

بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته به روش پروکسن به منظور حذف ۴- کلرو فنل از محیط های آبی

محمد ملکوتیان^{*}، خدیجه گل میرزایی^۱، مهشید لؤلؤیی^۱

(۱) مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان (ایران)
(۲) گروه بهداشت محیط، دانشکده ی بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۹

تاریخ دریافت: ۹۴/۴/۳

چکیده:

مقدمه: ۴- کلرو فنل، یکی از آلاینده های رایج در فاضلاب تولیدی صنایع شیمیایی و پتروشیمی است. این ماده به دلیل حضور کلر و حلقه ی بنزنی در آن، در برابر تجزیه ی بیولوژیکی مقاوم است. روش های متعددی برای حذف این آلاینده در محیط، مورد استفاده قرار گرفته است که در این میان، روش های اکسیداسیون پیشرفته قابلیت بیشتری دارد. در این تحقیق، روش پروکسن (پر اکسید هیدروژن با ازن) برای حذف ۴- کلرو فنل مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها: در این مطالعه ی تجربی، پارامتر های pH، غلظت اولیه ی ۴- کلرو فنل، زمان تماس و غلظت اکسنده (H_2O_2) در فرایند پروکسن برای حذف ۴- کلرو فنل مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش ها در شرایط بهینه بر روی محلول واقعی (پساب کارخانه ی زغال شویی) نیز انجام گرفت. تجزیه و تحلیل داده ها نیز با استفاده از نرم افزار Microsoft Office 2013 و با نرم افزار SPSS15 انجام شد.

یافته های پژوهش: حداکثر بازده حذف ۴-کلرو فنل در شرایط بهینه شامل $pH=9$ ، زمان تماس ۳۰ دقیقه، غلظت ازن ۰/۰۹ گرم بر ساعت، غلظت اولیه ی ۴- کلرو فنل ۱۰۰ppm و غلظت بهینه ی $H_2O_2=0/001M$ ، در محلول سنتتیک ۹۶/۸٪ به دست آمد. در شرایط بهینه راندمان حذف در محلول واقعی، ۹۲/۶۵٪ بود.

بحث و نتیجه گیری: اکسیداسیون پیشرفته به روش پروکسن فرایند مناسبی جهت حذف ۴- کلرو فنل بوده و قادر است این ماده را با راندمان ۹۲/۶۵ درصد از فاضلاب واقعی حذف نماید، بنابراین می تواند به عنوان یک روش مناسب جهت تصفیه آب و فاضلاب های آلوده به این آلاینده به کار رود.

واژه های کلیدی: پروکسن، اکسید هیدروژن، ازن، ۴-کلرو فنل، پساب زغال شویی، اکسیداسیون پیشرفته، پروکسن

* نویسنده مسئول: مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان ایران

Email: m.malakootian@yahoo.com

مقدمه

ترکیبات فنلی، که به مقدار بسیار زیاد در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد، آلاینده‌ی زیست محیطی مهمی در آلودگی منابع آب و فاضلاب است که همواره مورد توجه محققان قرار گرفته (۱، ۲). ترکیبات فنلی، به‌ویژه ۴-کلرو فنل (C_6H_5ClO)، به دلیل سمی بودن برای موجودات زنده و نیز قابلیت تجمع بیولوژیکی در حیوانات و انسان، توجه زیادی به خود جلب نموده است (۴). بیشترین حد مجاز غلظت مشتقات فنل در آب آشامیدنی، براساس استاندارد اتحادیه‌ی اروپا، برابر با ۰/۵ میکرو گرم در لیتر؛ و در استاندارد آمریکا، ۱ میکرو گرم در لیتر است (۵).

با توجه به محدودیت‌های ناشی از روش‌های متداول تصفیه، از جمله تصفیه‌ی بیولوژیکی و عریان سازی با هوا، استفاده از سایر فرایندها، که موجب تجزیه‌ی کامل کلرو فنل‌ها گردد، ضروری است (۶، ۳). روش‌های مختلفی اعم از اکسیداسیون شیمیایی، اکسیداسیون مرطوب، اکسیداسیون الکترو شیمیایی، جذب سطحی، اولترا فیلتراسیون و اسمز معکوس برای تصفیه‌ی فاضلاب‌های دارای مواد آلی، شناخته شده است که هر یک مزیت‌ها و عیب‌هایی دارد (۳).

امروزه بهترین روش برای حذف افزون‌تر آلاینده‌ها از محیط‌های آب و خاک، به‌ویژه محیط‌های آبی، روش High Tech است؛ که همان روش‌های تلفیقی تصفیه‌ی آب و فاضلاب، بدون تشکیل مواد کم‌خطر واسط در محیط است (۷).

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته‌ی AOPs، با استفاده از ازن / پر اکسید هیدروژن، ازن / اشعه‌ی ماورای بنفش، پر اکسید هیدروژن / اشعه‌ی ماورای بنفش و پر اکسید هیدروژن / Fe^{+2} ، برای تجزیه‌ی آلاینده‌های آلی غیر قابل تجزیه‌ی بیولوژی‌کاز پساب‌های صنعتی، گزینه‌ی مناسب در مقایسه با روش‌های متداول تصفیه، است (۸).

یکی از روش‌های AOP، فرایند ازن زنی است. در بسیاری از موارد، به‌کارگیری ازن به‌تنهایی برای حذف ترکیب‌های آلی مقاوم و تجزیه‌ناپذیر، کارایی پایین دارد و موجب تولید مواد واسطه‌ای سمی و خطرناک

می‌شود. بنابراین طی چند سال اخیر، از فرایندهای ترکیبی مانند استفاده‌ی توأمان از ازن و پر اکسید هیدروژن، با عنوان پروکسن استفاده شده است (۹). در این فرایندهای ترکیبی، برای ارتقای کارایی فرایند ازن زنی از پر اکسید هیدروژن، به منظور تسریع فرایند تجزیه‌ی فنل، ترکیبات فنلی مورد استفاده قرار گرفته است (۱۰). Poberznik و همکاران در سال ۲۰۱۱، با سیستم اکسیداسیون پیشرفته‌ی سیستم O_3/H_2O_2 ، برای حذف حشره‌کش موجود در محلول‌های آبی، تلاش کردند. حشره‌کش‌های موجود، متیل ایزو تiazولون، کرو متیل ایزو تiazولون و دی کرو متیل ایزو تiazولون بود که آزمایش آن‌ها، نتایج قابل قبولی در pH کلیایی و کارایی حذف آلاینده را در فرایند O_3/H_2O_2 نشان داد، به ترتیب کارایی حذف هر یک از آلاینده‌ها چنین گزارش شده است؛ متیل ایزو تiazولون ۳۸٪، کرو متیل ایزو تiazولون ۱۰۰٪ و دی کرو متیل ایزو تiazولون ۷۶٪ (۱۲).

Ayala و همکاران در سال ۲۰۱۱، با استفاده از سیستم O_3/H_2O_2 ، برومو اوکسیلن و تری فلورالین که آفت‌کش‌هایی سمی است را در آب طبیعی مورد آزمایش قرار دادند؛ نتایج به‌دست آمده حاکی از آن بود که ازن به‌تنهایی ۵۰٪ آفت‌کش‌های مورد نظر را تخریب می‌کند، در صورتی که در ترکیب با پر اکسید هیدروژن، این بازده ۱۵٪ افزایش می‌یابد (۱۳).

Rosal و همکاران در سال ۲۰۰۹، آزمایش را با روش اکسیداسیون پیشرفته (ازن با پر اکسید هیدروژن) برای حذف TOC از محلول‌های آبی انجام دادند که راندمان حذف TOC در ازن زنی تنها، کمتر از ازن زنی توأم با پر اکسید هیدروژن بود (۱۴).

Manojlovic و همکاران در سال ۲۰۰۷، حذف فنل و کلرو فنل‌ها با ازن را مورد آزمایش قرار دادند که با آب مقطر حاوی فنل و ۲ و ۴ دی کلرو فنل و ۴-کلرو فنل، کارایی بالایی در حذف آلاینده‌ها مشاهده کردند؛ که ۴-کلرو فنل بیشترین راندمان را داشت (۱۵).

MarcPera-Titus و همکاران در سال ۲۰۰۳، طی مطالعه‌ی تخریب کلرو فنل‌ها به‌وسیله‌ی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته ($O_3, O_3/Fe^{+2}/UV, O_3/Fe^{+2}$)

کلروفنل بررسی شد. هم چنین کارایی این روش در شرایط بهینه بر روی پساب واقعی کارخانه زغال شویی زرد کرمان نیز انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

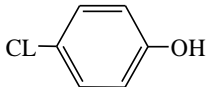
مطالعه ی حاضر، مطالعه‌ی تجربی است؛ که در آن کارایی ازن زنی با استفاده از پر اکسید هیدروژن (پروکسن) در حذف ۴-کلروفنل از محلول های آبی مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر پارامتر های مختلف، از جمله غلظت اولیه ی ۴-کلروفنل (۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ میلی گرم در لیتر) و زمان تماس (دقیقه ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰)، pH محلول در مقادیر (۴، ۷، ۹) غلظت های پر اکسید هیدروژن (۱/۰، ۰/۱، ۰/۰۱، ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۰۵، ۰/۰۰۰۵ مولار) مورد بررسی قرار گرفت. ۴-کلرو فنل مورد استفاده (با درجه ی خلوص ۹۸٪) از شرکت مرک آلمان خریداری شد. ساختار مولکولی و مشخصات ۴-کلروفنل در جدول ۱ آورده شده است.

دریافتند که هرکدام از روش ها کارایی بالایی را در تخریب کلرو فنل ها نشان دادند(۱۶).

Esplugas و همکاران در سال ۲۰۰۱، طی مطالعه ی مقایسه ی کارایی روش های مختلف اکسیداسیون پیشرفته

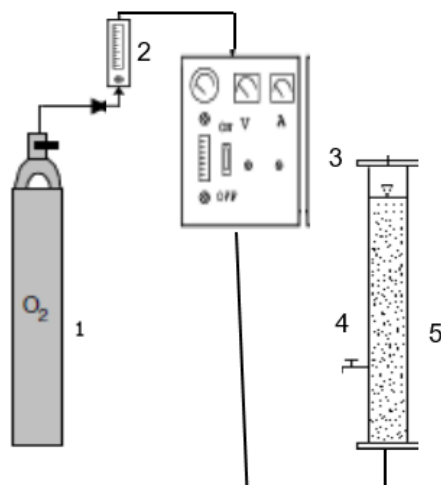
($O_3, O_3/H_2O_2, UV, UV/O_3, UV/H_2O_2, O_3/UV/H_2O_2, Fe^{+2}/H_2O_2$) در تخریب فنل، به این نتایج دست یافتند که روش فنتون، سریع ترین تخریب فنل را دارد و کم هزینه ترین روش، ازن زنی است. هم چنین بالا ترین تخریب را فرایند UV/H_2O_2 داشته است(۱۷). مطالعات فوق نشان دهنده کم هزینه تر بودن روش ازن زنی نسبت به سایر روش های اکسیداسیون پیشرفته و کارایی بالای تخریب کلرو فنل ها توسط این روش می باشد. هدف از تحقیق حاضر بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته به روش پروکسن به منظور حذف ۴-کلرو فنل از محیط های آبی در شرایط سنتتیک بود که تاثیر متغیر هایی نظیر غلظت اولیه ۴-کلرو فنل، زمان تماس، pH اولیه محلول و غلظت پر اکسید هیدروژن بر روی حذف ۴-

جدول ۱. ویژگی های فیزیکی و شیمیایی ۴-کلرو فنل(۳)

پارامتر	مقدار
نقطه ذوب ($^{\circ}C$)	۴۳/۲
نقطه جوش ($^{\circ}C$)	۲۱۸/۵
وزن مخصوص (g/mL)	۱/۲۶۵
وزن مولکولی (g/mol)	۱۲۸/۵۶
فرمول شیمیایی	C_6H_5ClO
ساختار شیمیایی	

گرفت. دوز ازن در همه ی آزمایش ها به طور ثابت، ۰/۰۹ گرم بر ساعت بود. در شکل ۱ به صورت شماتیک راکتور و تجهیزات مورد نیاز، آورده شده است.

در این آزمایش از ژنراتور ازن (ARDA مدل MOG) ساخت کشور فرانسه، با ظرفیت $5(g/hr)$ ازن استفاده گردید. هم چنین آزمایش ها در یک راکتور ازن زنی به حجم ۴۰۰ میلی لیتر از جنس پلکسی گلاس صورت



شکل ۱: شماتیک راکتور و تجهیزات مورد نیاز (۱- کپسول اکسیژن، ۲- فلومتر، ۳- ازن ژنراتور، ۴- شیر برداشت نمونه، ۵- راکتور)

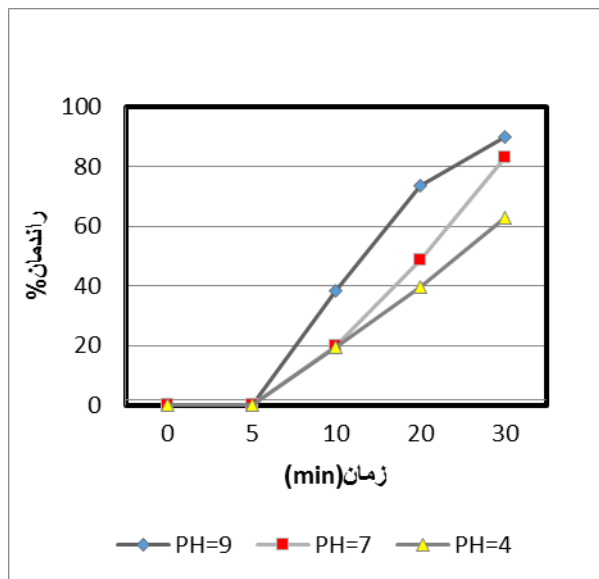
و میزان حذف ۴-کلرو فنل در شرایط بهینه آزمایش شد. کلیه روش های آزمایش به کاررفته در این مطالعه بر پایه روش های موجود در کتاب استاندارد متد (20th شماره، ۱۹۹۸) انجام شده و تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از نرم افزار Microsoft Office Excel و نرم افزار SPSS15 انجام گردید.

یافته های پژوهش

تأثیر pH بر کارایی سیستم ازن زنی: نتایج حاصل از تأثیر pH در فرایند اکسیداسیون سیستم ازن-زنی، در غلظت ۴,۱۰۰ mg/L-کلرو فنل در pH های (۹,۷,۴)، در نمودار ۱ آورده شده است.

برای اندازه گیری میزان ازن وارد شده به سیستم، ازن وارد دو ظرف حاوی KI شد و غلظت ازن تزریقی، با روش تیتراسیون اندازه گیری شد (۱۸)، جهت تنظیم pH از هیدرو کسید سدیم ۰/۰۱ نرمال و اسید سولفوریک ۰/۰۱ نرمال (مرک آلمان) استفاده شد.

جهت انجام آزمایش، ابتدا محلول استوک ب-۴- کلرو فنل غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از تهیه و سپس غلظت های مورد نظر ساخته شد، بعد از انجام فرایند اکسیداسیون، غلظت باقی مانده ۴-کلرو فنل محلول در طول موج بیشینه ۳۱۸ نانومتر توسط دستگاه اسپکترو فتومتر دو پرتویی مرئی-فرابنفش (UV/Vis) مدل shimadzu1800 اندازه گیری شد. سپس کیفیت نمونه واقعی فاضلاب صنعت زغال شویی تعیین گردید

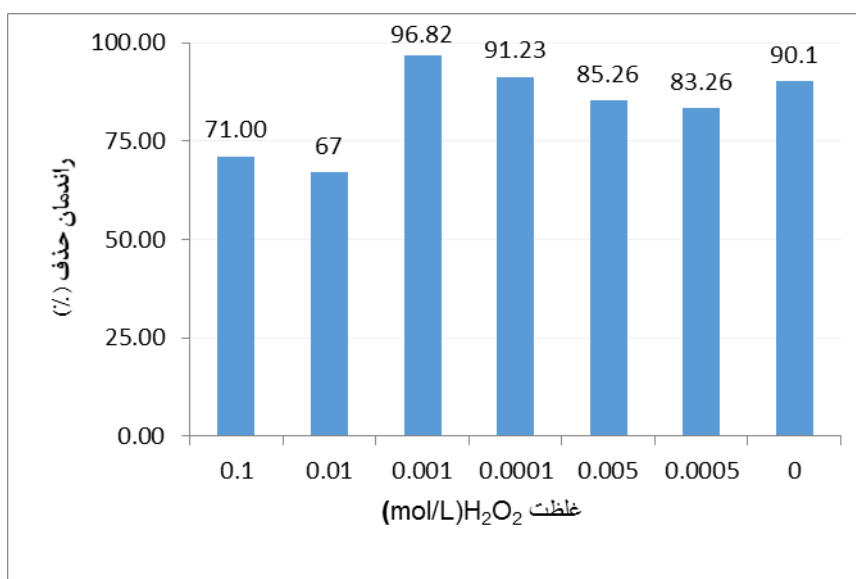


نمودار ۱: تأثیر pH بر فرایند اکسیداسیون ۴-کلرو فنل (غلظت ۱۰۰ mg/L کلروفنل و غلظت ازن ۰/۰۹ g/hr)

اکسیداسیون سیستم ازن زنی در غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ۴-کلروفنل، در نمودار ۲ آورده شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده، بیشترین بازده حذف ۴-کلرو فنل در pH=۹ حاصل شد.

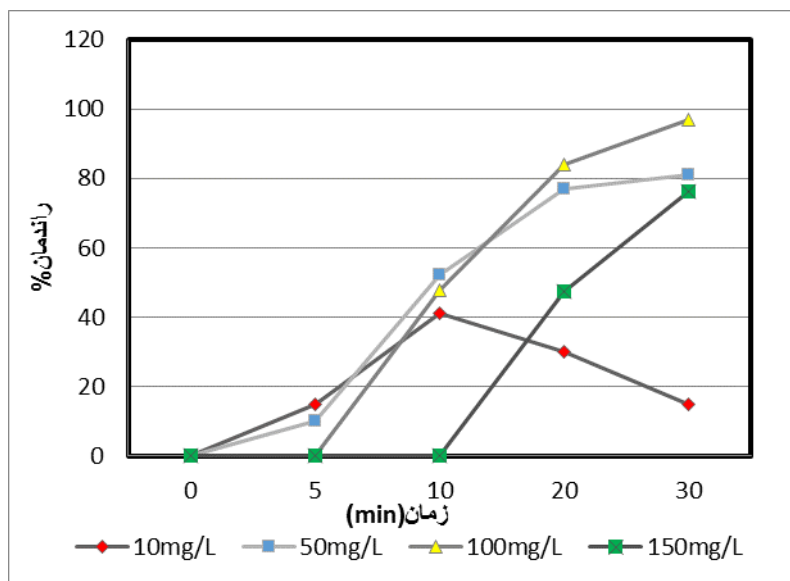
تأثیر غلظت H_2O_2 بر کارایی فرایند ازن زنی:
نتایج حاصل از تأثیر غلظت پر اکسید هیدروژن در فرایند



نمودار ۲: تأثیر غلظت های مختلف پر اکسید هیدروژن بر فرایند اکسیداسیون ۴-کلرو فنل (غلظت ۱۰۰ mg/L کلرو فنل و غلظت ازن ۰/۰۹ g/hr)

تأثیر غلظت های ۴-کلرو فنل بر کارایی فرایند O_3/H_2O_2 : نتایج حاصل از تأثیر غلظت های مختلف ۴-کلروفنل در pH=۹ بر روی کارایی فرایند O_3/H_2O_2 ، در نمودار ۳ آمده است.

با توجه به نتایج به دست آمده، بیشترین بازده حذف ۴-کلرو فنل در غلظت ۰/۰۰۱ مولار پر اکسید هیدروژن حاصل شد.



نمودار ۳: تأثیر غلظت‌های مختلف ۴- کلرو فنل بر کارایی سیستم O_3/H_2O_2
 $([H_2O_2]=0.001 M, O_3=0.09 g/hr) pH=9$

نتایج حاصل از بررسی کیفیت شیمیایی محلول واقعی (پساب زغال‌شویی زرد) نیز در جدول ۲ آمده است.

با توجه به نتایج به‌دست آمده، بیشترین بازده حذف ۴- کلرو فنل در غلظت $100 mg/L$ کلرو فنل، به میزان $96/82\%$ حاصل شد.

جدول ۲: ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی پساب کارخانه زغال‌شویی زرد کرمان

پارامتر	مقدار (mg/L)	پارامتر	مقدار (mg/L)
DO	۷/۲	دترجنت	۰/۰۷
BOD	۱۵	pH	۳/۷
COD	۲۹۱	EC	۳۰۴۰ ($\mu mho/cm$)
قلیابیت	۵۱	TDS	۱۳۶
کلسیم	۲۳۶	کدورت	۲۸۹۳
K	۴۴	Mg	۳۳ NTU
CL ⁻	۳۶۷	Na	۱۴۶
فسفات	ناچیز	سولفات	۳۴۱
۴- کلرو فنل	۷۸	نیتريت	۰/۲۱

و اسیدهای کربوکسیلیک می‌شود که هیچ کدام دیگر با ازن وارد واکنش نمی‌شود. یکی از محدودیت‌های مهم استفاده از ازن نیز همین مطلب است که قادر به معدنی کردن کامل مواد آلی نیست. علاوه بر این، واکنش‌های اکسیداسیون ازن تا حدودی کند و انتخابی است. بنابراین در صورتی که سرعت عملکرد ازن به اندازه‌ی کافی زیاد نباشد، می‌توان از فرایندهایی استفاده کرد که منجر به تولید رادیکال می‌شوند (۲۰). تجزیه‌ی ازن در آب کاملاً به pH وابسته است و با بالا رفتن آن تسریع می‌گردد. ازن در شرایط قلیایی نسبت به شرایط اسیدی با سهولت بیشتری به رادیکال‌های

میزان حذف ۴- کلرو فنل موجود در نمونه‌ی واقعی، $92/65\%$ بود، که بازدهی کمتر از نمونه‌ی سنتتیک دارد.

بحث و نتیجه‌گیری

تأثیر pH بر کارایی سیستم ازن زنی: ازن، مواد آلی موجود در آب را از طریق مکانیسم واکنش مستقیم (اثر ازن مولکولی بر گروه‌های عامل خاص از آلاینده‌ها) و واکنش غیر مستقیم (تجزیه‌ی ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل) تخریب می‌کند (۱۹). واکنش ازن مولکولی با مواد آلی معمولاً منجر به تشکیل آلدئیدها

ازن، در $pH=9$ بیشترین بازده حذف را دارند؛ با مطالعه-ی حاضر هم‌خوانی دارد. Esplugas و همکاران در سال ۲۰۰۱، در مقایسه‌ی کارایی روش های مختلف اکسیداسیون پیشرفته در تخریب فنل، به این نتیجه رسیدند که فنل در $9/4$ $pH=$ در فرایند ازن زنی بیشترین حذف را دارد؛ و فرایند پروکسن، بیشترین بازده حذف فنل را در $9/3$ $pH=$ داشته است (۱۷).

دلیل اینکه O_3/H_2O_2 در $pH=9$ نتیجه می‌دهد، این است که در pH بالا حتی در غلظت های خیلی کم، H_2O_2 به یون های HO_2° جدا شده که می تواند سبب تجزیه ی مؤثر تر ازن به یون HO° شود، در نتیجه میزان تجزیه ی ازن با افزایش pH افزایش خواهد یافت ولی در pH اسیدی H_2O_2 به آرامی با O_3 واکنش نشان می‌دهد.

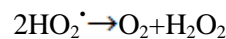
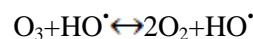
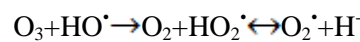
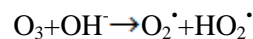
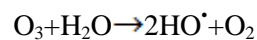
تأثیر غلظت H_2O_2 بر کارایی فرایند ازن زنی:

در سیستم O_3/H_2O_2 رادیکال های هیدروکسید به وسیله ی مکانیسم زنجیره ای واکنش های بین ازن و پر اکسید هیدروژن تولید می‌شود (۱۰). از آن جایی که پر اکسید هیدروژن به تنهایی اکسیدانت خوبی برای بسیاری از آلودگی ها نیست، باید با اشعه‌ی UV و نمک های فلزات خاص یا ازن ترکیب شود تا نتایج مطلوب تری به دست آید (۱۶). تولید رادیکال هیدروکسید به-وسیله ی فرایند اکسیداسیون پیشرفته، نوید بخش ابزاری برای از بین بردن مقاومت ترکیبات آلی است. بنابراین ازن توأم با پر اکسید هیدروژن نتایج مطلوب تری را نشان می‌دهد، اما یافتن غلظت بهینه‌ی آن دشوار است، زیرا رادیکال های خورنده (اسکاونجر) نیز طی فرایند هایی در غلظت های بالای پر اکسید هیدروژن تولید می شود که این، مانع اکسیداسیون آلاینده می گردد (۲۲).

نتایج حاصل از بررسی تاثیر غلظت پر اکسید هیدروژن نشان داد با افزایش غلظت پر اکسید هیدروژن از $0/0005$ به $0/001$ مولار حذف به میزان $13/56\%$ افزایش یافت که به دلیل تولید هیدروکسید است. با افزایش غلظت پر اکسید هیدروژن از $0/001$ به $0/1$ مولار حذف به میزان $25/82\%$ کاهش یافت. در غلظت های بالای پر اکسید هیدروژن این ماده به عنوان یک

هیدروکسید تبدیل می‌شود، زیرا یون های هیدروکسید نقش آغازکننده ی واکنش های زنجیره ای تجزیه ی ازن و نیز تولید رادیکال های هیدروکسید را ایفا می‌کنند. میزان کارایی تجزیه‌ی مواد آلی در pH قلیایی ($pH > 9$) تقریباً مشابه میزان حذف در ازن زنی کاتالیزوری است (۱۸).

واکنش های زنجیره ای پنج مرحله‌ی تجزیه ی ازن در آب، که منجر به تشکیل رادیکال های هیدروکسید می‌شود عبارت است از (۲۱):



افزایش pH موجب افزایش سرعت حذف ۴-کلرو فنل می گردد که می تواند ناشی از تولید رادیکال های آزاد هیدروکسید باشد. Yangm و همکاران در سال ۲۰۱۰ نشان دادند که سرعت حذف نیترو بنزن به وسیله ی ازن، در $pH=2$ بسیار پایین است، ولی با افزایش pH میزان حذف نیز افزایش می یابد (۱۸) که این، با نتایج حاصل از مطالعه‌ی ما مطابقت دارد.

در مطالعه‌ی، صید محمدی و همکاران در سال ۲۰۱۰، آزمایشی برای حذف ۴-کلرو فنل با الکترو سونیک و فنتون انجام دادند که نتایج حاکی از آن بود که تجزیه-ی ۴-کلرو فنل، به عامل های متعددی نظیر pH ، غلظت پر اکسید هیدروژن، غلظت اولیه ی ماده ی آلی و غلظت آهن بستگی دارد. شرایط بهینه برای کاهش ۴-کلرو فنل در pH برابر ۳ غلظت H_2O_2 برابر $0/05$ مولار و غلظت آهن $0/025$ میلی مولار بود و محققان مذکور به این نتیجه رسیدند که تأثیر pH در کارایی سیستم الترا سونیک / فنتون در شرایط اسیدی نسبت به شرایط قلیایی و خنثی در میزان حذف ۴ کلروفنل بسیار بیشتر است؛ که با مطالعه‌ی ما، که بیشترین بازده را در محیط قلیایی داشته است، هم خوانی ندارد (۱).

Titus و همکاران در سال ۲۰۰۳، طی مطالعه ی تخریب کلرو فنل ها به وسیله ی فرایند های اکسیداسیون پیشرفته، در pH مختلف (۳،۷،۹)، به این نتیجه دست یافتند که تمام کلرو فنل ها به وسیله ی

تنها مقادیر معینی رادیکال فعال تولید می گردد، بنابراین این نوع فرایند ها قادر به اکسیداسیون و حذف مقادیر مشخصی از ترکیبات آلی هستند.

با افزایش غلظت ۴- کلرو فنل از ۱۰۰ به ۱۵۰ حذف به میزان ۱۷/۸۲٪ کاهش یافت. در غلظت های بالای ۴- کلروفنل با این که دسترسی مواد افزایش می یابد ولی این در صورتی کارایی بالایی را نشان می دهد، که رادیکال های هیدروکسیل مورد نیاز جهت تخریب نیز به اندازه کافی در دسترس باشد که در غلظت های بالای ۴- کلرو فنل مقادیر رادیکال های هیدروکسیل به نسبت ۴- کلرو فنل کمتر می باشد.

در مطالعه ی که به بررسی حذف ۴- کلروفنل تحت تأثیر فرایند ماکروویو/ پر اکسید هیدروژن پرداخته است، محققان نشان داده اند که بازده حذف این آلاینده با غلظت های ۱۲۸ میلی گرم در لیتر و ۲۵۷ میلی گرم در لیتر، به ترتیب ۹۹/۶ و ۹۸ درصد بوده است که نشان دهنده ی تأثیر کم غلظت اولیه ی آلاینده در فرایند مذکور است (۲۳).

ملکوتیان و اسدی در سال ۲۰۱۰، مطالعه ی را در بررسی کارایی اکسیداسیون فنتون در حذف فنل از محلول های آبی انجام دادند، آن ها به این نتیجه دست یافتند که در غلظت های پایین فنل (۱۰ mg/L) تا (۵۰ mg/L)، بازده حذف نسبتاً پایین است. با افزایش غلظت تا ۱۰۰ mg/L، بازده حذف به ۹۹/۵ درصد می رسد؛ که می توان نا کارآمدی فنتون در غلظت های پایین تر از ۵۰ mg/L را توجیه نمود (۲۴).

منشوری و همکاران در سال ۲۰۱۱، طی بررسی عامل های مؤثر بر فرایند شبه فنتون، در حذف پارا کلرو فنل از محلول های آبی، با مقایسه ی غلظت های ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، بازده بالایی را در غلظت ۵۰ mg/L به دست آوردند (۳) که با نتایج مطالعه ی حاضر مطابقت دارد.

Esplugas و همکاران در سال ۲۰۰۱، حذف فنل با انواع اکسیداسیون های پیشرفته شامل:

$O_3, O_3/H_2O_2, Fe^{2+}/H_2O_2, UV/H_2O_2/O_3, UV/H_2O_2, UV/O_3, O_2, UV/O_3, UV$ را انجام دادند که نتایج، حاکی از آن

عامل تخریب کننده عمل کرده و در واکنش با رادیکال هیدروکسیل منجر به تولید رادیکال هیدرو پرسیل می گردد. که واکنش پذیری کم تری داشته بوده و در تجزیه ترکیبات آلی نقش ندارد.

صید محمدی و همکاران در سال ۲۰۱۰، طی مطالعه ی اکسایش ۴- کلرو فنل از فاضلاب صنایع شیمیایی با استفاده از فناوری الترا سونیک/فنتون در محیط آبی، به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت عامل اکسید کننده، تا حد معینی سرعت واکنش را افزایش می دهد و هنگامی که از حد معینی افزایش یافت اثر معکوس در حذف ماده ی آلی دارد (۱). غلظت های پر اکسید هیدروژن مورد مطالعه (۰، ۰/۱، ۰/۵، ۰/۲۵، ۰/۱ مولار) می باشد، که غلظت ۰/۵ مولار بیشترین کارایی را در حذف ۴- کلرو فنل نشان داد.

Tizaoui و همکاران در سال ۲۰۰۶، طی تحقیق بر روی تصفیه ی شیرابه ی لندفیل با ازن و ترکیب ازن با پر اکسید هیدروژن، نشان دادند که با افزایش غلظت پر اکسید هیدروژن، میزان حذف آلاینده افزایش نمی یابد. غلظت های پر اکسید هیدروژن مورد مطالعه (۰، ۲، ۸، ۱۲ گرم بر لیتر) می باشد، که غلظت ۲ گرم در لیتر با بازده ۹۴٪ بیشترین کارایی را نشان داد (۱۰)؛ که نتایج به دست آمده از این مطالعه با نتایج مطالعه ی حاضر هم خوانی دارد.

Titus و همکاران در سال ۲۰۰۳، طی مطالعه ی تخریب کلرو فنل ها به وسیله ی فرایند های اکسیداسیون پیشرفته، در غلظت های مختلف پر اکسید هیدروژن (۰/۲، ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۵ میلی مولار) به این نتیجه دست یافتند که غلظت ۰/۵ میلی مولار بهترین بازده را در حذف کلرو فنل ها دارد (۱۶).

تأثیر غلظت های ۴-کلرو فنل بر کارایی فرایند O_3/H_2O_2 : نتایج حاصل از بررسی تاثیر

غلظت های ۴- کلرو فنل نشان داد افزایش غلظت ۴- کلرو فنل از ۱۰ به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر حذف به میزان ۷۸٪ افزایش یافت که می توان به در دسترس بودن مواد نسیت داد چرا که در دسترس بودن مواد به مقدار کافی، باعث افزایش بازده در غلظت ۱۰۰ mg/L، نسبت به غلظت ۱۰ mg/L می شود. در فرایند پروکسن، مانند دیگر فرایند های اکسیداسیون پیشرفته،

است که کمترین هزینه را از زنی دارد و ترکیب از H_2O_2 با نتایج بهتری را نشان می‌دهد (۱۷).
ازن دارای دو نوع واکنش مستقیم و غیر مستقیم است. واکنش مستقیم ازن با ترکیباتی است که دارای پیوند دوگانه هستند. ازن در واکنش غیر مستقیم، با تولید هیدروکسیل با تمام ترکیبات موجود واکنش می‌دهد. در نمونه ی سنتتیک تمامی ازن و پر اکسید هیدروژن صرف واکنش هیدروژن با ۴-کلرو فنل می‌گردد. در نمونه ی واقعی (فاضلاب زغال‌شویی زرنده) اما ازن و پر اکسید هیدروژن تنها صرف حذف ۴-کلرو فنل نمی‌گردد. ازن در واکنش مستقیم با ترکیبات آلی، از قبیل دترجنت ها و بنزن موجود در فاضلاب، واکنش می‌دهد. در واکنش غیر مستقیم ازن، رادیکال های هیدروکسیل تولید شده از ازن و پر اکسید هیدروژن با تمام ترکیبات موجود در فاضلاب، علاوه بر ۴-کلرو فنل، با فلزات و ترکیبات آلی نیز واکنش می‌دهد که سبب افت بازده در نمونه ی واقعی می‌گردد (۲۴).
اکسیداسیون ۴- کلرو فنل با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته ی تلفیقی، کارایی بالا تری

نسبت به فرایند های مجزای اکسیداسیون پیشرفته دارد. در این فرایند، سرعت تجزیه ی ۴- کلرو فنل به عوامل متعددی نظیر pH و غلظت پر اکسید هیدروژن (ماده ی اکسید کننده)، زمان تماس و غلظت اولیه ی ماده ی آلی بستگی دارد. هم چنین بهترین شرایط بهره برداری سیستم در غلظت ۰/۰۰۱ مولار ماده ی اکسید کننده و pH قلیایی فراهم شد. با توجه به نتایج به دست آمده، این فرایند، روشی مناسب برای حذف ۴-کلرو فنل از فاضلاب صنعت زغال شویی توصیه می‌گردد.

سپاسگزاری

این پژوهش، حاصل پایان نامه ی دانشجویی در مقطع کارشناسی ارشد است که در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان و با حمایت معاونت تحقیقات و فناوری این دانشگاه انجام یافته است. بدین وسیله از از همکاری پرسنل محترم آن حوزه سپاسگزاری می‌شود.

References

1. Sedmohammadi A, Movahediyani H. [P-chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology]. *Water Wastewater* 2010;4:43-9. (Persian)
2. Jalayer M, Marandi R, Nasrabadi T. [Compare peroxone method to reduce the amount of sludge by oxidation single refinery in Bandar Abbas refinery]. *Farayandno* 2014;49:54-62. (Persian)
3. Manshuri M, Yazdanbakhsh AR, Sardar M, Mohamadi Ash. [Factors affecting fenton process the removal of phenol from aqueous solution of parachloroethyl]. *Health Safety* 2011;3:381-8. (Persian)
4. Hasanbeiki A, Hasanbeiki O. [Evaluation of 4-chlorophenol removal of contaminated water By unipolar electrochemical cell]. *Uni Med Sci* 2014;1:37-48. (Persian)
5. Dianati RA, Zazoli MA, Yazdani J, Alamgholilu M, Rostamali E. [Degradation of 4-chlorophenol by sun light using catalyst of zinc oxide]. *Mazand Uni Med Sci* 2014;23:196-201. (Persian)
6. Benitez FJ, Beltran-Heredia J, Acero JL, Rubio FJ. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere* 2000;41:1271-7.
7. Fadaee AM, Sadeghi M. [Performance evaluation of advanced oxidation processes to remove pesticides from water with an emphasis on their economic assessment]. *Shahrkord Uni Med Sci* 2013;15:80-9. (Persian)
8. Rahmani AR, Asgari GH, Samiee F. [Evaluation of performance catalytic ozonation with activated Alumina in the removal of pentachlorophenol from aqueous solutions and study of the intermediates]. *J Hamadan Uni Med Sci* 2013;20:77-85. (Persian)

9. Rahmani AR, Mehralipour J, Shabanlo A, Majidi S. [Efficiency of ciprofloxacin removal by ozonation process with calcium peroxide from aqueous solutions]. *Qazvin Uni Med Sci* 2015;19:55-64. (Persian)
10. Tizaoui C, Bouselmi L, Mansouri L, Ghrabi A. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *J Hazard Mater* 2007;140:316-24.
11. Kepa U, Stanczyk-mazanek E, Stepniak L. The use of the advanced oxidation process in the Ozone+ hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water. *Desalination* 2008;223:187-93.
12. Poberznik M, Bauman M, Ros M, Lobnik A. Reduction of biocide-polluted wastewater using O₃ and H₂O₂/O₃ oxidation processes. *Ozone Sci Eng* 2011;33:31-6.
13. Chelmeayala P, Eldin MG, Smith DW, Adams CD. Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide. *Water research* 2011;45:2517-26.
14. Rosal R, Rodriguez A, Perdigon-melon J, Petre A, Garcia-calvo E. Oxidation of dissolved organic matter in the effluent of a sewage treatment plant using ozone combined with hydrogen peroxide (O₃/H₂O₂). *Chem Eng J* 2009;149:311-8.
15. Manojlovic D, Ostojic D, Obradovic B, Kuraica M, Krsmanovic V, Puric J. Removal of phenol and chlorophenols from water by new ozone generator. *Desalination* 2007;213:116-22.
16. Peratitus M, Garciamolina V, Banos MA, Gimenez J, Esplugas S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl Catal B Environ* 2004;47:219-56.
17. Esplugas S, Gimenez J, Contreras S, Pascual E, Rodriguez M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res* 2002;36:1034-42.
18. Yangm Y, Ma J, Qin Q, Zhai X. Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ catalyzed ozonation. *J Mol Catal A Chem* 2010;267:41-8.
19. Beltran FJ, Rivas FJ, Montero-spinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Appl Catal B Environ* 2002;39:221-31.
20. Nawrocki J, Kasprzyk-hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl Catal B Environ* 2010;99:27-42.
21. Pirgalioglu S, Ozbelge TA. Comparison of non catalytic and catalytic ozonation processes of three different aqueous single dye solutions with respect to powder copper sulfide catalyst. *Appl Catal A Gen* 2009;363:157-63.
22. Oh BT, Seo YS, Sudhakar D, Choe JH, Lee SM, Park YJ. Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process. *Hazard Mater* 2014;279:105-10.
23. Sedmohammadi A, Asghari GH, Ebrahimi A, SHarifi Z, Movahediyani H. [Oxidation of 4-chlorophenol and application of advanced oxidation technology in wastewater microve petrochemical]. *Chem Health Sys Res* 2010;3:390-6. (Persian)
24. Malakootian M, Asadi M. [Efficiency of the oxidation process for the removal of phenol from aqueous solutions]. *Water Wastewater* 2011;3:46-52. (Persian)

Study of the Efficiency of Proxone Method as Advanced Oxidation Process to Remove 4-Chlorophenol from Aqueous Solution

Malakootian M^{1*}, Golmirzaee K², Loloie M²

(Received: June 24, 2015

Accepted: March 9, 2016)

Abstract

Introduction: 4-chlorophenol is one of the common contaminants in wastewater resulted from chemical and petrochemical industries. This matter is resistant to biodegradation due to presence of chlorine and benzene ring in its structure. Various methods have been used to remove this contaminant from environment but the advanced oxidation techniques are more capable. In this study, proxone method (hydrogen peroxide plus ozone) was investigated to remove, 4-chlorophenol.

Materials & methods: This study is experimental and some parameters including pH, 4-chlorophenol initial concentrations, contact time, and the concentrations of oxidant (H₂O₂) during proxone process were investigated to remove 4-chlorophenol. All tests were conducted on actual solution (effluent of coal cleaning plant). Microsoft Office Excel 2013 software and SPSS 15 were used for data analysis.

Findings: The maximum removal efficiency of 4-chlorophenol at optimum condition (including pH=9, contact time=30 minutes, ozone concentration=0.09 g/hr, the initial concentration of 4-chlorophenol=100 ppm, the optimum concentration of H₂O₂=0.001 molar) were achieved 96.8% and 92.65% for synthetic and actual solution, respectively.

Discussion & conclusions: Advanced oxidation, according to Peroxone method is a suitable way to remove 4-chlorophenol and is able to remove this material from actual wastewater with efficiency of 92.65%. So, this method can be used for water purification and contaminated wastewater with this pollutant.

Keyword: Hydrogen peroxide, Ozone, 4-chlorophenol, Effluent of coal cleaning, Advanced oxidation, Peroxone

1. Dept of Environmental Health Engineering Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

2. Department of Environmental Health, Faculty of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

* Correspondin authorEmail: m.malakootian@yahoo.com