBE به محیط‌زیست و به‌خصوص مجاری و بدنه‌های آبی، نشت از مخازن زیرزمینی، لوله‌ها و اتصالات، وسایل و جایگاه‌های سوخت‌گیری، وسایل نقلیه موتوری با سوخت بنزین، قایق‌های موتوری و نشت از تانکرها و وسایل حمل‌کننده این ماده می‌باشند. (Eslami et al., 2009) اما عمدتاً در آب‌های زیرزمینی مناطق مجاور پالایشگاه‌ها و مناطقی که این فراورده نفتی نشت یا روی زمین ریخته شده، یافت می‌شود. (Minnesota Department of Health., 2013) در آب‌های سطحی، آب‌های ساکن و دریاچه‌ها نیمه عمر MTBE بسته به عوامل محیطی ۴ هفته تا ۶ ماه و همچنین مسافت پیموده شده توسط این ماده برای رودخانه‌های بزرگ تا بیش از ۹۰۰ کیلومتر گزارش شده است. در خاک ویژگی‌های فیزیکی مانند تخلخل، بافت و نفوذپذیری و ویژگی‌های شیمیایی مانند جذب سطحی از عوامل مهم در روند انتقال این آلاینده به منابع آب زیرزمینی می‌باشند (Karimian & Saghi, 2008).

از اوایل دهه ۱۹۹۰ میلادی، نگرانی‌های عمومی در مورد تأثیر MTBE بر سلامت انسان افزایش یافت (Carver & Brown, 2007). گزارش‌ها نشان می‌داد که قرار گرفتن کوتاه مدت در معرض MTBE در هوا با غلظت ۱۸۰ میکروگرم در لیتر تأثیر چندانی روی انسان نشان نمی‌داد. اما قرارگیری در معرض این ماده با محدوده ۶۵-۱۲۶ میلی‌گرم در لیتر (۳/۸-۳/۹ گرم بر کیلوگرم هوا) سمیت بالا و حتی مرگ برای انسان به همراه داشت. از این‌رو در ۲ دهه اخیر اخیر نگرانی فزاینده‌ای به‌خصوص در مورد تصفیه آب‌های زیرزمینی آلوده به MTBE وجود داشته است. (Levchuk et al., 2014) نگرانی‌هایی که در مورد MTBE وجود دارد فقط محدود به این ماده نیست و به سایر محصولات حاصل از اکسیداسیون آن از جمله اتیل ترت بوتیل اتر (ETBE)، ترت آمیل متیل اتر (TAME)، دی ایزوپروپیل اتر

1. Oxygenate
2. Ethyl Tert- Butyl Ether
3. Tert- Amyl Methyl Ether

(DIPE)<sup>۱</sup>، اتانول (EtOH)<sup>۲</sup>، ترت بوتیل الکل (TBA)<sup>۳</sup> و متانول (MeOH)<sup>۴</sup> نیز مرتبط است. در نتیجه حذف این ماده از آبها به خصوص آبهایی که به مصرف آشامیدن می‌رسند و با روشی مناسب از اولویت بالایی برخوردار شد (Carver & Brown, 2007). از آنجایی که این آلاینده دارای ساختار پیچیده و ماهیت مقاوم در برابر فرآیندهای متداول تصفیه می‌باشند، دستیابی به یک فناوری تصفیه موثر که بتواند چنین آلاینده‌هایی را به‌طور کامل تجزیه و از آن بتوان در هر مقیاسی استفاده نمود، امری ضروری به نظر می‌رسد. کاویتاسیون از جمله این تکنیک‌ها است که به دلیل قابلیت کنترل ساده‌تر، مصرف کم انرژی، سهولت در کاربرد در مقیاس صنعتی و بهره‌برداری پیوسته از سیستم و همچنین تولید رادیکال‌های آزاد با فعالیت بالا، به منظور شکست ترکیب‌های شیمیایی آلی و تجزیه آلاینده‌های مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، به شدت برای تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است. از این‌رو توسعه روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی و بررسی عوامل مؤثر در کارآمدی آن و ترکیب آن با سایر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته جهت بهبود عملکرد سیستم در این پژوهش مورد توجه قرار گرفته است. (Wang et al., 2020)

## ۲. پیشینه پژوهشی

### ۲-۱. روش‌های متداول حذف آلاینده MTBE

با توجه ماهیت گسترده آلودگی MTBE و ضرورت حذف آن، مطالعات مختلفی پیرامون استفاده از فناوری‌های مختلف انجام گرفته است. روش‌های رایج مورد استفاده برای تصفیه MTBE شامل حذف به وسیله هوا، جذب، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و تصفیه بیولوژیکی می‌باشند که در میان این روش‌ها جداسازی با هوا متداول‌تر است. با این حال، این رویکرد تنها در دمای بالا عملکرد مطلوبی دارد و با کاهش دمای آب کارایی این فناوری را به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. علاوه بر این، جریان هوایی که برای حذف آلودگی از آب مورد استفاده قرار گرفته، باید تصفیه شود، که این موضوع سبب می‌شود این فناوری کاربردی نباشد. (Worawit et al., 2020) در جدول (۱)، روش‌های متعارف حذف این آلاینده به همراه توضیحات مربوط به هر روش ارائه شده است.

جدول ۱. روش‌های متعارف حذف MTBE از آب

روش	شرح
جذب	جذب، عمدتاً با استفاده از کربن فعال دانه‌ای به‌عنوان جاذب، یک روش رایج برای حذف MTBE از آب است. مزیت اصلی این فرآیند عدم تولید محصولات جانبی پس از تصفیه آب و اشکال آن انتقال آلاینده صرفاً از یک فاز به فاز دیگر است که منجر به آلودگی جاذب می‌شود. در سیستم‌های جاذب حلالیت بالای MTBE در آب یک عامل محدودکننده برای جذب آن بر روی کربن فعال است. همچنین مراحل پیش تصفیه مانند فیلتراسیون، ترسیب، تنظیم pH و ضدعفونی برای عملیات در مقیاس کامل سیستم کربن فعال دانه‌ای نیاز است. (Levchuk et al., 2014)
رزین‌های تبادل یونی	دو گروه اصلی رزین‌ها، رزین‌های پلیمری و کربنی می‌باشند. رزین‌های پلیمری معمولاً از طریق فرآیند پلیمریزاسیون در حضور یک ماده بی‌اثر تولید و رزین‌های کربن‌دار مصنوعی در نتیجه تجزیه در اثر حرارت (پیرولیز) جزئی دانه‌های پلیمری درشت متخلخل تشکیل می‌شوند. مزیت رزین‌ها نسبت به کربن فعال دانه‌ای امکان تولید در محل با استفاده از تکنیک‌هایی مانند جداسازی بخار، تابش مایکروویو و استخراج با حلال است. علیرغم تمام مزایای رزین‌ها، به دلیل هزینه نسبتاً بالا در مقایسه با جاذب‌های سنتی، این مواد برای تصفیه آب کاربرد زیادی ندارند و بررسی‌ها نشان داده‌اند که جذب MTBE روی رزین‌ها بسیار سریع‌تر از کربن فعال است.
جداسازی با هوا (Air Stripping)	ثابت قانون هنری پایین MTBE کارایی روش جداسازی با هوا را به دلیل نسبت هوا به آب بالا و افزایش زمان ماند محدود می‌کند. در مقایسه با بنزن، اگر غلظت MTBE کمتر از 5 ppb باشد، هوای بیشتری (از دو تا پنج برابر) برای همان مقدار آب مورد نیاز است. از این‌رو، این روش یک روش غیر اقتصادی برای حذف MTBE از آب می‌باشد. در صورت بهره‌گیری از این روش برای حذف MTBE، متعاقباً نیاز به تصفیه هوای آلوده می‌باشد که هزینه‌های اضافی را

1. Diisopropyl ether
2. Ethanol
3. Tert-Butyl alcohol
4. Methanol

شرح	روش
به دنبال خواهد داشت. همچنین دمای پایین آب، کاهش در راندمان حذف را به دنبال خواهد داشت. علاوه بر این ایجاد رسوب در برج‌های تهویه هوا به دلایل فلوک‌های آهن، گرفتگی‌های کربناتی و رسوب زیستی از معایب این روش می‌باشند. این روش فقط در شرایطی که نرخ جریان بالا (۱۰۰ - ۱۰۰۰ گرم در دقیقه) و در ادامه نیازی به تصفیه هوا نمی‌باشد، از نظر اقتصادی سودمند است. از این رو گاهاً محققان این روش را در ترکیب با روش جذب با کربن فعال به کار گرفته‌اند. (Levchuk et al., 2014)	تجزیه زیستی
پایداری بالای MTBE در شرایط هوازی و بی‌هوازی در مطالعات متعدد گزارش شده است. اما تحقیقات مختلف در این زمینه نشان داده‌اند که از طریق واکنش‌های هوازی امکان تجزیه و حذف این آلاینده وجود دارد.	فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته
فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) شامل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) با پتانسیل اکسیداسیون بالا می‌باشند که آلاینده‌ها را از نظر شیمیایی اکسید و آنها را به محصولات جانبی تبدیل که طی این فرایندها، کل ترکیبات آلی در نهایت به دی‌اکسید کربن و آب تبدیل می‌شوند (معدنی سازی). روش‌های اکسیداسیون پیشرفته در مقایسه با سایر روش‌های مبتنی بر جداسازی فاز مانند جذب و جداسازی با هوا عملکرد بهتری دارند. اما با توجه به هزینه نسبتاً بالای مواد مورد نیاز برای این روش‌ها، استفاده از آن را برای اهداف تصفیه‌ای محدود ساخته است. علاوه بر مسائل اقتصادی، تشکیل محصولات جانبی نامطلوب یکی دیگر از مشکلات محتمل AOPها است، به‌عنوان مثال، در صورتی که آب تصفیه شده حاوی برومید باشد، یون برومات که ماده‌ای سرطان‌زا است را ایجاد می‌نماید. (Randhavane and Shrikant, 2019)	فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته
راندمان اکسیداسیون MTBE می‌تواند تحت تأثیر سایر ترکیبات موجود در آب ورودی قرار گیرد، به گونه‌ای که در حضور سایر ترکیبات آلی ممکن است راندمان حذف را کاهش دهد.	
** در سال‌های اخیر علاوه بر روش‌های فوق، فرایندهای غشائی نیز برای این منظور در حال گسترش هستند و می‌توانند تا حدی بر برخی از کاستی‌ها و محدودیت‌های فرایندهای مرسوم ذکر شده غلبه نمایند. (Worawit et al., 2020)	

روش‌های متعارف برای تصفیه آب‌های زیرزمینی آلوده به MTBE، عمدتاً ناکارآمد و نامطلوب بوده‌اند. از این رو توجه زیادی برای یافتن فناوری مؤثر برای تجزیه و حذف MTBE ایجاد شده و در این راستا استفاده از روش‌های اکسیداسیون شیمیایی در حال تبدیل شدن به یک روش رایج‌تر برای حذف این ماده می‌باشد (Eslami et al., 2009).

در تنها مطالعه انجام گرفته پیرامون استفاده از روش کاپیتاسیون هیدرودینامیکی برای حذف ماده آلی MTBE، میزان حذف این ماده را در آب خالص با روش کاپیتاسیون هیدرودینامیک در شرایط ثابت نگه داشتن غلظت آلاینده و فشار ورودی و سایر پارامترهای عملیاتی، ۳۰ درصد گزارش شده است. (Schmid, 2010) علاوه بر این تحقیق، مطالعات موردی و پژوهش‌های دیگر نشان داده‌اند که انواع اکسیدکننده‌ها قابلیت کاهش غلظت MTBE را دارند. این فرایندها که بر تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار واکنش‌پذیر (OH) تکیه دارند، با اکثر ترکیبات آلی با سرعت بسیار بالا واکنش می‌دهند. (Eslami et al., 2009) اما در عین حال، استفاده از برخی اکسیدکننده‌ها برای حذف این ماده، باعث تولید تری‌هالوئید بوتیل الکل (TBA) در آب می‌شود که این عامل محدودیت‌هایی را در کاربرد آن‌ها ایجاد کرده است (Carver & Brown, 2007).

در مطالعاتی که تاکنون در مورد بهره‌گیری از روش کاپیتاسیون هیدرودینامیکی با هدف تصفیه آب و فاضلاب صورت گرفته، از روش‌های مختلفی برای ارتقاء راندمان استفاده شده که یکی از اصلی‌ترین آن‌ها اضافه کردن ماده‌ای برای تولید بیشتر رادیکال آزاد و در نتیجه افزایش میزان حذف مواد آلاینده از جریان سیال می‌باشد. در مطالعه Pozsgai و همکاران (۲۰۱۸) از آب با خلوص بالا به‌عنوان منبعی برای تولید رادیکال اضافی در راکتور کاپیتاسیون بهره‌گیری شد (Pozsgai et al., 2018). در کنار این هدف امکان تصفیه گرمایی با این روش نیز بررسی شد. در مطالعه دیگر توسط Henrique و همکاران (۲۰۱۹)، میزان کاهش COD توسط وتوری و اریفیس مورد مقایسه قرار گرفت. (Henrique Lopes Alves et al., 2019)

## ۲-۲. کاویتاسیون هیدرودینامیکی

استفاده از کاویتاسیون به عنوان یک روش جایگزین برای حذف آلاینده‌های پیچیده و مقاوم در تصفیه آب در سال‌های اخیر مورد توجه بوده است. این پدیده شامل هسته‌زایی، رشد، زوال و فروپاشی حفره‌های بخار (حباب‌ها) به تعداد زیاد و در مکان‌های متعدد در رآکتور کاویتاسیون می‌باشد که در نوع هیدرودینامیکی آن عبور مایع با سرعت بالا از یک جزء محدودکننده مسیر جریان (اریفیس، ونتوری و ...) منجر به کاهش ناگهانی فشار به زیر فشار بخار مایع و تشکیل حفره‌ها می‌شود (Sarc et al., 2017; Balasundaram & Harrison, 2011). در ادامه و با فروپاشی حفره‌ها نیروی برشی شدید ایجاد و منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) و سپس دگرگونی‌های فیزیکوشیمیایی در مایع خواهد شد. میزان و وسعت کاویتاسیون به ایجاد ناحیه کم‌فشار در داخل رآکتور بستگی دارد که به سرعت سیال در گلوگاه و همچنین فشار ورودی وابسته است. حفره‌های ایجاد شده در ناحیه کم‌فشار در نهایت با حرکت به مناطق فشار بالا دچار فروپاشی و زوال می‌شوند. (Nasri et al., 2022)

روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی، یک تکنیک بسیار کارآمد و به صرفه از لحاظ مصرف انرژی و با پتانسیل کاربرد در مقیاس‌های بزرگتر است و مزایایی از جمله سرهم‌بندی ساده‌تر تجهیزات، زمان تصفیه کوتاه‌تر، راندمان بالا و پتانسیل افزایش مقیاس را به همراه دارد. (Patil et al., 2023) به همین دلایل برای فرآیندهای صنعتی به‌خصوص در زمینه‌های تصفیه آب، پیش تصفیه بیومس و گندزدایی قابلیت بهره‌گیری دارد. (Schmid, 2010)

همان‌گونه که اشاره شد تولید حفره‌ها در حین این فرایند به اختلاف فشار مایع در ۲ طرف ناحیه تنگ شده مربوط می‌باشد و در زمان عبور سیال از این گلوگاه‌ها یا نواحی، انرژی جنبشی سیال در آن محل افزایش می‌یابد. (Sarc et al., 2017) این افزایش سبب کاهش در فشار محلی و زمانی که این فشار به پایین‌تر از سطح فشار بخار اشباع برسد، تعداد زیادی حفره در سیال ایجاد و به‌صورت پیوسته در پایین دست جزء تولیدکننده کاویتاسیون و در ناحیه‌ای که فشار افزایش پیدا می‌کند، دچار زوال و فروپاشی می‌شود. (Gogate & Pandit, 2005) زوال و فروپاشی این حفره‌ها تحت شرایط آدیاباتیک صورت می‌پذیرد و این روند منجر به شکل‌گیری یک شرایط فوق بحرانی محلی و ناحیه‌ای با دمای 1000-5000 K و فشار 100-1000 bar که به نقاط داغ<sup>۱</sup> مشهور است، می‌شود. (Carpenter et al., 2017) (به عقیده Patil و همکاران (۲۰۲۳) این دما 5000-6000°K و شرایط فشار بحرانی 4000-5000 bar می‌باشد) در ادامه این روند نقاط داغ ایجاد شده می‌توانند اثرات فیزیکی مانند جریان‌های میکروجت و آشفته‌گی‌های ناحیه‌ای با شدت بالا را ایجاد نمایند. این فرایند در کسری از ثانیه به وقوع می‌پیوندد و قادر است میزان قابل توجهی انرژی آزاد نماید. (Braeutigam et al., 2012)

فروپاشی حفره منجر به اثرات شیمیایی و مکانیکی‌ای می‌شود که هر دو به تخریب آلاینده هدف کمک می‌نمایند. در این شرایط مولکول‌های آب به رادیکال‌های OH<sup>•</sup> و H<sup>+</sup> تبدیل و در ادامه رادیکال‌های OH<sup>•</sup> با آلاینده موجود در آب واکنش و باعث اکسیداسیون و تجزیه آنها می‌شود. (Didenko et al., 1999) علاوه بر این شوک‌های حاصل از موج ایجاد شده و پالس‌های فشاری ناشی از فروپاشی حفره‌ها قدرت و توانایی شکست مولکول‌ها و حتی بازآرایی زنجیره‌های شکسته شده را دارد. (Saharan et al., 2011)

راندمان و اثربخشی کاویتاسیون هیدرودینامیکی تا حد زیادی به میزان رخداد کاویتاسیون (تعداد حفره‌ها) که در رآکتور ایجاد می‌شود و شدت زوال و فروپاشی حفره‌ها وابسته است که این عوامل خود به ژئومتری جزء تولیدکننده کاویتاسیون و شرایط جریان مایع (آشفته‌گی و نرخ بازیابی فشار در پایین دست) بستگی دارد. شاخص وقوع این رخداد عدد بی بعد کاویتاسیون (Ca<sup>۲</sup>) می‌باشد. (رابطه ۱) براساس نتایج مطالعات مختلف، در عددهای کاویتاسیون پایین‌تر، حفره‌های بیشتری ایجاد و در نتیجه رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شوند. علاوه بر این، افزایش سرعت در مقادیر Ca پایین‌تر، تعداد عبور از رآکتور کاویتاسیون را افزایش و در نتیجه مولکول‌های آلاینده‌ها دفعات بیشتری رخداد کاویتاسیون را تجربه می‌کنند. همه این رویدادها منجر به میزان بیشتری از تخریب آلاینده‌ها در مقادیر Ca پایین‌تر می‌شوند. (Patil et al., )

1. Hotspots
2. Cavitation Number



(2023).

$$Ca = \frac{P_2 - P_v}{0.5 \rho v_0^2} \quad (1)$$

Ca: عدد کاویتاسیون /  $P_2$ : فشار بازیابی شده در پایین دست /  $P_v$ : فشار بخار اشباع مایع /  $\rho$ : دانسیته مایع /  $v_0$ : سرعت در روزنه اریفیس

### ۲-۳. روش‌های ترکیبی

مطالعات متعدد نشان داده‌اند که استفاده از روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی در ترکیب با سایر اکسیدکننده‌های شیمیایی مانند  $H_2O_2$ ، ازن، پرسولفات‌ها، فنتون، پراسیدها و غیره به طور قابل توجهی کارایی معدنی‌سازی آلاینده‌ها را بهبود می‌بخشد. (Patil et al., 2023)

در ترکیب روش‌های اکسیداسیون پیشرفته با کاویتاسیون هیدرودینامیکی، اکسیدکننده‌ها به تنهایی قادر به تولید رادیکال‌های OH فعال، هستند. اما علاوه بر تخریب ماده آلاینده توسط این رادیکال‌ها، پیرولیز در داخل حفره‌های ایجاد شده ناشی از فرایند کاویتاسیون نیز می‌تواند باعث شکسته شدن مولکول آلاینده‌ها، براساس رابطه (۲) شوند. (Patil et al., 2023)



از این رو در این پژوهش از پراکسید هیدروژن به‌عنوان یک روش ترکیبی با کاویتاسیون هیدرودینامیکی و با هدف تشدید روند اکسیداسیون و تصفیه آب محتوی MTBE استفاده شد. از آنجایی که مطالعات مختلف اثرگذاری pH بر روند و شدت اکسیدکنندگی پراکسید هیدروژن را نشان داده‌اند. از این رو آزمایش‌ها در سه شرایط اسیدی، خنثی و بازی (pH=4.5, 7.1, 9) صرف نظر از نوع اسید و قلیا انجام گرفت.

### ۳. روش‌شناسی پژوهش

#### ۳-۱. فازهای پژوهش

این پژوهش در ۲ فاز و ۷ مرحله (فاز اول شامل ۴ مرحله و فاز دوم شامل ۳ مرحله) انجام پذیرفت. در فاز اول، روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی به تنهایی برای حذف آلاینده از آب به کار گرفته شد. در این فاز عملکرد روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی عمدتاً به واسطه پارامترهای فیزیکی رآکتور از جمله ژئومتری (هندسه) اریفیس و پارامترهای عملکردی سیستم مانند فشار ورودی (و متناظر با آن عدد کاویتاسیون)، pH، غلظت آلاینده ورودی و نوع و میزان گاز محلول در سیال تعیین شد.

در فاز دوم اثربخشی ترکیب روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی با روش‌های اکسیداسیون پیشرفته از طریق اضافه نمودن پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) و بررسی اثر پارامترهای بهره‌برداری مورد توجه در فاز اول مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت.

جدول ۲. روش و متغیرهای هر فاز از تحقیق

مرحله	روش حذف	متغیرهای مستقل	محدوده
۱	HC - HC/ $H_2O_2$	فشار ورودی	۰/۵ - ۶/۵ بار
۲	HC - HC/ $H_2O_2$	pH	شرایط اسیدی، خنثی و قلیایی
۳	HC - HC/ $H_2O_2$	فشار ورودی، غلظت آلاینده	۱۵ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر
۴	HC	فشار ورودی، اکسیژن محلول	۲/۸ میلی‌گرم بر لیتر (غلظت اولیه اکسیژن)

(HC): روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی -  $HC/H_2O_2$ : روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی در ترکیب با  $H_2O_2$

**۲-۳. مواد**

۲ ماده متیل ترت بوتیل اتر و پراکسید هیدروژن جهت انجام آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. متیل ترت بوتیل اتر (MTBE) یک ترکیب آلی ساخته دست بشر با فرمول شیمیایی  $C_5H_{12}O$  است که از واکنش شیمیایی متانول و ایزوبوتیلن ساخته می‌شود. MTBE مورد استفاده تولید شرکت Merc آلمان و پراکسید هیدروژن تولید شرکت صنایع شیمیایی دکتر مجللی و با خلوص ۳۵ درصد بود.

**۳-۳. پایلوت آزمایشگاهی کاویتاسیون هیدرودینامیکی**

پایلوت مورد استفاده در این پژوهش (شکل ۱) شامل صفحات اریفیس تک روزنه‌ای به‌عنوان جزء تولیدکننده کاویتاسیون، شبکه لوله‌ها به‌صورت بسته و لوپ (یک مسیر اصلی با قطر  $3/4$  اینچ و از جنس فولاد بدون درز و یک مسیر از جنس پلکسی گلس)، مخزن نگه‌دارنده مایع ورودی به سیستم با حجم ۷۵ لیتر از جنس پلی‌اتیلن ۳ جداره به منظور حفظ دمای مایع، پمپ سانتریفیوژ (ساخت کارخانه Pedrollo مدل PQ-3000) با هدف تأمین فشار ورودی مورد نیاز و انرژی لازم برای عملکرد کاویتاسیون و همچنین چرخش آب در سیستم، شیرهای کنترلی برای کنترل جریان ورودی به هر مسیر و همچنین کنترل فشار در پایین دست رآکتور کاویتاسیون، شیرهای کنترل جریان خروجی از پمپ، فلج‌ها برای جای‌گذاری صفحات اریفیس و سهولت تعویض آنها، گیج‌های فشاری ۲۵ بار برای اندازه‌گیری فشار در بالا و پایین دست صفحه اریفیس می‌باشد. لوله مکش پمپ به قسمت تحتانی مخزن نگه‌دارنده و لوله رانش آن به خط توزیع‌کننده جریان میان ۳ شاخه (۲ شاخه اصلی و ۱ شاخه کنارگذر) متصل و در ابتدای ورودی هر شاخه یک شیر برای کنترل میزان جریان و فشار تعبیه شده است. همچنین مسیر کنارگذر برای کنترل فرایند، پایین آوردن فشار سیستم و اختلاط کامل محلول قبل از آغاز به کار رآکتور کاویتاسیون در نظر گرفته شده است. مسیر برگشت جریان هم از شاخه‌های اصلی و هم شاخه کنارگذر به گونه‌ای طراحی و ساخته شده‌اند که در یک محل و در نقطه‌ای پایین‌تر از سطح تراز مایع به منظور به حداقل رساندن نفوذ هوا در مایع به مخزن وارد می‌شوند. گیج‌های فشار هم قبل از اریفیس و هم در پایین دست آنها با هدف سنجش فشار ورودی به رآکتور و فشار بازیابی شده در پایین دست را سنجش پیش‌بینی و تعبیه شده‌اند. به گونه‌ای که سنجش فشار و محاسبه عدد کاویتاسیون در رآکتور کاویتاسیون شماره ۱ توسط گیج‌های فشار P1 و P2 و در رآکتور کاویتاسیون شماره ۲ توسط گیج‌های فشار P3 و P4 صورت پذیرفت. سرعت چرخش پمپ که متناسب با میزان فشار تولیدی آن است، توسط یک اینورتر کنترل گردید.

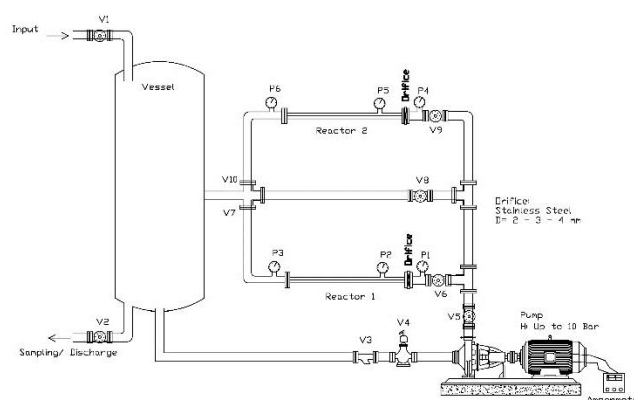
برای انجام این آزمایش‌ها از ۳ اریفیس با قطر روزنه ۲، ۳ و ۴ میلی‌متر از جنس استیل ضد زنگ و ضخامت ۲ میلی‌متر که جزئیات مربوط به مشخصات هیدرولیکی آنها در جدول (۳) معرفی شده، بهره‌گیری شد. هدف از استفاده از این اریفیس‌ها همان‌گونه که قبلاً نیز اشاره گردید، مقایسه بررسی اثر ژئومتری در روند و راندمان تجزیه و حذف ماده آلاینده از آب می‌باشد که توسط فلنج‌های  $3/4$  اینچ قبل از محفظه اصلی رآکتور مطابق شکل (۱) جانمایی شده‌اند.

فشار ورودی ( $P_1$ ) از طریق تغییر دور موتور پمپ تنظیم و با توجه به لزوم اختلاط جریان در مخزن قبل از شروع هر مرحله، بخشی از جریان از مسیر کنارگذر به‌صورت مستقیم و بدون عبور از رآکتور کاویتاسیون به مخزن برگردانده شد. جریان در خط اصلی با لحاظ شرایط پایین دست رآکتور توسط شیر تعبیه شده به گونه‌ای تنظیم شد که با تغییر فشار در پایین دست شرایط کاویتاسیون در رآکتور قابل ایجاد باشد.

جدول ۳. مشخصات جریان برای اریفیس‌ها

اریفیس (۱) - قطر روزنه ۲ میلی‌متر			اریفیس (۲) - قطر روزنه ۳ میلی‌متر			اریفیس (۳) - قطر روزنه ۴ میلی‌متر		
فشار ورودی (بار)	دبی عبوری (L/s)	عدد کاونتاسیون Ca	فشار ورودی (بار)	دبی عبوری (L/s)	عدد کاونتاسیون Ca	فشار ورودی (بار)	دبی عبوری (L/s)	عدد کاونتاسیون Ca
۰/۵	۰/۰۱۴۸	۳/۴	۰/۵	۰/۰۳۳۴	۴/۲۸	۰/۵	۰/۰۵۹۳	۴/۲۹
۱	۰/۰۲۴۲	۲/۲۸	۱	۰/۰۵۴۵	۲/۶۲	۱	۰/۰۹۶۹	۲/۹۶
۱/۵	۰/۰۳۰۹	۱/۴	۱/۵	۰/۰۶۹۴	۱/۶۱	۱/۵	۰/۱۲۴	۲/۰۱
۲/۵	۰/۰۴۱	۰/۵۶	۲/۵	۰/۰۹۲۴	۰/۶۸	۲/۵	۰/۱۶۴	۰/۹۱
۳/۵	۰/۰۴۹۲	۰/۳۱	۳/۵	۰/۱۱۱	۰/۳۹	۳/۵	۰/۱۹۷	۰/۴۷
۴/۵	۰/۰۵۶۱	۰/۱۱	۴/۵	۰/۱۲۶	۰/۱۵	۴/۵	۰/۲۲۵	۰/۲۴
۵/۵	۰/۰۶۲۳	۰/۰۴	۵/۵	۰/۱۴	۰/۰۹	۵/۵	۰/۲۴۹	۰/۱۳
۶/۵	۰/۰۶۸	۰/۰۳۳	۶/۵	۰/۱۵۳	۰/۰۷۶	۶/۵	۰/۲۷۲	۰/۰۷۵

- V1: شیر ورود محلول اولیه  
 V2: شیر نمونه برداری / تخلیه مخزن  
 V6: شیر ورودی به رآکتور ۱  
 V7: شیر خروجی از رآکتور ۱ (کنترل فشار پایین دست)  
 V8: شیر مسیر بای پس  
 V9: شیر ورودی به رآکتور ۲  
 V10: شیر خروجی از رآکتور ۲ (کنترل فشار پایین دست)  
 P1: گیج سنجش فشار ورودی به رآکتور ۱ (بالادست)  
 P2: گیج سنجش فشار خروجی از رآکتور ۱ (پایین دست)  
 P4: گیج سنجش فشار ورودی به رآکتور ۲ (بالادست)  
 P5: گیج سنجش فشار خروجی از رآکتور ۲ (پایین دست)



شکل ۱. پایلوت آزمایشگاهی

### ۳-۴. روش انجام آزمایش، نمونه‌برداری و سنجش نمونه‌ها

با هدف انجام آزمایش‌های طرح‌ریزی شده، در هر مرحله، مقدار ۱/۶ میلی‌لیتر MTBE ابتدا در یک لیتر آب به طور کامل حل و سپس به مخزن اصلی پایلوت حاوی ۷۵ لیتر آب شرب شهری با  $\text{pH} = 7/1$  به‌عنوان بستر اصلی اضافه گردید. (ساخت محلول با غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر) در ادامه محلول اولیه ورودی به مخزن پایلوت اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه جریان به وسیله پمپ و از طریق مسیر کنارگذر مجدداً به مخزن بازگردانده تا اختلاط به خوبی انجام گیرد. پس از پیش راه‌اندازی اولیه، مسیر کنارگذر بسته و جریان در خط اصلی و با شرایط تعیین شده برای هر مرحله (فشار، pH، اکسیژن محلول و میزان تزریق پراکسید هیدروژن) وارد رآکتور کاونتاسیون شد و در مقاطع زمانی صفر، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه از شیر تحتانی مخزن پس از یکنواخت‌سازی به وسیله یک همزن دستی نمونه‌گیری انجام گرفت.

برای سنجش و اندازه‌گیری میزان حذف ماده آلاینده طی مراحل مختلف این تحقیق، پارامترهای غلظت MTBE و میزان کربن آلی کل (TOC) در هر مرحله اندازه‌گیری برای سنجش MTBE از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) ساخت شرکت BRUKER مدل 450-GC و برای سنجش TOC از دستگاه TOC Analyzer ساخت شرکت Shimadzu مدل TOC-V CPH بهره‌گیری شد. همچنین pH محلول به‌وسیله دستگاه pH Meter ساخت شرکت ATC چین اندازه‌گیری گردید. بهینه‌یابی عملکرد کاویتاسیون در هر مرحله براساس حداکثر میزان حذف ماده آلاینده از آب و کربن آلی کل طی زمان ماند ۱۲۰ دقیقه صورت پذیرفت تا پس از تعیین فشار ورودی بهینه سایر فازهای آزمایش در آن محدوده انجام گیرد.

#### ۴. یافته‌های پژوهش

##### ۴-۱. اثر فشار ورودی

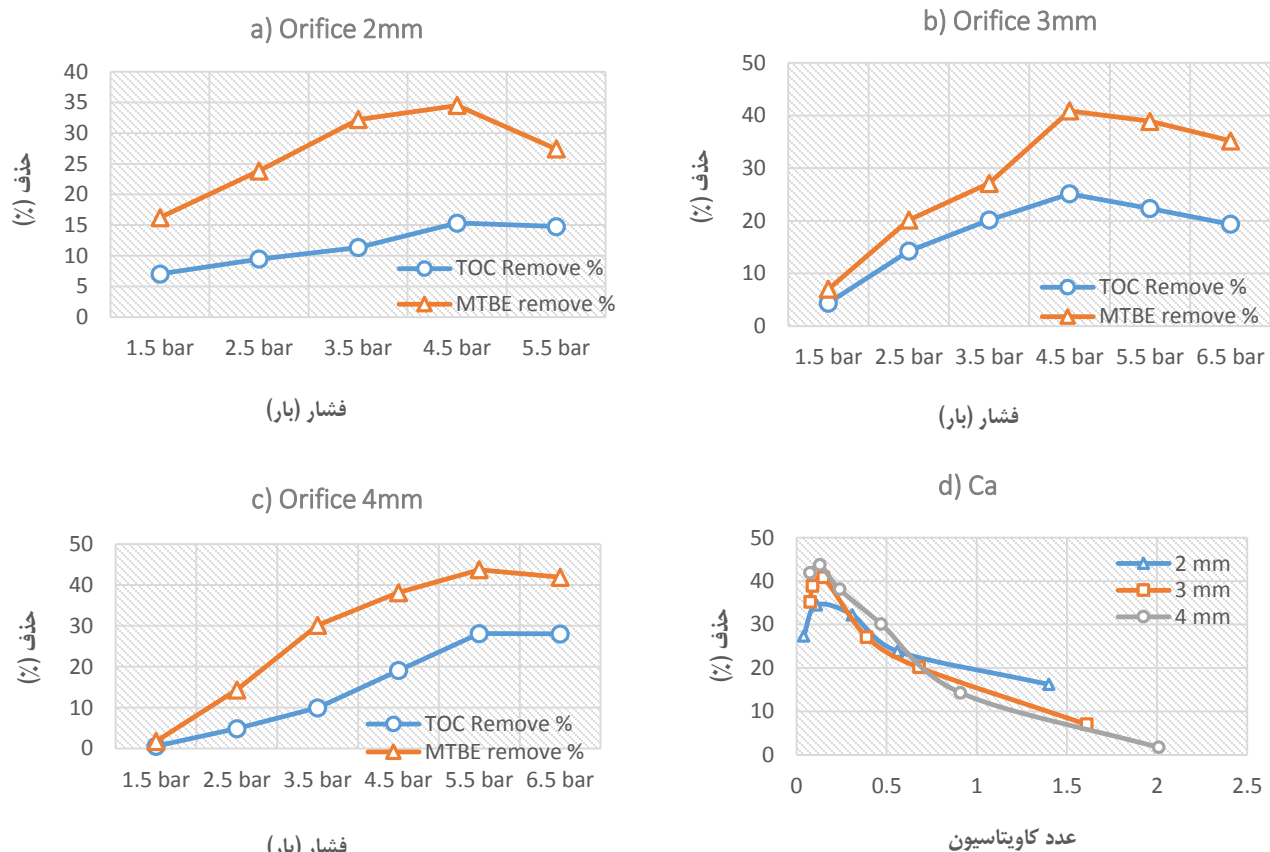
جهت بررسی اثر فشار ورودی بر عملکرد پایلوت در حذف آلاینده MTBE از آب در مرحله اول ۳ اریفیس با مشخصات درج شده در جدول (۳) و در بازه فشاری ۰/۵ تا ۵/۵ بار برای اریفیس شماره (۱) ۰/۵ تا ۶/۵ بار برای اریفیس‌های شماره (۲) و (۳) مورد آزمایش قرار گرفتند. در بازه‌های فشاری آزمایش شده، فشار بازیابی شده در پایین‌دست اریفیس شماره (۱) در محدوده ۰/۱ تا ۰/۷ بار و برای اریفیس‌های شماره (۲) و (۳) در محدوده ۰/۲ تا ۱ بار تنظیم تا براساس مشخصات هندسی اریفیس‌ها، عدد کاویتاسیون در هر مرحله قابل محاسبه باشد (جدول ۳). در شکل‌های (۲) اثر فشار ورودی بر میزان حذف ماده آلاینده MTBE و همچنین میزان TOC از آب در اریفیس‌های (۱)، (۲) و (۳) ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد با افزایش فشار ورودی تا مقدار مشخصی، حذف آلاینده افزایش و سپس برای هر سه اریفیس، راندمان حذف روند کاهشی به خود می‌گیرد. برای اریفیس (۱) و (۲) تا فشار ۱/۵ بار و برای اریفیس (۳) تا حدود فشار ۲/۵ بار راندمان قابل توجهی در حذف ماده آلاینده وجود ندارد. اما پس از آن روند حذف آلاینده و کربن آلی کل شروع و در ادامه و با افزایش فشار تا ۴/۵ بار برای اریفیس (۱) و (۲) و ۵/۵ بار برای اریفیس (۳) و براساس نمونه‌برداری‌های انجام گرفته در مقاطع زمانی ۶۰ دقیقه‌ای به ترتیب ۳۴/۵۱ درصد، ۴۰/۸۶ درصد و ۴۳/۷۱ درصد حذف ماده MTBE و ۱۵/۳۳ درصد، ۲۵/۱۴ درصد و ۲۸/۰۸ درصد حذف TOC به وقوع می‌پیوندد. به عبارت دیگر در کلیه اریفیس‌ها با افزایش فشار تا یک سطح بحرانی (کاهش عدد کاویتاسیون)، راندمان افزایش و با عبور از این مرز، راندمان با شیب کم روند نزولی به خود می‌گیرد.

براساس نتایج مشاهده می‌شود این روند با عدد کاویتاسیون رابطه معکوس دارد. از آنجا که با افزایش فشار، عدد کاویتاسیون کاهش می‌یابد، کاهش این عدد منجر به ایجاد حباب‌های بیشتر و در ادامه به نوبه خود افزایش راندمان را به همراه دارد. در مرحله دوم و با اضافه کردن پراکسید هیدروژن به‌عنوان ماده اکسیدکننده در کنار روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی، آزمایش در محدوده عملکرد بهینه روش کاویتاسیون هیدرودینامیک (فشار ۴/۵ تا ۶/۵ بار) تکرار و نتایج مربوط به شرایط کاویتاسیون هیدرودینامیکی، اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن و ترکیب این دو روش با هم مقایسه گردید.

در این مرحله در ابتدا صرفاً از ماده پراکسید هیدروژن برای اکسیداسیون مواد آلی موجود در آب استفاده گردید. بدین‌صورت که در مدت ۲ ساعت و با نرخ ۱/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه این ماده به محیط مایع اضافه و یکنواخت‌سازی شد. بعد از گذشت ۲ ساعت، حذف آلاینده MTBE به میزان ۶۲ درصد و TOC به میزان ۵۱ درصد حاصل شد. نتایج به دست آمده در این مرحله نشان می‌دهد مشابه مرحله اول حذف آلاینده در فشار ۴/۵ بار برای اریفیس‌های (۱) و (۲) و ۵/۵ بار برای اریفیس (۳) حداکثر مقدار خود در بازه مورد آزمایش را داشت.

در ادامه با اضافه نمودن پراکسید هیدروژن به‌عنوان ماده اکسیدکننده با نرخ ۱/۵ میلی‌لیتر در دقیقه، راندمان حذف آلاینده به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. به‌طوری که در اریفیس (۱)، میزان حذف TOC و MTBE در فشار ۴/۵ بار به ترتیب از ۱۵/۳۳ درصد و ۳۴/۵۱ درصد به ۷۲/۲۶ درصد و ۷۶/۱۸ درصد و در فشار ۵/۵ بار از ۱۴/۷۸ درصد و ۲۷/۴۱ درصد به ۶۵/۰۹ درصد و ۷۰/۱ درصد ارتقاء پیدا می‌کند.

در مورد اریفیس‌های (۲) و (۳) نیز شرایط همین روند را دارد که در شکل‌های (۳) این نتایج نشان داده شده‌اند. همچنین شیب حذف ماده آلاینده در این مرحله از آزمایش‌ها، نسبت به مرحله قبل بیشتر می‌باشد.



شکل ۲. اثر فشار ورودی و عدد کاویتاسیون در میزان حذف MTBE و TOC - a) Orifice (1) b) Orifice (2) c) Orifice (3) d) Ca

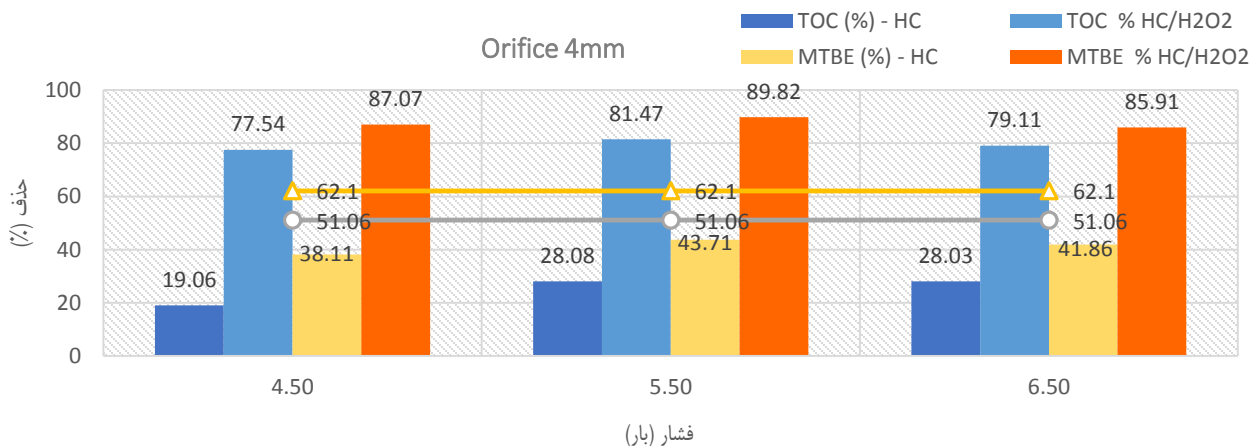
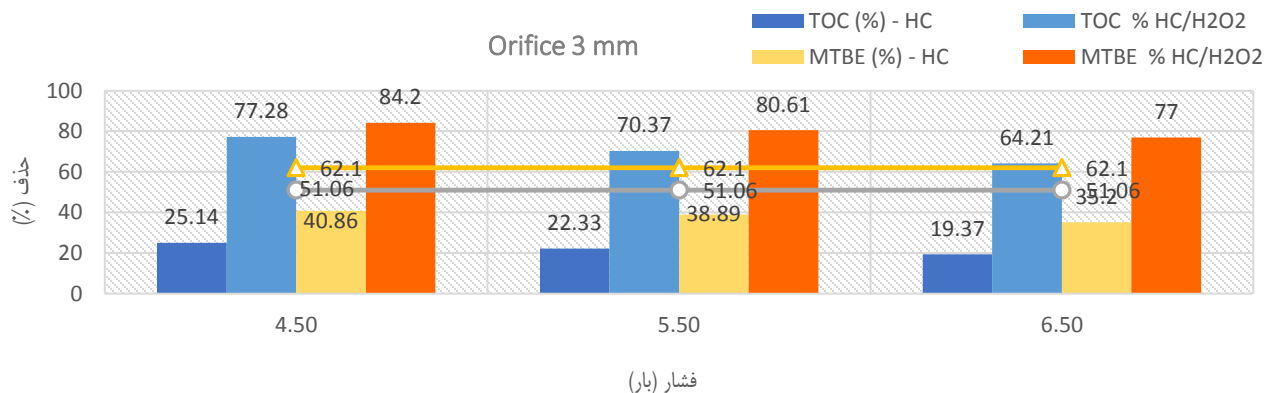
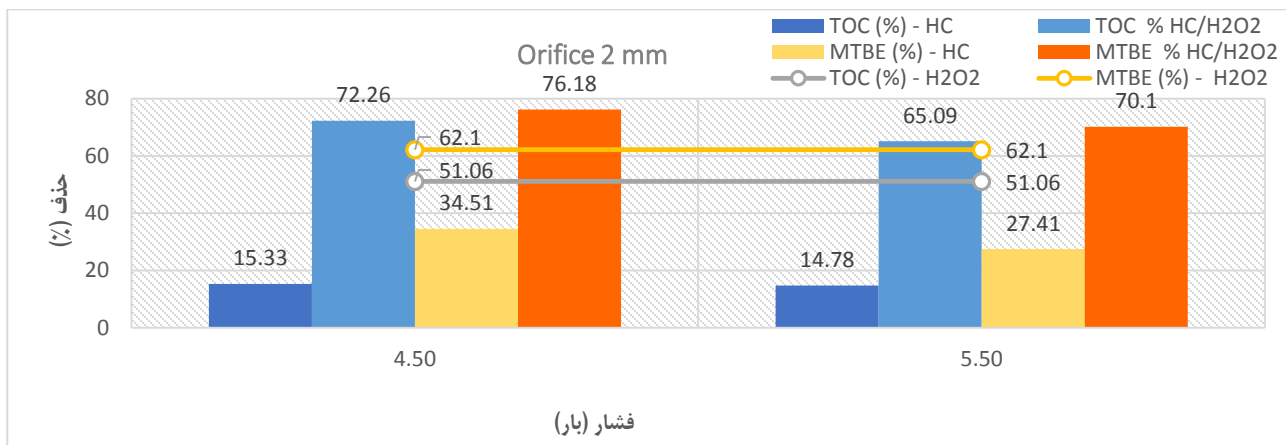
## ۲-۴. اثر pH محیط

pH محلول به دلیل احتمال اثرگذاری بر خواص شیمیایی محلول و محل احتمالی ماده حل شونده، پارامتر مهمی در تعیین اثربخشی کاویتاسیون هیدرودینامیکی می‌باشد. جهت بررسی روند و میزان تأثیرگذاری pH بر روند و مقدار حذف ماده آلاینده MTBE و کربن آلی کل، با استفاده از روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی و در ترکیب این روش با روش اکسیداسیون پیشرفته از طریق اضافه نمودن  $H_2O_2$ ، آزمایش‌ها در ۳ محیط اسیدی (pH=4.5)، خنثی (pH=7.1) و قلیایی (pH=9.5) انجام شد. برای نیل به این هدف، در پایلوت آزمایشگاهی از اریفیس (۲) با قطر روزه ۳ میلی‌متر به‌عنوان ابزار تولیدکننده کاویتاسیون بهره‌گیری و آزمایش‌ها در فشار ۴/۵ بار انجام شد.

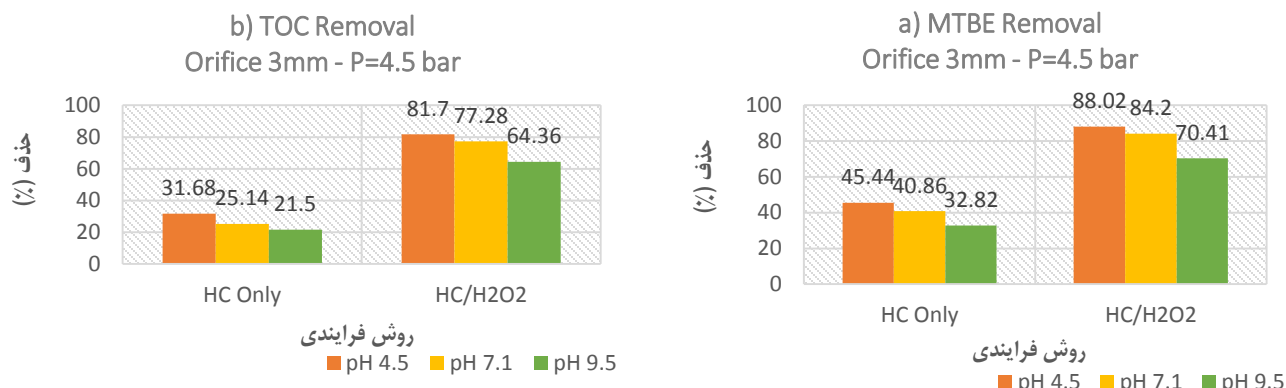
نتایج حاصل شده از این فاز نشان می‌دهد، عملکرد سیستم هم در شرایط بهره‌گیری از روش کاویتاسیون به تنهایی و هم به‌صورت ترکیبی با  $H_2O_2$ ، در محیط اسیدی عملکرد بهتری دارد و قادر است مقدار بیشتری از ماده آلاینده را از محیط حذف نماید.

نکته قابل توجه در این فاز از آزمایش‌ها این است که مقدار کاهش راندمان در شرایط قلیایی به مراتب بیشتر از میزان افزایش راندمان در

شرایط اسیدی می‌باشد. به طوری که در شرایط استفاده از روش ترکیبی حدود ۳ برابر و در شرایط استفاده از روش کایتاسیون به تنهایی حدود ۲ برابر می‌باشد.



شکل ۳. مقایسه راندمان حذف MTBE و TOC طی فرایند کایتاسیون هیدرودینامیکی - اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن و ترکیب دو روش

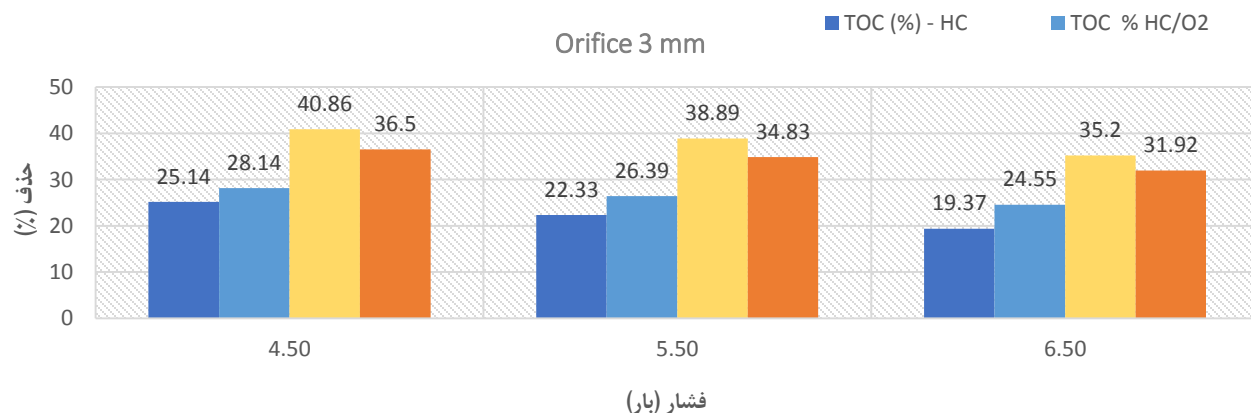


شکل ۴. راندمان حذف توسط روش HC و HC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (P=4.5 bar) MTBE a) و TOC b)

### ۳-۴. اثر اکسیژن محلول

به منظور بررسی اثر گازهای محلول در آب و غلظت آن، در این پژوهش تزریق اکسیژن خالص به مخزن برای بالا بردن میزان اکسیژن محلول در محیط انجام شد. در این فاز قبل از شروع آزمایش میزان اکسیژن محلول تا حدود ۲/۸ میلی‌گرم بر لیتر افزایش و سپس سیستم وارد مدار گردید.

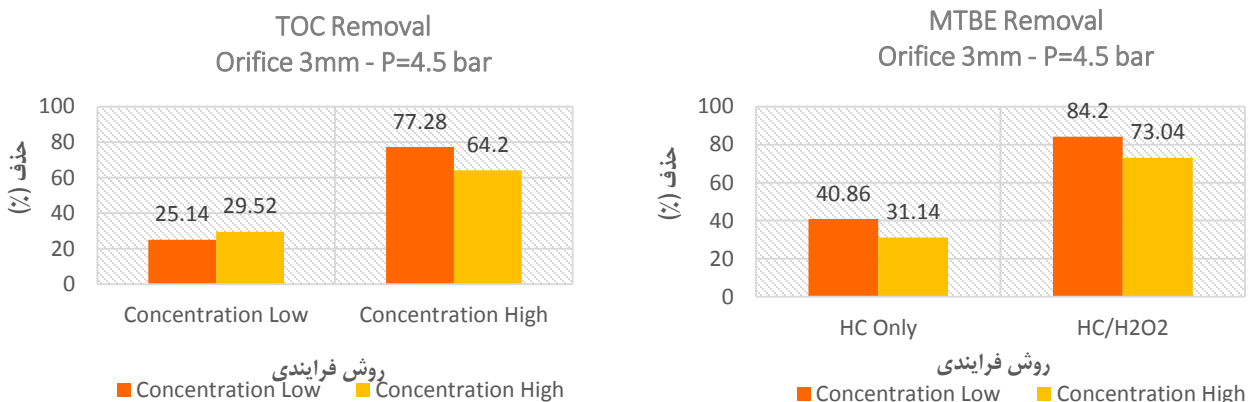
این مرحله از آزمایش برای چیدمان اریفیس (۱) و در فشارهای ورودی ۴/۵ و ۵/۵ بار در مدت زمان ۲ ساعت انجام و برای اریفیس‌های (۲) و (۳) و در فشارهای ورودی ۴/۵، ۵/۵ و ۶/۵ بار تکرار گردید. با توجه به پایین آمدن مقدار اکسیژن محلول به‌خصوص با وجود عملکرد پمپ، بعد از گذشت ۱ ساعت از شروع به کار سیستم، مجدداً به مدت ۱۵ دقیقه با نرخ ۲ لیتر بر ساعت اکسیژن به سیستم تزریق گردید. نتایج حاصل شده نشان می‌دهد، با افزایش اکسیژن محلول، راندمان حذف آلاینده MTBE کاهش می‌یابد. به نحوی برای اریفیس (۲) و در فشار ۴/۵، ۵/۵ و ۶/۵ بار پس از گذشت ۲ ساعت راندمان حذف به ترتیب از ۳۸/۱ درصد، ۴۳/۷ درصد و ۴۱/۸ درصد به ۳۵/۷ درصد، ۴۰/۲ درصد و ۳۹/۷ درصد کاهش پیدا می‌کند. اما برخلاف پارامتر MTBE، در مورد کربن آلی کل (TOC) شاهد افزایش راندمان حذف خواهیم بود. به نحوی که راندمان حذف در فشارهای برشمرده به ترتیب از ۲۵/۱ درصد، ۲۲/۳ درصد و ۱۹/۳ درصد به ۲۸/۱ درصد، ۲۶/۴ درصد و ۲۴/۵ درصد ارتقاء پیدا کرد.



شکل ۵. مقایسه راندمان حذف MTBE و TOC طی فرایند کاتولایسیون هیدرودینامیکی در شرایط افزایش اکسیژن محلول

#### ۴-۴. اثر غلظت آلاینده ورودی

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه بر میزان و راندمان تجزیه و حذف آلاینده از آب، محلول ورودی به سیستم با ۲ غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر (۱/۶ میلی لیتر در ۷۵ لیتر) و ۳۰ میلی گرم بر لیتر (۳/۲ میلی لیتر در ۷۵ لیتر) و با اریفیس با قطر روزنه ۳ میلی متر و در فشار ۴/۵ بار به مدت ۱۲۰ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج حاصل در هر بخش به منظور بررسی اثر غلظت آلاینده ورودی با یکدیگر مقایسه گردید. (شکل ۶) نتایج این بخش از آزمایش‌ها نشان می‌دهند که با افزایش غلظت آلاینده ورودی درصد حذف آلاینده کاهش پیدا می‌کند.



شکل ۶. اثر غلظت آلاینده ورودی بر راندمان حذف آلاینده a) MTBE b) TOC - (P=4.5 bar)

#### ۵. بحث

در شرایطی که فقط از روش کائولتاسیون هیدرودینامیکی برای حذف آلاینده آلی MTBE از آب استفاده شود، عملکرد کلی این فرآیند برای تخریب و حذف آلاینده تابعی از میزان و وسعت کائولتاسیون (تعداد رویدادهای کائولتاسیون یا تعداد حفره‌های ایجاد شده) و شدت کائولتاسیون (اثرات فیزیکی و شیمیایی ایجاد شده در اثر فروپاشی حفره‌ها) است. وسعت کائولتاسیون نیز به نوبه خود در شرایط ثابت بودن قطر مجرا در پایین دست اریفیس تا حد زیادی تحت تأثیر ایجاد ناحیه کم فشار در رآکتور کائولتاسیون و به تبع آن فشار در ورودی می‌باشد. بنابراین می‌توان انتظار داشت عملکرد کائولتاسیون در یک سیستم کائولتاسیون هیدرودینامیکی با تنظیم فشار ورودی قابل تغییر و تا زمانی که نیروی محرکه کافی برای کائولتاسیون وجود داشته باشد، روند هیدروکسیلاسیون ادامه می‌یابد. (روابط ۳ و ۴)



علاوه بر این در کنار فشار ورودی، دیگر پارامتر مهم و تأثیرگذار، فشار بازیابی شده یا فشار در پایین دست رآکتور کائولتاسیون می‌باشد. به این صورت که در یک فشار ورودی معین، افزایش فشار پایین دست از صفر می‌تواند فعالیت کائولتاسیونی را تا یک مقدار محدود افزایش دهد. ولی پس از آن، فعالیت حفره‌ای کاهش و در نهایت زمانی که افت فشار کافی برای شروع کائولتاسیون در دسترس نباشد، متوقف خواهد شد. نتایج مطالعه De-Nasri و همکاران (۲۰۲۲) نیز گواهی بر روند طی شده در این تحقیق می‌باشد (De-Nasri et al., 2022).



با توجه به ارتباط نزدیک بین فشار و عدد کاویتاسیون به‌عنوان دو پارامتر اثرگذار در فرایند کاویتاسیون، محاسبه عدد کاویتاسیون و به دنبال آن شناسایی نقطه آغاز فرایند در گرو سنجش فشار بازیابی شده در پایین‌دست اریفیس برای هر مقدار از فشار ورودی می‌باشد. به عقیده برخی محققین، این رخداد معمولاً در  $Ca \leq 1$  آغاز می‌شود. (Patil et al., 2023; Randhavane & Shrikant, 2019) اما در شرایط وجود گازهای محلول و یا ذرات معلق که در واقع هسته‌های اضافی برای شکل‌گیری حفره‌ها هستند، احتمال وقوع این رخداد در  $Ca \geq 1$  نیز وجود خواهد داشت. (Carpenter et al., 2017) روند مشابهی در مقادیر Ca نیز در پژوهش حاضر مشاهده شد. اما با بررسی دقیق‌تر نقاط بحرانی در نمودارهای راندمان حذف ماده آلاینده MTBE در آب و در نظر گرفتن بازه‌های فشاری مشخص می‌شود که در این مطالعه روند کاویتاسیون و حذف آلاینده در محدوده  $1.2 \leq Ca \leq 1.5$  آغاز می‌شود.

در کنار این موارد نتایج نشان می‌دهد که فروپاشی حفره‌ها (حباب‌ها) با فشارهای ورودی بیشتر تشدید و منجر به ایجاد حجم فعال حفره‌های بیشتر و معدنی‌سازی کامل‌تر آلاینده خواهد شد. به‌طوری که به‌عنوان مثال در اریفیس (۳) با افزایش فشار ورودی از ۲/۵ به ۳/۵ بار، راندمان حذف آلاینده آلی از ۱۴/۳ درصد به ۳۰/۱ درصد افزایش پیدا می‌کند. به عبارت دیگر در این روند با کاهش عدد کاویتاسیون حفره‌های بیشتری در رآکتور تشکیل و در شرایط بهینه‌تری دچار زوال و فروپاشی می‌شوند که این روند منجر به شکل‌گیری رادیکال‌های فعال بیشتر هیدروکسیل در محیط و در نهایت راندمان بالاتر حذف آلاینده در سیستم می‌گردد.

اما با این حال در اریفیس (۱) و (۲) از فشار ۴/۴۵ بار و در اریفیس (۳) از فشار ۵/۵ بار به بالاتر راندمان حذف روند نزولی به خود می‌گیرد. (شکل ۲) یعنی برای اریفیس‌های مورد استفاده در این تحقیق به ترتیب فشار ۴/۴۵ و ۵/۵ بار فشار بهینه برای دستیابی به بالاترین راندمان حذف آلاینده می‌باشد. موضوع قابل توجه در مورد این ۳ اریفیس این است که حداکثر راندمان قابل دستیابی برای همان اریفیس در محدوده عدد کاویتاسیون  $0.11 \leq Ca \leq 0.15$  به وقوع می‌پیوندد. با افزایش فشار بیشتر از حد بهینه، تخریب و حذف آلاینده به دلیل پدیده سوپر کاویتاسیون (حالت خفگی<sup>۱۱</sup>) به طور محسوس افزایشی نشان نمی‌دهد و برعکس در ادامه و با افزایش فشار ورودی راندمان حذف کاهش پیدا خواهد کرد. در شرایط سوپر کاویتاسیون حفره‌های ایجاد شده (حباب‌ها) به سمت پایین‌دست حمل و فرار آنها از رآکتور بدون زوال و فروپاشی صورت می‌پذیرد که طبیعتاً رادیکال‌های هیدروکسیل کمتری در محیط ایجاد می‌شود. یک الگوی مشابه از تخریب دی کلرووووس<sup>۱۲</sup> به دلیل سوپر کاویتاسیون فراتر از فشار ورودی بهینه توسط Joshi و Gogate (۲۰۱۲) نیز گزارش شده است (Joshi & Gogate, 2012).

همچنین گرادیان فشار (تفاوت بین کمترین فشار تولید شده در دستگاه و فشار در خروجی) که توسط حفره‌ها تجربه می‌شود، تعیین‌کننده شدت فروپاشی و زوال آنها می‌باشد. از آنجایی که این دو عامل به صورت پیچیده و غیرخطی به هم مرتبط هستند، نمی‌توان عملکرد مشاهده شده را با شرایط بهره‌برداری و عملیاتی با یک توضیح ساده مرتبط دانست.

نکات قابل توجه در مورد شکل (۲) (راندمان حذف آلاینده MTBE از آب) این است که اولاً حتی در شرایط عدم آغاز کاویتاسیون ( $Ca \geq 1.2-1.5$ ) و به تبع آن حضور رادیکال‌های فعال نیز درصد پایینی حذف ماده آلاینده صورت خواهد پذیرفت که پیش‌بینی می‌شود به دلیل افزایش تنش‌های برشی ناشی از عبور سیال از اریفیس، گرمای ایجاد شده ناشی از اصطکاک سیال با لبه‌های اریفیس و همچنین فرار بخشی از آلاینده از آب و تجمع در بخش بالایی مخزن تغذیه به وقوع پیوسته باشد و دوم این که همواره در تمامی مراحل درصد حذف TOC از درصد حذف آلاینده MTBE کمتر می‌باشد. در مورد تفاوت راندمان حذف MTBE و TOC از آنجایی که شناسایی محصولات واسطه در این پژوهش صورت نگرفت، دلیل تفاوت در درصد‌های حذف این دو پارامتر به شکل‌گیری محصولات واسطه و عدم معدنی شدن کامل آلاینده بر می‌گردد. علاوه بر این، روند کاهش مقدار آلاینده آلی و کربن آلی کل در محیط به‌گونه‌ای است که نیمه ابتدای آزمایش (۱ ساعت اول) برای MTBE روند حذف نسبت به نیمه دوم آزمایش (۱ ساعت دوم) دارای شیب بیشتر و برای TOC بر خلاف آلاینده هدف روند حذف در نیمه دوم آزمایش سریع‌تر می‌باشد.

جهت بررسی اثر پراکسید هیدروژن بر کاهش مقادیر آلاینده MTBE و پارامتر TOC و در شرایطی که علاوه بر کاویتاسیون هیدرودینامیکی، این ماده به محیط اضافه می‌شود، به‌طور قابل توجهی عملکرد سیستم در حذف آلاینده از آب بهبود پیدا می‌کند. این موضوع به این واقعیت مربوط است که  $H_2O_2$  ذاتاً مستعد تجزیه است و تحت شرایط کاویتاسیون رادیکال‌های بیشتری را در محیط تولید می‌کند. (رابطه ۵) به عبارت دیگر در این حالت پراکسید هیدروژن به‌عنوان یک اکسیدکننده قوی، یک منبع اضافی رادیکال‌های هیدروکسیل خواهد بود. البته Patil و همکاران (۲۰۲۳) نقش پارامترهای عملیاتی مانند pH، غلظت اولیه آلاینده و دز ماده اکسیدکننده را در روش‌های ترکیبی بی‌تأثیر نمی‌داند که دو مورد اول در ادامه پژوهش مورد توجه و آزمایش‌ها در شرایط مختلف pH و غلظت متفاوت آلاینده ورودی تکرار شد.



در این پژوهش برخلاف سایر مطالعات مشابه که مقدار موردنظر پراکسید هیدروژن همان ابتدا به مخزن نگه‌دارنده مایع اضافه می‌شود، از نرخ ثابت (دبی ثابت) در بازه زمانی مورد آزمایش استفاده گردید و مشاهده شد که در کلیه مراحل آزمایش با اضافه نمودن پراکسید هیدروژن، مقدار افزایش راندمان حذف آلاینده به جای افزایش ناگهانی در ابتدای شروع به کار سیستم، در طول دو ساعت بهره‌برداری از سیستم توزیع می‌شود. بدیهی است که مشابه فشار ورودی، با افزایش میزان دز (دبی تزریق عامل اکسیدکننده) به دلیل تولید رادیکال‌های آزاد بیشتر راندمان حذف افزایش پیدا خواهد کرد. اما Haji و همکاران (۲۰۱۱) عقیده دارند زمانی که غلظت پراکسید هیدروژن از یک مقدار مشخص که همان مقدار بهینه است بیشتر می‌شود،  $H_2O_2$  اضافی به‌عنوان یک رادیکال هیدروکسیل خود به جای تولیدکننده رادیکال، مصرف‌کننده آنها می‌شود (رابطه ۶) و از این رو قدرت و پتانسیل اکسیدکنندگی سیستم کاهش می‌یابد. (Haji et al., 2011) که ممکن است این پدیده به دلیل اثر مهماری  $H_2O_2^{13}$  در غلظت‌های بالاتر باشد



جهت مقایسه عملکرد راکتور کاویتاسیون در ژئومتری‌های مختلف اریفیس، عدد کاویتاسیون پارامتری قابل اعتماد است. براساس نتایج ارائه شده در شکل (۲- d)، شرایط و چیدمان پایلوت مورد بهره‌برداری در این تحقیق به‌گونه‌ای است که  $Ca \approx 0.6$  نقطه عطف در روند عملکردی سیستم به وقوع می‌پیوندد. در مقادیر  $Ca \geq 0.6$  اریفیس (۱) که قطر روزنه کوچک‌تری دارد، به دلیل تغییر مؤثرتر تناوب آشفستگی، شدت نوسانات فشار آشفستگی در راکتور بالاتر و به‌دنبال آن راندمان بیشتر است. به عبارت دیگر این تفاوت در ژئومتری جزء تولید کاویتاسیون، باعث ایجاد تغییرات قابل توجهی در دینامیک جریان می‌شود. اما در  $Ca \leq 0.6$  در اریفیس (۱) با افزایش فشار روند کاویتاسیون همان‌گونه که در قبل اشاره شد به سمت پدیده خفگی سیر می‌کند، این در حالی است که در اریفیس (۲) و (۳) به دلیل افزایش محیط لایه برشی گلوگاه، سیستم عملکرد بهتری در حذف آلاینده خواهد داشت. همچنین مقایسه نتایج حاصل شده از روند حذف آلاینده طی دو ساعت مشخص می‌کند که روند حذف در ساعت ابتدایی دارای شیب تندتری می‌باشد که نشان از سرعت حذف بیشتر در این بازه است که به مرور زمان از شیب آن کاسته و راندمان حذف با شیب ملایم‌تری افزایش پیدا می‌کند.

نتایج حاصل از مرحله ۲ هر دو فاز آزمایش‌ها (بررسی اثر pH) مشخص می‌سازد، pH محلول به دلیل احتمال اثرگذاری بر خواص شیمیایی محلول و محل احتمالی ماده حل‌شونده، پارامتر مهمی در تعیین اثربخشی کاویتاسیون هیدرودینامیکی می‌باشد. در این تحقیق اثرگذاری پارامتر pH بر روند فرایند کاویتاسیون هیدرودینامیکی هم به‌صورت منفرد و هم در ترکیب با  $H_2O_2$  در سه محیط اسیدی، خنثی و قلیایی مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل از بهره‌برداری از پایلوت آزمایشگاهی نشان داد که pH بر فرایند کاویتاسیون اثرگذار و این تأثیر به‌گونه‌ای است که هم در شرایطی که روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی به تنهایی و هم در شرایطی که با اضافه کردن  $H_2O_2$  به‌کار گرفته می‌شود، شرایط اسیدی منجر به تخریب و تجزیه بیشتر آلاینده MTBE و به تبع آن کاهش بیشتر TOC می‌شود، دلیل آن هم به دلیل ماهیت

شیمیایی آلاینده است که تمایل بیشتری به معدنی شدن در شرایط pH اسیدی دارد، در نتیجه حذف آلاینده بالاتری را در شرایط اسیدی نشان می‌دهد. نتایج تحقیق محققان دیگر نیز هیدرولیز بیشتر و راحت‌تر آلاینده MTBE در شرایط اسیدی را تأیید می‌کند (O'Reilly et al., 2001). از سوی دیگر کاهش اثربخشی فرایند اکسیداسیون در محیط قلیایی را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که در محیط با pH قلیایی،  $H_2O_2$  ناپایدار و همان‌طور که در رابطه (۷) نشان داده شده است به اکسیژن و آب تجزیه می‌شود (Patil et al., 2023).



علاوه بر این، یون‌های  $HO_2^-$  تشکیل شده مطابق با رابطه (۱۰) به سرعت با رادیکال هیدروکسیل واکنش و آنیون‌های سوپراکسید که قدرت اکسیداسیون کمتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل دارند، تولید می‌نمایند. (Patil et al., 2023) از این‌رو راندمان تخریب  $H_2O_2$  در محیط قلیایی کاهش می‌یابد. مطالعات دیگر نیز پتانسیل اکسیداسیون بالاتر به علت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر در شرایط اسیدی را نشان می‌دهد (Barik and Gogate, 2018).



جدای از اثرات pH، پارامتر عملیاتی مهم دیگر نقش گازهای محلول است. گاز محلول از دو طریق بر روی کاویتاسیون تاثیر می‌گذارد، اول تغییر در شروع حفره‌زایی و دوم تغییر شدت فروپاشی حفره است. نتایج این آزمایش‌ها نشان داد پیش‌اکسیژن‌دهی تا غلظت حدود ۲/۸ میلی‌گرم در لیتر، تنزل راندمان حذف آلاینده را به همراه دارد. با وجود هسته‌های بیشتر برای ایجاد رخدادهای کاویتاسیون، بر اثر غلظت بیش از حد حباب‌های گاز، از یک سو تراکم‌پذیری محیط بخار-مایع کاهش خواهد یافت و از این‌رو این امر منجر به فروپاشی حباب‌ها پیش از رسیدن به اندازه بحرانی می‌شود و از سوی دیگر با آزاد شدن بخشی از اکسیژن محلول به صورت حباب‌های گازی به خصوص بعد از اریفیس، درصدی از حفره‌های ایجاد شده قبل از رسیدن به اندازه بحرانی جذب آنها شده و در هر دو روند کاهش هیدروکسیلاسیون روی می‌دهد. همچنین خواص انتقال<sup>۱۴</sup> مانند هدایت حرارتی و در نتیجه شدت تشکیل نقطه داغ به واسطه گازهایی مانند اکسیژن محلول در آب تغییر می‌کند.

نکته قابل توجه در این مرحله، افزایش راندمان حذف TOC برخلاف کاهش راندمان حذف آلاینده MTBE است. این موضوع عمدتاً به دلیل اکسیژن‌خواهی برخی از محصولات واسطه جهت تبدیل شدن به محصولی دیگر و در نهایت معدنی شدن کامل MTBE می‌باشد که به‌عنوان نمونه می‌توان به تبدیل ایزوبوتن به استون در ساختار معدنی شدن کامل MTBE اشاره نمود که این تبدیل به اکسیژن محلول نیاز دارد و در نهایت در مورد اثر میزان غلظت آلاینده ورودی به سیستم، نتایج حاصل از آزمایش‌ها که در شکل (۶) نشان داده شده است مشخص می‌کند در یک شرایط یکسان راندمان غلظت کمتر، بالاتر خواهد بود. این در حالی است که در غلظت اولیه آلاینده بالاتر، سرعت حذف رنگ بیشتر خواهد بود. به عبارت دیگر روند کاهش سطح آلاینده به خصوص در ابتدای شروع به کار سیستم سریع‌تر و بیشتر است. با این که ممکن است بعد از گذشت زمان بیشتر، راندمان حذف ماده آلاینده در هر دو آزمایش نزدیک باشند، اما غلظت اولیه بیشتر، نرخ سریع‌تر حذف آلاینده را به همراه خواهد داشت.

## ۶. نتیجه‌گیری و پیشنهادها

روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی و استفاده از پراکسید هیدروژن با وجود تفاوت قابل توجه در عملکرد، به طور بالقوه ابزاری موثر برای تصفیه آب‌های آلوده شده با MTBE می‌باشند. در این تحقیق کاویتاسیون هیدرودینامیکی هم به‌عنوان یک روش مستقل و هم به‌صورت ترکیبی با پراکسید هیدروژن برای به حداکثر رساندن کارایی حذف آلاینده آلی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل از هر فاز مقایسه گردید.

نتایج نشان می‌دهد آلاینده آلی MTBE که از راه‌های مختلف می‌تواند به آب وارد شده باشد، با استفاده از روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی قابل تجزیه و حذف از آب می‌باشد که راندمان و اثربخشی آن تا حد زیادی به ژئومتری جزء تولیدکننده کاویتاسیون و پارامترهای بهره‌برداری از جمله فشار ورودی و عدد کاویتاسیون وابسته و با تغییر در شرایط بهره‌برداری، شدت و وسعت این رخداد یا اثرات شیمیایی مربوط به آن قابل تغییر و کنترل خواهد بود.

در این پژوهش مشاهده شد که سطوح MTBE و TOC نمونه‌های تصفیه شده دارای روند مشابهی در کاهش مقدار بودند. با بهره‌گیری از روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی به تنهایی در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه آلاینده آلی MTBE و TOC به ترتیب تا ۴۳/۷ و ۲۸ درصد و در ترکیب با روش اکسیداسیون پیشرفته از طریق اضافه کردن پراکسید هیدروژن دارای اثربخشی به مراتب بالاتری تا ۸۹/۸ و ۸۱/۵ درصد حذف آلاینده می‌باشد.

همچنین تغییر در ژئومتری جزء تولیدکننده کاویتاسیون باعث ایجاد تغییرات قابل توجهی در دینامیک جریان و به دنبال آن بر تناوب فشار آشفستگی جریان خواهد داشت و راندمان سیستم را تحت الشعاع قرار می‌دهد. به گونه‌ای که در مقادیر بالاتر از عدد کاویتاسیون بحرانی (در این تحقیق  $Ca \approx 0.6$ ) با افزایش فشار، اریفیس با قطر روزه کوچک‌تر و در مقادیر پایین‌تر از این مقدار، اریفیس با قطر روزه بزرگ‌تر راندمان بالاتری خواهند داشت. یعنی در این شرایط و با ثابت بودن سایر پارامترهای دخیل در فرایند، در مجموع صفحه اریفیس با قطر روزه ۴ میلی‌متر در فشار ورودی ۵/۵ بار بیشترین راندمان در حذف آلاینده را داشت.

مکانیزم‌های اصلی تجزیه و شکست مولکول ماده آلاینده با استفاده از روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی، تجزیه حرارتی/ پیرولیز مولکول‌های آلاینده محبوس شده در داخل حفره (حباب) و یا در نزدیکی حفره در حین زوال و فروپاشی حفره و دوم واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل (OH.) با مولکول‌های آلاینده در سطح مشترک حفره / آب و یا در بستر مایع (آب) رخ می‌دهد که در مورد آلاینده‌های غیرفرار مکانیزم دوم، مکانیزم غالب است. فشار ورودی سیال به راکتور کاویتاسیون هیدرودینامیکی و عدد کاویتاسیون دو پارامتر مهم و کلیدی اثرگذار بر شرایط کاویتاسیون می‌باشد و تعداد حفره‌هایی که در سیستم تولید می‌شود و شدت کاویتاسیونی (شدت فشار فروپاشی و زوال حفره‌ها) تا حد بسیار زیادی به این دو پارامتر وابسته است.

در روند حذف آلاینده آلی MTBE از آب با استفاده از روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی راندمان حذف آلاینده در حالت کلی به انرژی مخصوص ورودی که با تغییر ژئومتری اریفیس‌ها قابل تغییر است وابسته می‌باشد که در مورد هر اریفیس روند کاویتاسیون تابع فشار ورودی و عدد کاویتاسیون است که تا حد بسیار زیادی تعداد حفره‌هایی که در سیستم تولید می‌شود و شدت کاویتاسیونی (شدت فشار فروپاشی و زوال حفره‌ها) به این دو پارامتر وابسته است. در کنار این عوامل، پارامترهای مختلف بهره‌برداری از جمله فشار ورودی، pH محیط راکتور، دفعات گردش در سیستم و میزان اکسیژن محلول نقش مهمی را در دستیابی به نتیجه مطلوب ایفا می‌کنند.

روند حذف آلاینده آلی MTBE در کلیه اریفیس‌ها با افزایش فشار تا یک سطح بحرانی افزایش می‌یابد. ولی در ادامه با بیشتر شدن فشار ورودی از مقدار بحرانی، راندمان حذف کمی ثابت و سپس کاهش پیدا می‌کند. در مورد روند حذف TOC نیز به این‌گونه است با این تفاوت که این پارامتر بعد از گذشت یک دوره زمانی و تأخیر نسبت به آلاینده هدف، شروع به کاهش می‌کند که عمدتاً مربوط به شکل‌گیری محصولات میانی طی این واکنش می‌باشند.

روش‌های مبتنی بر کاویتاسیون به‌طور قابل ملاحظه‌ای تحت تأثیر pH نمونه آب قرار دارند. بنابراین، لازم است بهینه‌سازی pH نمونه به منظور به حداکثر رساندن کارایی HC و  $H_2O_2$  مورد توجه قرار گیرد. در کنار این موارد از آنجایی که هزینه مواد شیمیایی مورد نیاز برای تنظیم

pH مستلزم صرف هزینه می‌باشد، این هزینه باید در محاسبات هزینه کلی بهره‌برداری لحاظ و در صورت نیاز به عملیات خنثی‌سازی و رساندن pH نمونه به شرایط خنثی این هزینه‌ها نیز باید در نظر گرفته شوند.

کاویتاسیون می‌تواند در پایین دست اریفیس بسته به شرایط فشار محیطی و مشخصات سیستم مانند طول رآکتور در راستای حفظ شرایط این رخداد و تداوم این زنجیره پایدار بماند. بدین صورت که اگر فشار در پایین دست اریفیس پایین نگه داشته شود، حفره‌های در حال فروپاشی، حفره‌های جدیدی ایجاد و این روند باعث تداوم زنجیره کاویتاسیون و بالا رفتن نرخ تولید رادیکال‌های آزاد در سیستم می‌شود.

نتایج آزمایشگاهی نشان دادند که تصفیه آب با روش ترکیبی کاویتاسیون هیدرودینامیکی و اکسیداسیون پیشرفته می‌تواند یک رویکرد مؤثر برای حذف آلاینده‌های آلی حتی با ساختار پیچیده از آب‌های سطحی و زیرزمینی باشد که علاوه بر دستیابی به راندمان بالاتر، برای میزان حذف ثابت، کاهش میزان مصرف پراکسید هیدروژن و نیز مصرف انرژی را به دنبال خواهد داشت. از این رو می‌توان بسته به اهداف پیش‌بینی شده و الزامات موجود و حتی بهره‌گیری از این روش در ترکیب با سایر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، با مصرف حداقل انرژی ممکن، بالاترین راندمان را از روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی به دست آورد.

از آنجایی که در این بررسی به محصولات میانی تولید شده پرداخته نشد، پیشنهاد می‌شود برای درک بیشتر از روند معدنی شدن این ماده آلاینده، در آینده مورد توجه قرار گیرند. همچنین پیشنهاد می‌شود تغییر در ژئومتری روزنه اریفیس با تغییر در تعداد روزنه‌ها و با ثابت نگه داشتن مساحت مجموع، مورد بررسی و تحقیق قرار گیرد. همچنین تغییر در حجم رآکتور و قطر لوله پایین دست نیز از مواردی می‌باشند که می‌توانند در مطالعات بعدی مورد توجه قرار گیرند.

## ۷. منابع

- Balasundaram, B., Harrison, S. (2011). Optimising orifice geometry for selective release of periplasmic products during cell disruption by hydrodynamic cavitation. *Biochemical Engineering Journal*; 54: 207-209. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.03.002>.
- Barik, A.J., Gogate P.R. (2018). Hybrid treatment strategies for 2,4,6-trichlorophenol degradation based on combination of hydrodynamic cavitation and AOPs. *Ultrasonics Sonochemistry*; 40 (Part A): 383–394, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.029>.
- Carpenter, J., George, S., Saharan, V.K. (2017). Low pressure hydrodynamic cavitating device for producing highly stable oil in water emulsion: Effect of geometry and cavitation number. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Volume 116, 97-104, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.02.013>.
- Carver, M., Brown, R. (2007). Chemical oxidation of MTBE and TBA. *Oxidation Technologies*; 1:281-289
- De-Nasri, S. J., Sarvothaman, V. P., Nagarajan, S., Manesiotis, P., Robertson, P. K. J., & Ranade, V. (2022). Quantifying OH radical generation in hydrodynamic cavitation via coumarin dosimetry Influence of operating parameters and cavitation devices. *Ultrasonics Sonochemistry*, 90, 106207 <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106207>.
- Didenko, Y.T., McNamara, W.B., Suclick, K.S., (1999). Hot spot conditions during cavitation in water, *Journal of the American Chemical Society* 1999 121 (24), 5817-5818, <https://doi.org/10.1021/ja9844635>
- Eslami, A., Nasserli, S., Yadollahi, B., Mesdaghinia, A., Vaezi, F., Nabizadeh, R. (2009). Removal of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) from Contaminated Water by Photocatalytic Process. *Iran J Public Health*. 1;38(2):18-26, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.026>
- Gogate, P.R., Pandit, A.B. (2005). A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 12, Issues 1–2, 21–27, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.03.007>.
- Haji, Sh., Benstaali, B., Al-Bastaki, N. (2011). Degradation of methyl orange by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process, *Chemical Engineering Journal* 168, 134–139, doi: 10.1016/j.cej.2010.12.050

- Henrique Lopes Alves, P., de souza, P., Carneiro, D. (2019). COD removal from sucrose solution using hydrodynamic cavitation and hydrogen peroxide: a comparison between Venturi device and orifice plate. *RBRH Journal*, Vol. 24, <https://doi.org/10.1590/2318-0331.241920180147>
- Lien, H.L., Zhang, W.X. (2007). Removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) with Nafion, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 144, Issues 1–2, Pages 194-199, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.004>
- Joshi, R.K., Gogate, P.R. (2012). Degradation of dichlorvos using hydrodynamic cavitation based treatment strategies, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 19, Issue 3, 532-539, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.11.005>
- Karimian, K., Saghii, M.H. (2008). Environmental Impact of MTBE from Transportation Accidents, The First Conference on Hazardous Material Transportation and Its Environmental Impact, Tehran, 2008, <https://civilica.com/doc/51332> (In Persian)
- Levchuk, I., Bhatnagar, A., Sillanpää, M. (2014). Overview of technologies for removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) from water, *Science of The Total Environment*, Volumes 476–477, 415-433, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.037>
- Minnesota Department of Health. (2013). Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) and Drinking Water, Environmental Health Division, [www.health.state.mn.us/eh](http://www.health.state.mn.us/eh)
- O'Reilly, K.T., Moir, M.E., Taylor, C.D., Smith, C.A., Hyman, M.R. (2001). Hydrolysis of tert-butyl methyl ether (MTBE) in dilute aqueous acid. *Environ Sci Technol*, 35(19):3954-61. <https://doi.org/10.1021/es001431k>
- Patil, Y., Sonawane, S.H., Shyam, P., Sun, X., Manickam, S. (2023). Hybrid hydrodynamic cavitation (HC) technique for the treatment and disinfection of lake water. *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 97, 106454, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106454>
- Pozsgai, E., Galambos, I., Dóka, G., Csóka, L. (2018). Use of hydrodynamic cavitation with additional high purity water for thermal water treatment. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, Volume 128, 77-79, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.04.016>
- Randhavane, Shrikant, B. (2019). Comparing geometric parameters of a hydrodynamic cavitation process treating pesticide effluent. *Environmental Engineering Research*; 24(2): 318-323, <https://doi.org/10.4491/eer.2018.227>
- Šarc, A., Stepišnik-perdih, T., Petkovšek, M., Dular, M. (2017). The issue of cavitation number value in studies of water treatment by hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 34, 51-59, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.020>
- Schmid, A. (2010). MTBE degradation by hydrodynamic induced cavitation. *Water Sci Technol*. 61(10):2591-4. doi: 10.2166/wst.2010.173. PMID: 20453332.
- Sejie, F., Tabbiruka, M.N. (2016). Removal of Methyl Orange (MO) from Water by adsorption onto Modified Local Clay (Kaolinite), *Physical Chemistry*, 6(2): 39-48, doi:10.5923/j.pc.20160602.02
- Wang, Ch., Jin, R., He, Z., Qiao, Y., Wang, Y., Wang, K., Lu, Y., Liu, D. (2020). A new water treatment technology for degradation of B[a]A by hydrodynamic cavitation and chlorine dioxide oxidation, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 61, 104834, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104834>
- Worawit, I., Sagar, R., Somenath, M. (2020). Removal and Recovery of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Water Using Carbon Nanotube and Graphene Oxide Immobilized Membranes. *Nanomaterials (Basel)*, 10 (3), 578. <https://doi.org/10.3390/nano10030578>