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

محمد ملکوتیان*[۱]، خدیجه گل میرزایی[۲]، 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 دریافت: ۹٤/٤/۳ تاریخ پذیرش:۹٤/۱۲/۹

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 حلقه‌ی 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 حذف۴- کلرو فنل مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: 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 قرارگرفت. آزمایش ها در شرایط بهینه بر روی محلول واقعی (پساب کارخانه ی زغال شویی) نیز انجام گرفت. تجزیه وتحلیل داده ها نیز با استفاده از نرم افزار Microsoft Office 2013 و با نرم افزار SPSS15 انجام شد.

یافته‌های پژوهش: حداکثر بازده حذف ۴-کلرو فنل در شرایط بهینه شامل pH= ۹، زمان تماس ۳۰ دقیقه، غلظت ازن ۰۹ /۰ گرم بر ساعت، غلظت اولیه ی ۴- کلرو فنل ۱۰۰ppm و غلظت بهینه ی H_2O_2= ۰/۰۰۱M، در محلول سنتتیک ۹۶/۸٪ به دست آمد. در شرایط بهینه راندمان حذف در محلول واقعی، ۹۲/۶۵٪ بود.

بحث و نتیجه‌گیری: 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: پر 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

Copyright © 2017 Journal of Ilam University of Medical Science. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution international 4.0 International License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/) which permits copy and redistribute the material, in any medium or format, provided the original work is properly cited.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.2.133]

مقدمه

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

با توجه به محدودیت های ناشی از روش های متداول تصفیه، ازجمله تصفیه ی بیولوژیکی و عریان سازی با هوا، استفاده از سایر فرایند ها، که موجب تجزیه ی کامل کلرو فنل ها گردد، ضروری است(۶, ۳). روش های مختلفی اعم از اکسیداسیون شیمیایی، اکسیداسیون مرطوب، اکسیداسیون الکترو شیمیایی، جذب سطحی، اولترا فیلتراسیون و اسمز معکوس برای تصفیه ی فاضلاب های دارای مواد آلی، شناخته شده است که هر یک مزیت ها و عیب هایی دارد(۳).

امروزه بهترین روش برای حذف افزون تر آلاینده ها از محیط های آب و خاک، به ویژه محیط های آبی، روش High Tech است؛ که همان روش های تلفیقی تصفیه ی آب و فاضلاب، بدون تشکیل مواد کم خطر واسط در محیط است(۷).

فرایند های اکسیداسیون پیشرفته یAOPs، با استفاده ازن / پر اکسید هیدروژن ، ازن/ اشعه ی ماورای بنفش، پر اکسید هیدروژن/ اشعه‌ی ماورای بنفش و پر اکسید هیدروژن/Fe^{+2}، برای تجزیه‌ی آلاینده های آلی غیر قابل تجزیه ی بیولوژی کاز پساب های صنعتی، گزینه‌ی مناسب در مقایسه با روش های متداول تصفیه، است (۸).

یکی از روش های AOP، فرایند ازن زنی است. در بسیاری از موارد، به‌کارگیری ازن به تنهایی برای حذف ترکیب های آلی مقاوم و تجزیه ناپذیر، کارایی پایین دارد و موجب تولید مواد واسطه ای سمّی و خطرناک می‌شود. بنابراین طی چند سال اخیر، از فرایند های ترکیبی مانند استفاده‌ی توأمان از ازن و پر اکسید هیدروژن، با عنوان پروکسن استفاده شده است(۹).در این فرایند های ترکیبی، برای ارتقای کارایی فرایند ازن زنی از پر اکسید هیدرژن، به منظور تسریع فرایند تجزیه ی فنل، ترکیبات فنلی مورداستفاده قرارگرفته است(۱۰). Poberznik و همکاران در سال ۲۰۱۱ ، با سیستم اکسیداسیون پیشرفته ی سیستم O_3/H_2O_2، برای حذف حشره‌کش موجود در محلول های آبی، تلاش کردند. حشره‌کش های موجود، متیل ایزو تیازولون ،کرو متیل ایزو تیازولون و دی کرو متیل ایزو تیازولون بودکه آزمایش آن ها، نتایج قابل قبولی در pH قلیایی و کارایی حذف آلاینده را در فرایند O_3/H_2O_2 نشان داد، به ترتیب کارایی حذف هر یک از آلاینده ها چنین گزارش شده است؛ متیل ایزو تیازولون ۳۸٪ ، کرو متیل ایزو تیازولون ۱۰۰٪ و دی کرو متیل ایزو تیازولون ۷۶٪(۱۲).

Ayala و همکاران در سال ۲۰۱۱ ، با استفاده از سیستم O_3/H_2O_2، برومو اوکسیلن و تری فلورالین که آفت‌کش هایی سمّی است را در آب طبیعی مورد آزمایش قراردادند؛ نتایج به‌دست آمده حاکی از آن بود که ازن به تنهایی ۵۰٪ آفت‌کش های مورد نظر را تخریب می‌کند، درصورتی‌که 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 محلول های آبی انجام دادند که راندمان حذف TOC در ازن زنیِ 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 قراردادند که با آب مقطر حاوی فنل و ۲ و ۴ دی کلرو فنل و۴-کلرو فنل، کارایی بالایی در حذف آلاینده ها مشاهده کردند؛ که ۴- کلرو فنل بیشترین راندمان را داشت(۱۵).

MarcPera-Titus و همکاران در سال ۲۰۰۳ ، طی مطالعه ی تخریب کلرو فنل ها به‌وسیله ی فرایند های اکسیداسیون پیشرفته (O_3,O_3/Fe^{+2}/UV,O_3/Fe^{+2}) دریافتند که هرکدام از روش ها کارایی بالایی را در تخریب کلرو فنل ها نشان دادند(۱۶).

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-10]

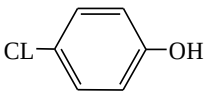
[DOI: 10.29252/sjimu.25.2.133]

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 متغییر هایی نظیر غلظت اولیه ۴–کلرو فنل، زمان تماس، pH اولیه محلول و غلظت پر اکسید هیدروژن بر روی حذف ۴– کلروفنل بررسی شد. هم چنین کارایی این روش در شرایط بهینه بر روی پساب واقعی کارخانه زغال شویی زرند کرمان نیز انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

مطالعه ی حاضر، مطالعه‌یی 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 میلی‌گرم در لیتر) و زمان تماس (دقیقه ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰)، pH محلول در مقادیر (۹,۷,۴) غلظت های پر اکسید هیدروژن (۰/۱ ، ۰/۰۱ ، ۰/۰۰۱ ، ۰/۰۰۰۱ ، ۰/۰۰۵ ، 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.

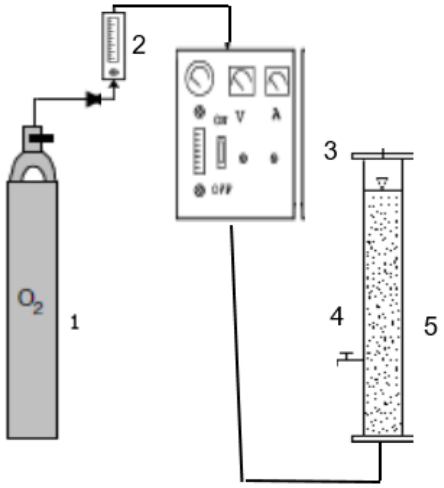
جدول ۱. ویژگی های فیزیکی و شیمیایی ۴- کلرو فنل(۳)

پارامتر	مقدار
نقطه ذوب (^oC)	۴۳/۲
نقطه جوش(^oC)	۲۱۸/۵
وزن مخصوص (g/mL)	۱/۲۶۵
وزن مولکولی (g/mol)	۱۲۸/۵۶
فرمول شیمیایی	C_6H_5CLO
ساختار شیمیایی	

در این آزمایش از ژنراتور ازن (ARDA مدل MOG) ساخت کشور فرانسه، با ظرفیت (g/hr)۵ ازن استفاده گردید. هم چنین آزمایش ها در یک راکتور ازن زنی به حجم ۴۰۰ میلی لیتر از جنس پلکسی گلاس صورت گرفت. دوز ازن در همه ی آزمایش ها به طور ثابت، ۰/۰۹ گرم بر ساعت بود. در شکل ۱ به‌صورت شماتیک راکتور و تجهیزات موردنیاز، آورده شده است.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.2.133]



شکل۱: شماتیک راکتور و تجهیزات موردنیاز(۱-کپسول اکسیژن، ۲- فلومتر، ۳- ازن ژنراتور، ۴- شیر برداشت نمونه، ۵- راکتور)

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

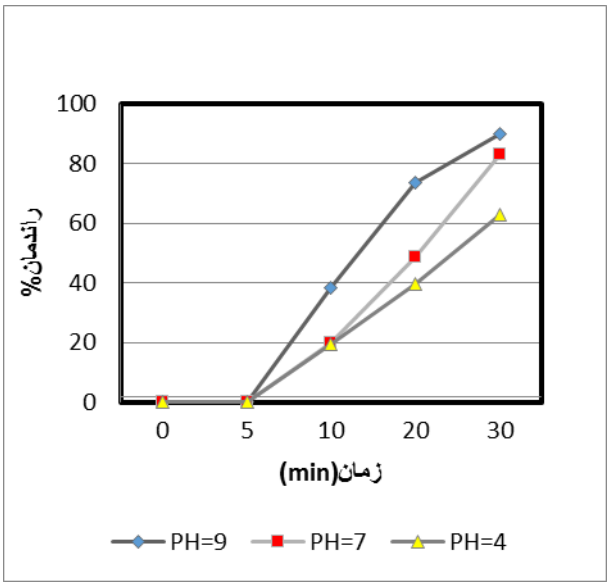
جهت انجام آزمایش ،ابتدا محلول استوک ب۴- کلرو فنل غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از تهیه و سپس غلظت های مورد نظر ساخته شد، بعد از انجام فرایند اکسیداسیون، غلظت باقی مانده ۴-کلرو فنل محلول در طول موج بیشینه ۳۱۸ نانو متر توسط دستگاه اسپکترو فتومتر دو پرتویی مرئی-فرابنفش (UV/Vis) مدل shimadzu1800 اندازه گیری شد. سپس کیفیت نمونه واقعی فاضلاب صنعت زغال شویی تعیین گردید 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 (20^{th}شمار، ۱۹۹۸) انجام‌شده و تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از نرم افزارMicrosoft Office Excel و نرم افزار SPSS15 انجام گردید.

یافته‌های پژوهش

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

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.2.133]

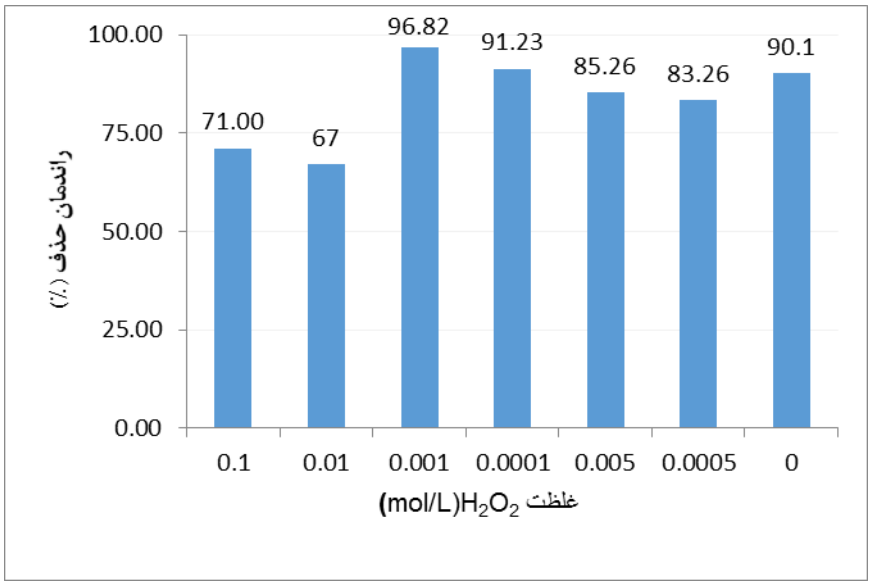


نمودار ۱: تأثیر pH بر فرایند اکسیداسیون ۴-کلرو فنل (غلظت ۱۰۰mg/L کلروفنل و غلظت ازن (۰/۰۹(g/hr)

با توجه به نتایج به‌دست 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 اکسیدهیدروژن در فرایند اکسیداسیون سیستم ازن زنی در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر ۴-کلروفنل، در نمودار ۲ آورده شده است.



نمودار۲:تاثیرغلظت های مختلف پر اکسید هیدروژن بر فرایند اکسیداسیون ۴-کلرو فنل (غلظت ۱۰۰mg/L کلرو فنل و غلظت ازن (۰/۰۹(g/hr)

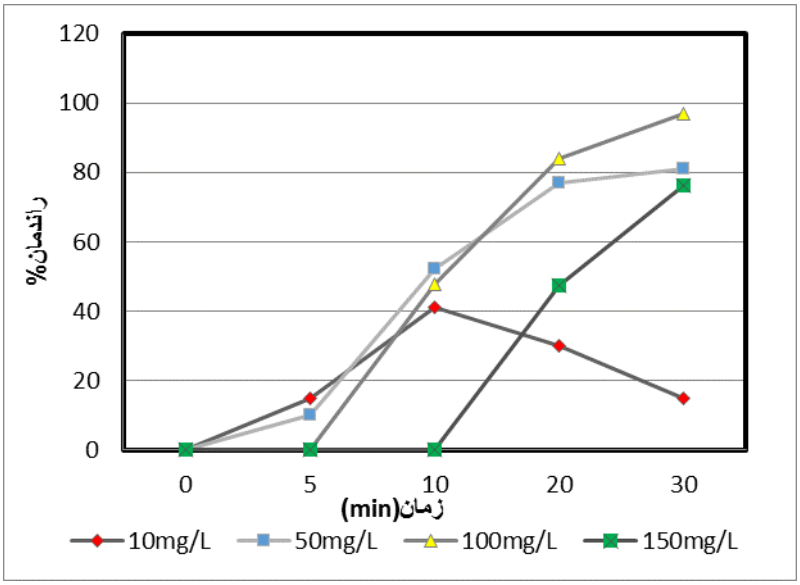
با توجه به نتایج به‌دست آمده، بیشترین بازده حذف ۴-کلرو فنل در غلظت ۰/۰۰۱ مولار پر اکسیدر هیدروژن حاصل شد.

تأثیر غلظت های ۴-کلرو فنل بر کارایی فرایند O_3/H_2O_2:

نتایج حاصل از تأثیر غلظت‌های مختلف ۴-کلروفنل در pH=۹ بر روی کارایی فرایند O_3/H_2O_2، در نمودار۳ آمده است.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.2.133]



نمودار ۳: تأثیر غلظت های مختلف ۴- کلرو فنل بر کارایی سیستم O_3/H_2O_2 ($[H_2O_2]$=۰/۰۰۱ M,O_3=۰/۰۹ g/hr)pH=۹

با توجه به نتایج به‌دست آمده، بیشترین بازده حذف ۴-کلرو فنل در غلظت ۱۰۰mg/L کلروفنل، به میزان ۹۶/۸۲٪ حاصل شد.

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

جدول ۲: ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی پساب کارخانه زغال شویی زرند کرمان

پارامتر	مقدار(mg/L)	پارامتر	مقدار(mg/L)
DO	۷/۲	دترجنت	۰/۰۷
BOD	۱۵	pH	۳/۷
COD	۲۹۱	EC	۳۰۴۰(µmoh/cm)
قلیاییت	۵۱	TDS	۱۳۶
کلسیم	۲۳۶	کدورت	۲۸۹۳
K	۴۴	Mg	۳۳NTU
CL^-	۳۶۷	Na	۱۴۶
فسفات	ناچیز	سولفات	۳۴۱
۴- کلروفنل	۷۸	نیتریت	۰/۲۱

میزان حذف ۴-کلرو فنل موجود در نمونه‌ی واقعی، ۹۲/۶۵٪ بود، که بازدهی کمتر از نمونه‌ی سنتتیک دارد.

بحث و نتیجه‌گیری

تأثیرpH بر کارایی سیستم ازن زنی: ازن، مواد آلی موجود در آب را از طریق مکانیسم واکنش مستقیم (اثر ازن مولکولی بر گروه های عامل خاص از آلاینده ها) و واکنش غیر مستقیم (تجزیه ی ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل) تخریب می‌کند(۱۹). واکنش ازن مولکولی با مواد آلی معمولاً منجر به تشکیل آلدئید ها و اسیدهای کربوکسیلیک می شود که هیچ کدام دیگر با ازن وارد واکنش نمی‌شود. یکی از محدودیت های مهم استفاده از ازن نیز همین مطلب است که قادر به معدنی کردن کامل مواد آلی نیست. علاوه بر این، واکنش های اکسیداسیون ازن تا حدودی کند و انتخابی است. بنابراین درصورتی که سرعت عملکرد ازن به اندازه ی کافی زیاد نباشد، می توان از فرایند هایی استفاده کرد که منجر به تولید رادیکال می‌شوند(۲۰). تجزیه ی ازن در آب کاملاً به pH وابسته است و با بالا رفتن آن تسریع می گردد. ازن در شرایط قلیایی نسبت به شرایط اسیدی با سهولت بیشتری به رادیکال های

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.2.133]

هیدروکسیل تبدیل می‌شود، زیرا یون های هیدروکسید نقش آغازکننده ی واکنش های زنجیره ای تجزیه ی ازن و نیز تولید رادیکال های هیدروکسیل 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 مرحله‌یی تجزیه ی ازن در آب، که منجر به تشکیل رادیکال های هیدروکسیل می‌شود عبارت است از(۲۱):

$O_3+H_2O\rightarrow 2HO^{\bullet}+O_2$

$O_3+OH^-\rightarrow O_2^{\bullet}+HO_2^{\bullet}$

$O_3+HO^{\bullet}\rightarrow O_2+HO_2^{\bullet}\leftrightarrow O_2^{\bullet}+H^-$

$O_3+HO^{\bullet}\leftrightarrow 2O_2+HO^{\bullet}$

$2HO_2^{\bullet}\rightarrow O_2+H_2O_2$

افزایش pH موجب افزایش سرعت حذف ۴-کلرو فنل می گردد که می تواند ناشی از تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل باشد. Yangm و همکاران در سال ۲۰۱۰ نشان دادند که سرعت حذف نیترو بنزن به وسیله ی ازن، در pH= ۲ 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 ۰/۰۵ مولار و غلظت آهن ۰/۰۲۵ میلی مولار بود و محققانِ 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 فنل‌ها به‌وسیله ی ازن، در pH=۹ بیشترین بازده حذف رادارند؛ 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 pH= ۹/۴، در فرایند ازن زنی بیشترین حذف را دارد؛ و فرایند پروکسن، بیشترین بازده حذف فنل را در pH= ۹/۳داشته 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 به‌آرامی با O_3 واکنش نشان می‌دهد.

تأثیر غلظت H_2O_2بر 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 جایی‌که پر اکسید هیدروژن به تنهایی اکسیدانت خوبی برای بسیاری از آلودگی ها نیست، باید با اشعه‌یUV و نمک های فلزات خاص یا ازن ترکیب شود تا نتایج مطلوب تری به دست آید(۱۶). تولید رادیکال هیدروکسیل 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 اکسیدهیدروژن از ۰/۰۰۰۵ به ۰/۰۰۱ مولار حذف به میزان ۱۳/۵۶٪ افزایش یافت که به دلیل تولید هیدروکسیل است. با افزایش غلظت پر اکسیدهیدرو‌ن از ۰/۰۰۱ به ۰/۱ مولار حذف به میزان ۲۵/۸۲٪ کاهش یافت. در غلظت های بالای پر اکسید هیدروژن این ماده به عنوان یک

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.2.133]

عامل تخریب کننده عمل کرده و در واکنش با رادیکال هیدروکسیل منجر به تولید رادیکال هیدرو پرکسیل 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 ماده‌ی آلی دارد (۱). غلظت های پر اکسید هیدروژن مورد مطالعه (۰ ، ۰/۱ ، ۰/۰۵ ، ۰/۰۲۵ ، ۰/۰۱ مولار) می باشد، که غلظت ۰/۰۵ مولار بیشترین کارایی را در حدف 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 نمی‌یابد. 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 به‌دست 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 به‌وسیله 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 فنل‌ها 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 می‌توان به در دسترس بودن مواد نسبت داد چرا که در دسترس بودن مواد به مقدار کافی، باعث افزایش بازده در غلظت ۱۰۰ mg/L، نسبت به غلظت ۱۰ mg/L می‌شود. در فرایند پروکسن، مانند دیگر فرایند های اکسیداسیون پیشرفته، 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 کمِ غلظت اولیه ی آلاینده در فرآیند مذکور است(۲۳).

ملکوتیان و اسدی درسال ۲۰۱۰ ، مطالعه ی را در بررسی کارایی اکسیداسیون فنتون در حذف فنل از محلول های آبی انجام دادند، آن‌ها 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 تا۱۰۰mg/L، بازده حذف به ۹۹/۵ درصد می رسد؛ که می توان نا کارآمدی فنتون در غلظت های پایین تر از ۵۰mg/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 های۱۰۰،۵۰،۱۰ میلی گرم در لیتر، بازده بالایی را در غلظت ۵۰mg/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:

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

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.2.133]

است که کم ترین هزینه را ازن زنی دارد و ترکیب ازن با H_2O_2 نتایج بهتری را نشان می دهد(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 اکسیدهیدروژن صرف واکنش هیدروژن با ۴-کلرو فنل می‌گردد. در نمونه ی واقعی (فاضلاب زغال‌شویی زرند) 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 می دهد. در واکنش غیر مستقیم ازن، رادیکال های هیدروکسیل تولیدشده از ازن و پر اکسید هیدروژن با تمام ترکیبات موجود در فاضلاب، علاوه بر ۴-کلرو فنل، با فلزات و ترکیبات آلی نیز واکنش می دهد که سبب افت بازده در نمونه ی واقعی می گردد(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 به‌دست آمده، این فرایند، روشی مناسب برای حذف ۴-کلرو فنل از فاضلاب صنعت زغال شویی توصیه می گردد.

سپاسگزاری

این پژوهش،حاصل پایان‌نامه 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. بدین‌وسیله از از همکاری پرسنل محترم آن حوزه سپاسگزاری می شود.

References

1. Sedmohammadi A, Movahediyan H. [P-chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology]. Water Wastwater2010;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]. Farayandno2014;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 Sci2014;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. Chemosphere2000;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 Sci2013;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 Sci2013;20:77-85. (Persian)

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.2.133]

9. Rahmani AR, Mehralipuor J, Shabanlo A, Majidi S. [Efficiency of ciprofloxacin removal by ozonation process with calcium peroxide from aqueous solutions]. Qazvin Uni Med Sci2015;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 Mater2007;140:316-24.
11. Kepa U, Stanczykmazanek 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 research2011;45:2517-26.
14. Rosal.R, Rodriguez A, Perdigonmelon J, Petre A, Garciacalvo.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. Desalination2007;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 Cat 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 Res2002;36:1034-42.
18. Yangm Y, Ma J, Qin Q, Zhai X. Degradation of nitrobenzene by nano-TiO2 catalyzed ozonation. J Mol Cat A Chem2010;267:41-8.
19. Beltran FJ, Rivas FJ, Monteroespinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO2 slurry reactor. Appl Catal B Environ 2002;39:221-31.
20. Nawrocki J, Kasprzykhordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. Appl Cat B Environ2010;99:27-42.
21. Pirgalıoglu 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 Cat 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, Movahediyan H. [Oxidation of 4-chlorophenol and application of advanced oxidation technology in wastewater mcroweve 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 Wastewater2011;3:46-52. (Persian)

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.2.133]

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

Malakootian M[1], Golmirzaee K[2], Loloei M[2]*

(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 (H_2O_2) 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 H_2O_2=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*

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.2.133]