مقاله پژوهشی
مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان
دوره ۱۵، آذر ۱۳۹۵، ۸۴۸-۸۳۵

بررسی حذف فنل از محلول‌های آبی توسط عوامل اکساینده پراکسید هیدروژن، پرسولفات و پریدات فعال‌سازی‌شده با امواج فراصوت

حلیمه الماسی[۱]، قربان عسکری[۲]، مصطفی لیلی[۳]، زهرا شریفی[۱]، عبدالمطلب صیدمحمدی[۴]

دریافت مقاله: ۹۴/۱۲/۱ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۵/۶/۲۴ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۵/۷/۲۵ پذیرش مقاله: ۹۵/۸/۱۶

چکیده

زمینه و هدف: وجود ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه بیولوژیکی موجود در صنایع مختلف شیمیایی و پتروشیمی به یکی از مهم‌ترین چالش‌های زیست‌محیطی در قرن حاضر تبدیل شده است. فنل یا هیدروکسی بنزن یک از هیدروکربن‌های آروماتیک سمی است. این ماده از طریق دفع فاضلاب تعدادی از صنایع باعث آلودگی محیط زیست، به‌خصوص منابع آبی، می‌شود. در این مطالعه تأثیر عوامل اکساینده شامل پراکسید هیدروژن، پرسولفات و پریدات فعال‌سازی‌شده با امواج فراصوت در حذف فنل از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی حذف فنل با استفاده از روش توأم امواج فراصوت/پرسولفات، پریدات و پراکسید هیدروژن با فرکانس ۴۰ کیلوهرتز برای تصفیه‌پذیری محلول‌های آبی آلوده به ترکیبات فنلی مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای مختلف از جمله غلظت مولی پراکسید هیدروژن (۰/۰۰۴-۰/۱ مول بر لیتر)، پرسولفات (۰/۰۰۱-۰/۰۰۵ مول بر لیتر) و پریدات (۰/۰۰۱-۰/۰۰۵ مول بر لیتر)، در pH (۳، ۷ و ۱۰) و تأثیر تغییرات شدت یونی در زمان‌های تماس مختلف، به‌عنوان متغیرهای این مطالعه انتخاب شدند.

یافته‌ها: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که افزایش غلظت اکسیدکننده‌ها تا حد قابل‌توجهی راندمان حذف را افزایش می‌دهد و سپس روندی نزولی در حذف فنل مشاهده می‌شود. غلظت بهینه پراکسید هیدروژن ۰/۱ مول بر لیتر، پرسولفات ۰/۰۰۳ و مول بر لیتر و پریدات به ترتیب ۰/۱ و ۰/۰۰۴ مول بر لیتر انتخاب شد. نتایج بررسی مقادیر متفاوت pH در کارایی فرایند نشان داد که هر سه فرایند در pH برابر ۳، بیشترین کارایی حذف را داشته‌اند و شدت یونی باعث کاهش در راندمان فرایند امواج فراصوت/پرسولفات شده و بر عملکرد دیگر فرایندها بی‌تأثیر بوده است.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از مطالعه بیانگر آن بود که فرایند توأم امواج فراصوت و پرسولفات در شرایط بهینه بهره‌برداری دارای بیشترین راندمان نسبت به دو فرایند دیگر است. لذا پرسولفات می‌تواند به‌عنوان اکسیدکننده‌ای مناسب به همراه امواج فراصوت در حذف فنل در محیط‌های آبی مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: محیط‌های آبی، عوامل اکساینده، امواج فراصوت، حذف فنل

۱- دانشجوی دکتری بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز
۲- استادیار، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان
۳- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان
۴- استادیار، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان
تلفن: ۰۸۱-۳۸۳۸۰۰۹۰، دورنگار: ۰۸۱-۳۸۳۸۰۰۹۰، پست الکترونیکی:sidmohammadi@umsha.ac.ir

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.9.1.2]

مقدمه

بی‌تردید یکی از بزرگ‌ترین مسائلی که بشر در قرن حاضر با آن روبروست، مسئله حفاظت از محیط زیست است. با توسعه شهرها و افزایش جمعیت و گسترش روزافزون صنایع، اهمیت کنترل آلودگی محیط زیست بیش از پیش احساس می‌شود. بنابراین، حفظ کیفیت فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی منابع آب سرلوحهٔ فعالیت بسیاری از سازمان‌هایی است که به نحوی با این منابع در ارتباط هستند [۲-۱]. صنایع پالایش نفت، تولید زغال کک، تولید پلاستیک و کاغذ و صنایع سرامیک و فرایندهای رزین و فولاد صنایعی هستند که به‌طور عمده در پساب خروجی آنها فنل در غلظت‌های مختلفی وجود دارد [۳]. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا فنل را در گروه آلاینده‌های دارای اولویت طبقه‌بندی کرده و خواستار کاهش غلظت آن به کمتر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر در پساب خروجی از صنایع است [۴]. روش‌های متنوعی جهت حذف فنل از پساب صنایع مطالعه شده است که شامل روش‌های بیولوژیکی، استخراج، اکسیداسیون مرطوب، جذب با کربن فعال و اکسیداسیون شیمیایی است [۳].

برای حذف ترکیبات آلی مقاوم و سمی، در دههٔ اخیر کاربرد فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مورد توجه محققان و بهره‌برداران تصفیه‌خانه‌های آب و فاضلاب بوده است [۵]. پرسولفات ($S_2O_8^{2}$) با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۰۱ ولت یکی از ترکیبات مورداستفاده در اکسیداسیون ترکیبات آلی است؛ ارزان بودن، اکسیداسیون غیرانتخابی، پایداری بالای رادیکال تولیدشده از آن در شرایط مختلف، حلالیت بالا، داشتن شکل جامد و در نتیجه سهولت در جابه‌جایی و ذخیره‌سازی از مزایای این ماده است [۶]. صرف‌نظر از این مزایا، مطالعات حاکی از آن است که در دمای اتاق توانایی $S_2O_8^{2}$ در تجزیه مواد آلی با سینتیک کند انجام می‌شود؛ لذا برای تسریع فرایند لازم است $S_2O_8^{2}$ فعال شود که در این رابطه، از حرارت، نور UV و انتقال الکترون توسط فلزات واسطه (Me^{2+}) برای فعال‌سازی $S_2O_8^{2}$ استفاده می‌شود. تولید رادیکال سولفات ($SO_4^{\bullet}$) با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۶ ولت محصول نهایی عملیات فعال‌سازی است. واکنش‌های ۱ و ۲، فعال‌سازی حرارتی و شیمیایی $S_2O_8^{2-}$ را نشان می‌دهد [۴]:

$$S_2O_8^{2-} + \text{heat or UV} \rightarrow 2SO_4^{\bullet} \quad (۱)$$

$$S_2O_8^{2-} + Me^{n+} \rightarrow SO_4^{\bullet} + Me^{(n+1)+} + SO_4^{2-} \quad (۲)$$

در رابطه با مکانیسم اصلی امواج فراصوت (US) در اکسیداسیون آلاینده‌ها قابل ذکر است که هر حباب تولیدی به‌عنوان یک میکرو راکتور عمل می‌کند و شامل ۳ ناحیه است: ۱- ناحیه گازی داخل حباب که شامل دمای بیش از ۱۰۰۰ درجه کلوین و فشار بیش از ۱۰۰۰ اتمسفر است؛ ۲- ناحیه میانی (سطح مشترک بین گاز و مایع) و ۳- ناحیه داخل محلول. نقطه داغ محلی است که فروپاشی سریع حباب‌های صوتی در مدت زمان کوتاهی (۱۰ میکروثانیه) رخ می‌دهد [۷]. در این فرایند درون حفره‌های مولکول‌های آب فرایند پیرولیز رخ می‌دهد که منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل و اتم هیدروژن در فاز گازی می‌شود. هنگامی‌که آلاینده‌ها با امواج فراصوت برخورد می‌کنند با رادیکال هیدروکسیل واکنش می‌دهند و یا در اثر حرارت تجزیه می‌شود. در ناحیه مشترک گاز-مایع یک واکنش مشابه رخ می‌دهد اما در فاز آبی صورت می‌گیرد. واکنش‌های اضافی باعث ترکیب مجدد رادیکال

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.9.1.2]

هیدروکسیل و تشکیل H_2O_2 می‌گردد. در فاز مایع کلیه واکنش‌ها اساساً بین آلاینده و رادیکال هیدروکسیل یا H_2O_2 است که همه این واکنش‌ها به‌صورت همگن در نظر گرفته می‌شوند [۸-۷]. نتایج مطالعات متعدد نشان داده است که کاربرد امواج فراصوت به‌تنهایی و به‌صورت مجزا، به دلیل کارایی کم، نیاز به زمان طولانی و انرژی زیاد محدود و قابلیت استفاده در مقیاس‌های بزرگ را ندارد و به همین دلیل با سایر روش‌ها ترکیب شده است [۷].

پراکسید هیدروژن (H_2O_2) یکی از قوی‌ترین اکسیدانت‌های شناخته‌شده و قوی‌تر از کلر، دی‌اکسید کلر و پرمنگنات پتاسیم است. ساختار مولکولی این ماده از یک پل اکسیژن تشکیل شده است که به هریک از این اتم‌های اکسیژن یک اتم هیدروژن متصل است. این ماده می‌تواند با مواد آلی موجود در آب به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم واکنش دهد. پراکسید هیدروژن در واکنش‌های اکسیداسیون-احیا شرکت کرده و به‌عنوان یک اکسیدکننده یا احیاکننده عمل می‌کند. در واکنش‌های غیرمستقیم عمل اکسیدکنندگی مربوط به رادیکال‌های آزادی است که از تجزیه پراکسید هیدروژن به وجود می‌آیند. مطالعات قبلی نشان داده‌اند که هرچه تعداد رادیکال هیدروکسیل بیشتر باشد، تجزیه و سرعت اکسیداسیون مواد بیشتر می‌شود که با توجه به اینکه تعداد رادیکال‌های $OH^{\bullet}$ حاصل از سیستم ترکیبی بیشتر از سیستم مجزای فراصوت است، لذا سرعت اکسیداسیون ترکیبی بیشتر از سیستم مجزای فراصوت خواهد بود [۹-۱۰].

در مطالعه‌ای که Shokohi، Yang و همکاران داشتند، نتایج مطالعات نشان داد که اکسیدکننده پراکسید هیدروژن به‌تنهایی راندمان حذف زیادی ندارد [۱۱-۱۰].

Zhihui و همکاران در بررسی تجزیه ۴ کلروفنل با امواج مایکروویو به این نتیجه رسیدند که فرایند ترکیبی مایکروویو/پراکسید هیدروژن راندمان بالاتری از هرکدام از این فرایندها به‌تنهایی دارد [۱۲]. امواج US در فرایند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ می‌تواند تولید رادیکال‌های $SO_4^{\bullet}$ را تسریع کند. Wang و همکاران از فرایند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^0$ برای تجزیه رنگ Acid Orange 7 استفاده کرده‌اند که pH بهینه در مطالعه آنها در حدود ۵/۸ به دست آمده است [۱۳]. Tang و همکاران در استفاده از فعال‌سازی نوری پریدات در تجزیه TOC عوامل شیمیایی ناشی از جنگ، به این نتیجه رسیدند که پریدات از طریق زنجیره‌ای از واکنش‌های تولیدی قادر به تجزیه فرمالدئید، سولفات و دی‌اکسید کربن است [۱۴]. پریدات (IO_4^-) یکی از انواع اکسیدان‌های ید است که اخیراً در حذف ترکیبات آلی محلول در آب مورد استفاده قرار گرفته است. پتانسیل احیای آن ۱/۶ V گزارش شده است و در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل ضعیف‌تر است. پریدات به‌صورت انتخابی عمل می‌کند و در اکسیداسیون ترکیباتی که دارای گروه کربونیل یا گروه هیدروکسیل (مثل فنل) هستند، به‌طور مؤثری به‌کار می‌رود [۱۶-۱۵]. با عنایت به مزایا و ویژگی‌های خاص فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در حذف ترکیبات مقاوم به‌خصوص ترکیبات فنلی و با توجه به ویژگی‌های امواج فراصوت، هدف از این مطالعه بررسی کارایی حذف فنل از محلول‌های آبی توسط عوامل اکساینده فعال‌سازی‌شده پراکسید هیدروژن، پرسولفات و پریدات با امواج فراصوت و تعیین فرایندهای تأثیرگذار در بهره‌برداری فرایند بود.

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.9.1.2]

مواد و روش‌ها

در این مطالعه تجربی از مواد شیمیایی فنل با خلوص ۹۹/۵٪، هیدروکسید آمونیوم ۰/۵ N، فری سیانید پتاسیم، ۴-آمینوآنتی‌پیرین، H_2O_2 مایع ۳۰٪، سولفات سدیم (Na_2SO_4)، بافر فسفات، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید، پریدات و پرسولفات سدیم استفاده شد. همچنین، از دستگاه فراصوت دیجیتال مدل LUC-405 ساخت کشور کره، دستگاه دیجیتالی همسوکننده جریان برق مدل PS-405، pH متر دیجیتالی و از اسپکتروفتومتر DR5000 ساخت هک (HACH) آلمان در این پژوهش استفاده گردید.

این مطالعه تجربی در زمستان سال ۱۳۹۳ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد، تمامی آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی در یک راکتور از جنس استیل ضدزنگ به ابعاد ۱۵×۱۳×۲۵ سانتی‌متر مکعب و حجم ۲/۵ لیتر و مجهز به یک مخزن در حال تلاطم، یک ترانسفورماتور و یک ژنراتور مولد امواج فراصوت انجام گرفت. برای انجام فرایند، نمونه‌های موردنظر در بشرهای ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آماده شدند. برای شروع کار غلظت ثابت فنل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH خنثی با غلظت‌های مختلف اکسیدکننده‌ها استفاده گردید. همچنین، نمونه با استفاده از محلول استوک (۱ گرم در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر) تهیه شده و غلظت‌های موردنیاز پراکسید هیدروژن (۰/۱-۰/۰۰۴) [۱۷]، پرسولفات (۰/۰۰۵-۰/۰۰۱) و پریدات (۰/۰۰۵-۰/۰۰۱) [۱۸] به‌صورت دستی و جریان منقطع وارد راکتور شد. بعد از شروع به کار، محتویات داخل راکتور، توسط مگنت مغناطیسی با سرعت rpm ۶۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد و به‌صورت جریان منقطع وارد راکتور گردید. برای تنظیم pH نمونه‌ها (در محدوده ۳ تا ۱۲) [۱۷] از سود و اسید سولفوریک استفاده شد. در نهایت بشرهای حاوی نمونه داخل حمام امواج US با توانایی ایجاد فرکانس و قدرت به ترتیب 40 KHz و W 350 مورد تابش قرار گرفت. مدت زمان انجام هر فرایند ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شد و در این بازه زمانی در زمان‌های مشخص ۵۰ میلی‌لیتر نمونه جهت آنالیز از راکتور برداشته شد و بعد از تنظیم pH آن در حد ۷، قرائت صورت گرفت. مقادیر جذب فنل باقی‌مانده در نمونه‌ها طبق دستورالعمل کتاب استاندارد متد (5530D) با روش نورسنجی مستقیم توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج ۵۰۰ نانومتر قرائت شد [۱۹]. به‌منظور کاهش خطاهای آماری در این تحقیق، هر آزمایش ۲ بار تکرار و از مقادیر میانگین برای اندازه‌گیری‌ها استفاده شد.

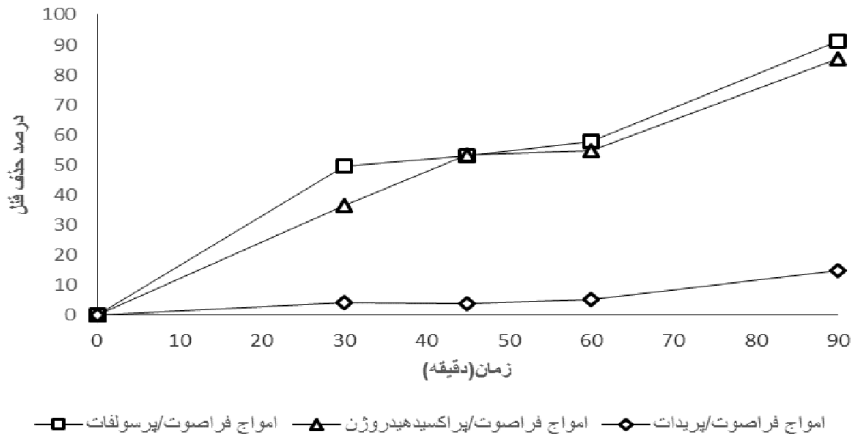
جدول ۱ مشخصات دستگاه اولتراسونیک مورداستفاده در پژوهش

پارامتر	ویژگی
مدل	LUC-405
محدوده زمان	0-99 min
محدوده دما	0-50 c^0
فرکانس	40KHZ
ظرفیت	5L
ابعاد ظرفیت	300*55*150
ابعاد اصلی	300*285*255
قدرت	350
جنس اتاقک	Stainless steel
جنس بدنه	ABS
کشور سازنده	Korea
ولتاژ	100 to 240v-AC,50/60Hz

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-29]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.9.1.2]

نتایج

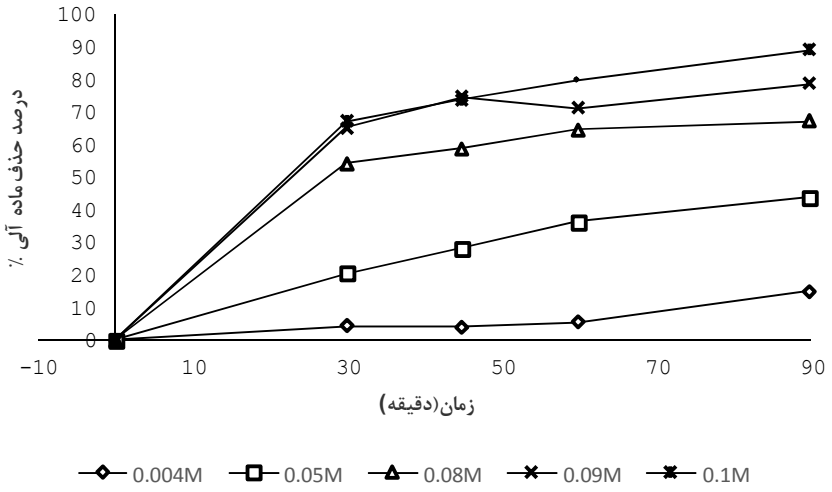
تأثیر pH: به‌منظور بررسی این پارامتر، فرایندهای US/H_2O_2، $US/S_2O_8^{2-}$ و US/IO_4^- در سه حالت اسیدی (pH=۳)، خنثی (pH=۷) و قلیایی (pH=۱۰) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که هر سه فرایند در حالت اسیدی بیشترین مقدار حذف را داشته‌اند که به علت زیاد بودن تعداد نمودارها، فقط نمودار مربوط به حالت بهینه (اسیدی) هر سه فرایند نشان داده می‌شود. نتایج نشان داد که در فرایند US/H_2O_2، راندمان حذف فنل در pHهای اسیدی، خنثی و قلیایی و در مدت زمان ۹۰ دقیقه به ترتیب به میزان ۱۴/۹۱، ۱۲/۱ و ۵/۴۹ درصد بوده است. همچنین در فرایند $US/S_2O_8^{2-}$ پس از گذشت زمان ۹۰ دقیقه در pHهای اسیدی، خنثی و قلیایی به ترتیب ۹۱/۱۷، ۷۲/۷۱ و ۳۰/۳۱ درصد از ماده آلی حذف شده است (غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار ۳ ماده اکسیدکننده ۰/۰۰۴ مول بر لیتر). این در حالی است که در فرایند US/IO_4^- راندمان حذف در pHهای اسیدی، خنثی و قلیایی به ترتیب برابر با ۸۵/۳۶٪، ۵۴/۳۴٪ و ۴۱/۳۶٪ است. طبق نتایج حاصله با افزایش pH، راندمان حذف فنل کاهش می‌یابد.



نمودار ۱- مقایسه تأثیر pH برابر ۳ در فرایند US/H_2O_2، $US/S_2O_8^{2-}$ و US/IO_4^- (غلظت فنل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، پراکسید هیدروژن، پرسولفات و پریدات به مقدار برابر ۰/۰۰٤ مول بر لیتر)

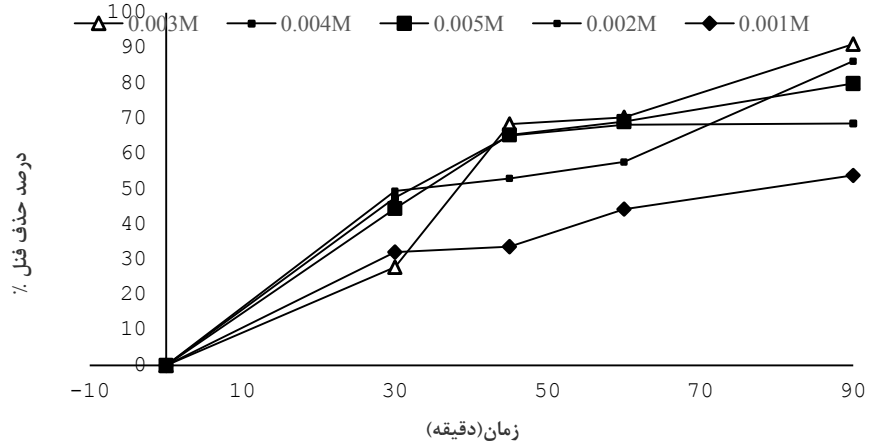
تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن: نتایج تغییرات غلظت پراکسید هیدروژن (۰/۱-۰/۰۰۴) در فرایند US/H_2O_2 در زمان تماس‌های مختلف در نمودار ۲ نشان داد که در مدت زمان ۹۰ دقیقه میزان حذف فنل با غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۰۰۴، ۰/۰۵، ۰/۰۸، ۰/۰۹ و ۰/۱ مول بر لیتر به ترتیب ۱۴/۹۱، ۴۳/۹۵، ۶۷/۲، ۷۸/۹۵ و ۸۹/۱۱ درصد است که نشان‌دهنده تأثیر سریع‌تر غلظت ۰/۱ مول بر لیتر پراکسید هیدروژن است. همچنین با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به ۰/۲ مول بر لیتر راندمان به ۸۳٪ کاهش پیدا کرده است.

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-29]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.9.1.2]



نمودار ۲- تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن در حذف فنل در فرایند US/H_2O_2 در شرایط بهینه (غلظت فنل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH برابر ۳)

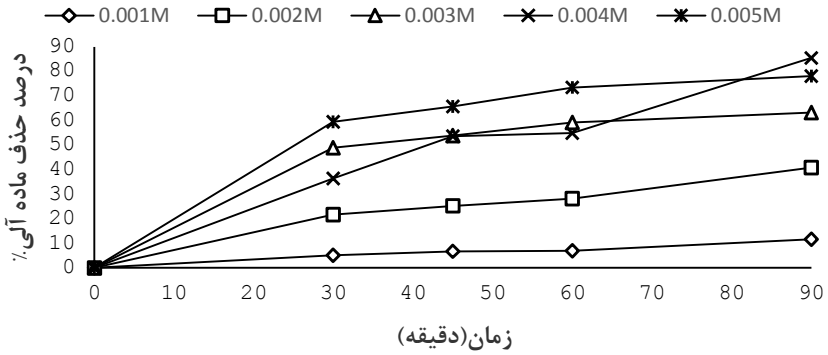
تأثیر غلظت پرسولفات: در این مرحله تأثیر غلظت‌های مختلف پرسولفات (۰/۰۰۱-۰/۰۰۵ مول بر لیتر) در فرایند $US/S_2O_8^{2}$ برای تعیین غلظت بهینه پرسولفات در pH بهینه ۳ حاصل از مرحله قبل و غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ماده آلی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نمودار ۳ ملاحظه می‌شود در عرض ۹۰ دقیقه با افزایش غلظت پرسولفات از ۰/۰۰۱ به ۰/۰۰۳ مول بر لیتر، راندمان حذف از ۵۳/۸۶ به ۹۱/۱۷٪ افزایش پیدا کرده است. ولی افزایش غلظت پرسولفات بیش از ۰/۰۰۴ مول بر لیتر تأثیر چندانی در حذف فنل نداشته و میزان حذف ماده آلی به ۸۶/۳۱٪ کاهش پیدا کرده است.



نمودار ۳- تأثیر غلظت‌های مختلف پرسولفات در حذف فنل در سیستم اولتراسونیک/پرسولفات (غلظت ماده آلی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=3)

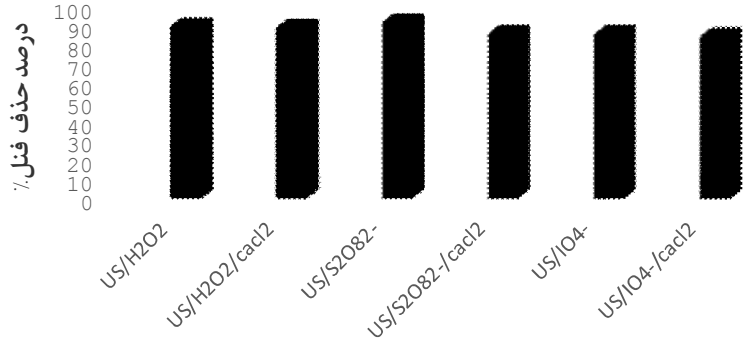
[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-29]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.9.1.2]

تأثیر غلظت پریدات: برای تعیین غلظت بهینه پریدات در pH بهینه ۳ حاصل از مرحله قبل و غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ماده آلی و غلظت‌های متفاوت پریدات (۰/۰۰۱-۰/۰۰۵ مول بر لیتر) در فرایند US/IO_4^- مورد بررسی قرار گرفت که در نمودار ۴ نشان داده شده است. نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که راندمان حذف فنل با افزودن میزان پریدات از ۰/۰۰۱ مول بر لیتر به ۰/۰۰۴ مول بر لیتر در همین شرایط راندمان حذف از ۱۱/۶۵ به ۸۵/۳۶٪ افزایش یافت و با افزایش مقدار پریدات به ۰/۰۰۵ مول برلیتر راندمان حذف به ۷۸٪ کاهش یافت.



نمودار ٤- تأثیر غلظت‌های مختلف پریدات در حذف فنل در سیستم اولتراسونیک/پریدات (غلظت ماده آلی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=3)

تأثیر شدت یونی حاصل از کلرید کلسیم: نتایج حاصل از تأثیر شدت یونی در فرایند US/H_2O_2، $US/S_2O_8^{2-}$، US/IO_4^- در نمودار ۵ نمایش داده شده است. نتایج حاکی از این است که در مدت زمان ۹۰ دقیقه و در شرایط بهینه آزمایش در غلظت کلرید کلسیم برابر با ۱/۰۳ گرم بر لیتر میزان حذف فنل به ترتیب ۸۸/۵۱٪، ۸۵/۴۰٪ و ۸۴/۰۸٪ می‌باشد؛ در صورتی که در همین شرایط بدون حضور کلرید کلسیم راندمان حذف به ترتیب ۸۹/۱۱٪، ۹۱/۱۷٪ و ۸۵/۳۶٪ بوده است.



نمودار ٥- مقایسه کارایی حذف فنل و عدم کلرید کلسیم در شرایط بهینه بهره‌برداری در فرایندهای US/H_2O_2، $US/S_2O_8^{2-}$ و US/IO_4^-

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-29]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.9.1.2]

بحث

سرعت واکنش‌های شیمیایی به pH محیط وابسته بوده و pH به‌صورت مستقیم و غیرمستقیم بر اکسیداسیون مواد آلی تأثیرگذار است. در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، تغییرات pH از طریق تولید رادیکال‌های متنوع بر میزان اکسیداسیون مواد آلی تأثیر می‌گذارد [۱۷،۲۰]. دلیل افزایش راندمان فرایند امواج US/H_2O_2 در شرایط اسیدی را می‌توان این‌گونه ذکر کرد که تحت شرایط اسیدی رادیکال سوپراکسید ($O_2^{\bullet}$) با یون هیدروژن واکنش می‌دهد و تولید رادیکال پرهیدروکسیل ($HO_2^{\bullet}$) می‌کند. در نتیجه، رادیکال پرهیدروکسیل می‌تواند پراکسید هیدروژنی را تشکیل داده که به $OH^{\bullet}$ تبدیل شود. اما این نکته قابل‌درک است که در شرایط قلیایی، سرعت تجزیه فنل کمتر از شرایط اسیدی و خنثی می‌باشد و دلیل آن را می‌توان به تجزیه سریع رادیکال‌های هیدروکسیل در این شرایط نسبت داد؛ این نتایج در سایر مطالعات نیز حاصل شده است [۲۰، ۱۰-۹]. در فرایند $US/S_2O_8^{2-}$، عوامل مختلفی بر روی راندمان حذف یک آلاینده در pH موردنظر تأثیر می‌گذارد [۲۰]. مطابق معادله یک، در حین استفاده از پرسولفات به‌عنوان ماده اکسیدکننده، علاوه بر تولید رادیکال‌های پرسولفات، آنیون پرسولفات نیز تولید می‌شود که باعث کاهش راندمان فرایند می‌شود؛ ولی در شرایط اسیدی، آنیون پرسولفات تجزیه شده و منجر به کاهش pH سیستم می‌شود و تغییرات شدید pH در یک فرایند، منجر به حذف درصد بالایی از یک آلاینده می‌شود [۱۷، ۲۱]:

(۱) $SO_4^{\bullet} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + OH^{\bullet}$

مطابق معادله دو و سه، همچنین در pH خنثی و قلیایی رادیکال $SO4^{\bullet}$ به $OH^{\bullet}$ تبدیل شده که منجر به کاهش احتمال اکسیداسیون و در نتیجه، کاهش بازدهی حذف می‌شود [۱۴،۲۲].

(۲) $SO_4^{\bullet-} + OH^- \rightarrow HSO_4^- + 0.5O_2$

(۳) $SO4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + OH^{\bullet} + H^+$

دلیل افزایش راندمان فرایند US/IO_4^- را می‌توان این‌گونه توضیح داد که در شرایط اسیدی، سونولیز پریدات افزایش می‌یابد که منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتری می‌شود که در نهایت با فنل واکنش می‌دهد و سبب افزایش راندمان حذف آن می‌شود. افزایش pH از ۳ به خنثی و قلیایی را می‌توان به حضور ترکیبات غالب $H_3IO_6^{-2}$ و $H_4I_2O_{10}^{-4}$ نسبت داد که خود سبب کاهش رادیکال‌های موجود در محیط واکنش و افت راندمان تجزیه می‌شود [۲۳]. در مطالعه‌ای که Tang و همکاران انجام دادند، این نتیجه به دست آمد که با کاهش pH راندمان حذف افزایش می‌یابد که با نتایج تحقیق حاضر مطابقت دارد [۱۴]. در تحقیقات Khataee و همکاران نیز مشخص شد با افزایش pH از ۳ به ۵ در فرایند $UV/S_2O_8^2$ راندمان حذف کاهش پیدا کرده است [۲۴].

فرایند ترکیبی امواج فراصوت و پراکسید هیدروژن به‌منظور اضافه کردن اثرات پراکسید هیدروژن بر اثرات سونوشیمیایی در جهت افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل و بالا بردن تخریب مواد آلی توسعه پیدا کرده است. همان‌طور که در نمودار ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن احتمال برخورد امواج فراصوت به مولکول‌های پراکسید هیدروژن بیشتر شده و در نتیجه آن، رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.9.1.2]

می‌شود که این رادیکال‌ها صرف اکسیداسیون مولکول‌های فنل شده و در نتیجه از غلظت فنل کاسته می‌شود [۲۵، ۱۰]. افزایش غلظت پراکسید هیدروژن در غلظت‌های بیش از ۰/۱ مول بر لیتر، منجر به بروز سیری نزولی در حذف فنل می‌شود که این به علت تجزیه پراکسید هیدروژن به اکسیژن و آب و ترکیب رادیکال هیدروکسیل است [۲۶].

در فرایند ترکیبی امواج فراصوت/پرسولفات، مطابق نمودار ۳، با افزایش غلظت پرسولفات به ۰/۰۰۵ مول بر لیتر و بیشتر روند معکوسی در حذف ماده آلی مشاهده شده است. در فرایند فراصوت/پرسولفات چنانچه بیان شد مهم‌ترین عامل تأثیرگذار در فرایند تولید رادیکال پرسولفات، غلظت ماده اکسیدکننده است؛ به‌نحوی‌که با افزایش غلظت ماده اکسیدکننده، تولید رادیکال پرسولفات نیز افزایش می‌یابد و در نتیجه، سرعت انجام واکنش و میزان تجزیه ماده آلی افزایش پیدا می‌کند [۲۰]. با افزایش غلظت ماده اکسیدکننده به بیش از حد بهینه (۰/۰۰۳ میلی‌مول)، دیگر رادیکال سولفات با پرسولفات واکنش می‌دهد و آنیون سولفات تولید شده که سبب از بین رفتن رادیکال پرسولفات می‌شود و بنابراین کارایی حذف کاهش می‌یابد [۲۰]. Asgari و همکاران در بررسی توأم امواج مایکروویو و پرسولفات در حذف پنتاکلروفنل به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت ماده اکسیدکننده تا حد معینی سرعت واکنش را افزایش داد و با افزایش غلظت پرسولفات به بیش از ۰/۰۲ مول در لیتر، روندی معکوس در حذف ماده آلی مشاهده شد [۲۰] که با نتایج jamshidi و همکاران همخوانی دارد [۲۶].

در فرایند فراصوت/پریدات، مطابق نمودار ۴، با افزودن میزان پریدات به ۰/۰۰۴ مول راندمان افزایش یافت که دلیل این امر را می‌توان این‌گونه توضیح داد که با افزایش میزان پریدات، میزان رادیکال‌های آزاد تولیدشده بیشتر شده که منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر می‌شود که در نهایت با فنل واکنش داده و سبب افزایش راندمان حذف آن می‌شود. اما با افزایش مقدار پریدات به ۰/۰۰۵ مول بر لیتر، راندمان حذف کاهش یافت؛ به این دلیل که با افزایش غلظت پریدات در محیط، راندمان حذف به دلیل درگیر شدن پریدات در واکنش‌های رقابتی با خود، طبق رابطه ۴، کاهش می‌یابد:

$$OH^{\bullet} + IO_4^- \rightarrow OH^- + IO_4^{\bullet} \quad (۴)$$

ازاین‌رو پریدات می‌تواند به‌عنوان یک واکنش مختل‌کننده در تولید رادیکال هیدروکسیل عمل کند و باعث کاهش راندمان حذف گردد [۱۶].

مطابق نمودار ۵، با اضافه کردن کلرید کلسیم در فرایند ترکیبی امواج فراصوت/پراکسید هیدروژن، افزایش راندمان در دقایق اولیه را می‌توان به کاهش تمایل یون‌ها در نزدیک شدن به هم به دلیل افزایش شدت یونی دانست. به عبارت دیگر، اضافه کردن کلرید کلسیم به محلول‌های آبی باعث می‌شود که مولکول‌های فنل از محیط مایع به فصل مشترک گاز-مایع انتشار پیدا کند. حضور این ماده احتمالاً باعث افزایش اثر آب‌دوستی شده و بنابراین باعث افزایش کشش سطحی و قدرت یونی فاز آبی و باعث کاهش فشار بخار می‌شود؛ که همه این فاکتورها باعث فروپاشی حباب‌ها و در نتیجه، افزایش میزان تخریب می‌شود [۸]. از طرف دیگر، متعاقب اضافه کردن کلرید کلسیم، کلر آزاد تولید می‌گردد که این امر به‌نوبه خود، تفکیک ترکیبات به یون‌های مربوطه را بهبود می‌بخشد که

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.9.1.2]

خود سبب می‌شود تا ترکیبات آلی مثل فنل به سمت تجزیه به سایر فنولات‌ها پیش بروند [۲۷، ۸].

درصد حذف ماده آلی در فرایند ترکیبی امواج فراصوت/پرسولفات نشان می‌دهد که قدرت یونی بر روی میزان تجزیه فنل اثر می‌گذارد و باعث کاهش اندکی در فرایند شده است. احتمالاً این پدیده به دلیل کاهش فعال‌سازی پرسولفات و دیگر گونه‌های رادیکال فعال است که در غلظت‌های بالای پرسولفات شکل می‌گیرند و باعث تداخل یونی می‌شوند. به‌علاوه، با افزایش قدرت یونی میزان تجزیه پرسولفات کاهش می‌یابد که این موضوع با توجه به تجزیه پرسولفات مطابق روش کولتهولف و میلر به اثبات رسیده است [۱۲]. همچنین، از نتایج حاصل از تأثیر افزایش شدت یونی در فرایند ترکیبی امواج فراصوت/پریدات می‌توان نتیجه گرفت که تغییرات شدت یونی حاصل از کلرید کلسیم بر حذف فنل تأثیری ندارد.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که میزان مواد اکسیدکننده فعال‌شده با امواج فراصوت باید به میزان بهینه در سیستم تزریق شود و مقادیر بیشتر از آن سبب افت راندمان حذف فنل می‌شود. همچنین، در میان فرایندهای مورد بررسی، فرایند ترکیبی امواج فراصوت/پرسولفات راندمان حذف بیشتری از دو فرایند دیگر داشته است و در نتیجه، می‌توان از آن برای حذف فنل در صنعت استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

مقاله حاضر حاصل طرح تحقیقاتی مصوب معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان در سال ۹۳ با کد ۹۳۰۴۲۴۲۰۸۶ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی همدان اجرا شده است.

References

[1] Navarro AE, Cuizano NA, Lazo JC, Sun-Kou MR, Llanos BP. Comparative study of the removal of phenolic compounds by biological and non-biological adsorbents. *J Hazard Mater* 2009; 164(2): 1439-46.

[2] Basha KM, Rajendran A, Thangavelu V. Recent advances in the biodegradation of phenol: a review. *Asian J Exp Biol Sci* 2010; 1(2): 219-34.

[3] Abdelwahab O, Amin NK, El-Ashtoukhy EZ. Electrochemical removal of phenol from oil

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-29]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.9.1.2]

refinery wastewater. *J hazard Mater* 2009; 163(2): 711-6.

[4] Rahmani, A R, Rezaeivahidian, H, Almasi M, Almasi H. A comparative study on the removal of phenol from aqueous solutions by electro–Fenton and electro–persulfate processes using iron electrodes. *J Res Chem Intermedia* 2015; 41(6): 1-10.

[5] Rahmani, A R, Akbari S, Zamani F, Almasi H.Investigation of Phenol Removal from Aqueous Solutions by Electrofenton and Electropersulfate Processes. *J. of Water and Wastewater* 2016; 27(5): 38-45. [Farsi]

[6] Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Separat Puri Technol* 2012; 84(1): 147-52.

[7] Li Y, Hsieh WP, Mahmudov R, Wei X, Huang CP. Combined ultrasound and Fenton (US-Fenton) process for the treatment of ammunition wastewater. *J hazard Mater* 2013; 244(1): 403-11.

[8] Chowdhury P, Viraraghavan T. Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes–a review. *Scien Environ* 2009; 407(8): 2474-92.

[9] Asgari G, Seid mohammadi A, Chavoshani A, Rahmani AR. Microwave/H2O2 Efficiency in Pentachlorophenol Removal from Aqueous Solutions. *J Res Health Sci* 2013; 14(1): 36-9.

[10] Shokohi R, Mahvi AH, Bonyadi Z. Comparison efficiency of both sonochemical and sonochemical/hydrogen peroxide processes for cyanide removal from aqueous solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2009; 19(73):59-67. [Farsi]

[11] Yang Y, Wang P, Shi S, Liu Y. Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. *J Hazard Mater* 2009; 168(1): 238-45.

[12] Zhihui A, Peng Y, Xiaohua L. Degradation of 4-chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes. *Chem* 2005; 60(6): 824-7.

[13] Wang X, Wang L, Li J, Qiu J, Cai C, Zhang H. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Sep PurifTechnol* 2014; 122(1): 41-6.

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-29]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.9.1.2]

[14] Tang X, Weavers LK. Using photoactivated periodate to decompose TOC from hydrolysates of chemical warfare agents. *J Photochem Photobi* 2008; 194(2): 212-9.

[15] Chia LH, Tang X, Weavers LK. Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution. *Environ Scien Technol* 2004; 38(24): 6875-80.

[16] Vlessidis AG, Evmiridis NP. Periodate oxidation and its contribution to instrumental methods of micro-analysis A review. *Analyt Chim Act* 2009; 652(1): 85-127.

[17] Rahmani AR, Shabanloo A, Mehralipour J, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Degradation of Phenol in Aqueous Solutions Using Electro-Fenton Process. *Res Environ Sci* 2015;9(7): 332.

[18] Wang Y, Hong CS. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO 2 suspensions. *Water Resear* 2000; 33(9): 2031-6.

[19] APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters. 21std. Washington, DC: American Public Health Association (APHA); 2005.

[20] Asgari Gh, Chavoshani A, Seid-mohammadi A. Removal of Pentachlorophenol Using Microwave Assisted Persulfate from Synthetic Wastewater. *J. of Water and Wastewater* 2013; 25 (4): 1-10. [Farsi]

[21] Weng CH, Tao H. Highly efficient persulfate oxidation process activated with Fe 0 aggregate for decolorization of reactive azo dye Remazol Golden Yellow. *Arab Chem* 2015.

[22] Zhao L, Ji Y, Kong D, Lu J, Zhou Q, Yin X. Simultaneous removal of bisphenol A and phosphate in zero-valent iron activated persulfate oxidation process. *Chemical Engineering Journal* 2016.

[23] Rahmani AR, Enayati Movafagh A. "Investigation of photocatalytic degradation of phenol through UV/TiO2 Process. *J of Wat and Wastewat* 2006; 58 (1): 32-7.

[24] Khataee A. Application of central composite design for the optimization of photo-destruction of a textile dye using UV/S2O82- process. *Pol ChemTechnol* 2009; 11(4): 38-45.

[25] Ghodbane H, Hamdaoui O. Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.9.1.2]

(II) and ultrasound/H2O2combinations. *Ultrason Sonochem* 2009; 16(5): 593-8.

[26] Jamshidi N. investigation of phenol removal in aqueous solution using advanced photochemical oxidation. *Water and Wastewater*, 2009; 4(72): 24-9. [Farsi]

[27] Arslan G, Yazici B, Erbil M. The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol. *J HazardMater* 2005; 124(1–3): 37-43.

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.9.1.2]

The Study of Phenol Removal from Aqueous Solutions Using Oxidizing Agents of Peroxide Hydrogen, Persulfate and Periodate Activated by Ultrasound

H. Almasi[1], Gh. Asgari[2], M. Leili[3], Z. Sharifi[1], A. Seid-Mohammadi[4]

Received: 20/02/2016 Sent for Revision:14/09/2016 Received Revised Manuscript:16/10/2016 Accepted: 06/11/2016

Background and Objective: The percence of organic compounds resistant to biodegradation has become one of the most important environmental challenges in the chemical and petrochemical industry in this century. Phenol or hydroxyl benzene as an aromatic hydrocarbon discharged into the environment through certian industrial effluents which, thereby, pollutes water resources. This study examined the performance evalution of oxidizing agents of peroxide hydrogen, persulfate and periodate activated by ultrasound for removal of phenol from aqueous solutions.

Materials and Methods: In this experimental study, the treatability of polluted effluent using US/S_2O_8, US/IO_4 and US/H_2O_2 with a frequency of 40 kHz for the treatment of contaminated aqueous phenolic compounds were investigated. The effects of operational parameters such as the concentration amount of persulfate(0.001-0.005 M), peroxide hydrogen (0.004-0.1M),and periodate (0.001-0.005 M),, in different contact times in pH of (3,7 and 10) and the impact of changes in the ionic strength in the contact times were selected as the variables of the study.

Results: The results of this study showed that increasing the concentration of oxidation significantly increases the removal efficiency and then a decreasing trend was observed in the removal of phenol. So that, optimal concentration of persulfate, periodate,and hydrogen peroxide were selected as 0.003M 0.004M 0.1 M/l, respectively. Study of different changes of pH showed that all three processes had the most removal efficiency at pH= 3 and ionic strength has reduced the US/S_2O_8 process efficiency and had no effect on the other processes.

Conclusion: The results of this study indicated that combined ultrasonic and persulfate process in the optimal conditions had the highest efficiency compared to the other processes. Therefore, persulfate can be used as a good oxidizer together with ultrasonic waves to remove phenol in aqueous solutions.

Key words: Aqueous solutions, Oxidant agents, Ultrasound wave, Phenol Removal

Funding: This research was funded by Hamedan University of Medical Science.

Conflict of interest: None declared.

Ethical approval: The Ethics Committee of Hamedan University of Medical Sciences approved the study.

How to cite this article: Almasi H, Asgari Gh, Leili M, Sharifi Z, Seid-Mohammadi A. The Study of Phenol Removal from Aqueous Solutions Using Oxidizing Agents of Peroxide Hydrogen, Persulfate and Periodate Activated by Ultrasound *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2016; 15(9): 835-48. [Farsi]

1- PhD Student in Environmental Health Engineering, Dept. of Environmental Health Engineering, School of Health, Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

2- Assistant Prof., Social Determinants of Health Research Center, Dept. of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

3- Assistant Prof. of Environmental Health Engineering, Dept. of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

4- Assistant Prof., Social Determinants of Health Research Center, Dept. of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

(Corresponding Author), Tel: (081) 38380090, Fax: (081) 38380090, E-mail: sidmohammadi@umsha.ac.irp

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.9.1.2]