

حذف فتوکاتالیستی ارتوکروفلنل از محلول‌های آبی با استفاده از مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده - دی اکسید تیتانیوم

محمد ملکوتیان^۱، علیرضا مصداقی‌نیا^۲، شیما رضایی^۳

۱- استاد مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران
(نویسنده مسئول) ۳۲۰۵۱۲۸ (۰۳۴۱) m.malakootian@yahoo.com

۲- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، و استاد مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

(دریافت ۹۳/۵/۲۰ پذیرش ۹۳/۸/۲۴)

چکیده

فرایند فتوکاتالیستی به‌عنوان یکی از روش‌های مناسب در حذف ترکیبات فنلی استفاده می‌شود. در این مطالعه از مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده دی اکسید تیتانیوم برای افزایش راندمان حذف فتوکاتالیستی ارتوکروفلنل استفاده شد. این پژوهش تجربی در شش ماهه اول ۱۳۹۲ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام گرفت. خاکستر فرار تهیه شده از نیروگاه برق حرارتی زرنند کرمان ابتدا با اسید سولفوریک شسته و سپس با پرمنگنات پتاسیم اکسید شد. از مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده و TiO_2 برای حذف ارتوکروفلنل در حضور نور UV استفاده شد. عوامل موثر بر فرایند حذف بهینه شد. نتایج نشان داد راندمان حذف ارتوکروفلنل در مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده به TiO_2 بالاتر از خاکستر فرار اصلاح شده به تنهایی و TiO_2/UV به تنهایی بود. راندمان حذف در شرایط بهینه pH برابر ۲ و دمای اتاق (29 ± 2 درجه سلسیوس) و مقدار ۶ گرم سوسترای مخلوط با نسبت ۳ به ۱ خاکستر فرار اصلاح شده به TiO_2 تا ۹۸/۹ درصد ارتقا یافت. راندمان حذف ارتوکروفلنل در فاضلاب واقعی کارخانه زغال‌شویی زرنند ۸۸/۴ درصد به دست آمد. با توجه به نتایج مثبت به دست آمده از استفاده توام خاکستر فرار اصلاح شده و TiO_2 در بالا بردن راندمان حذف نمونه واقعی، می‌توان استفاده از این روش را توصیه نمود.

واژه‌های کلیدی: ارتوکروفلنل، خاکستر فرار اصلاح شده، TiO_2

۱- مقدمه

ارتوکروفلنل^۲ (2-CP) است که دارای سمیت بالا و تجزیه‌پذیری زیستی ضعیف است [۵]. حداکثر مقدار مجاز ارتوکروفلنل در آب آشامیدنی ۱۰ میکروگرم در لیتر است [۶]. حلالیت این ترکیب در محیط‌های آبی بسیار بالا است [۷]. روش‌های معمول حذف ترکیبات فنلی شامل تجزیه کاتالیستی و فتوکاتالیستی، انعقاد و لخته‌سازی، استخراج با حلال، نفوذ غشاء مایع، فرایند فنتون، اکسیداسیون هوای مرطوب، اسمز معکوس، رزین‌های ماکرومشبک و جذب است [۸]. فرایند اکسیداسیون پیشرفته^۳ به‌عنوان یک فناوری سبز، دارای مزیت حذف کامل آلاینده‌های از محیط با تبدیل آنها به گونه‌های معدنی بی‌ضرر است [۹]. جذب اشعه UV در سطح فتوکاتالیست سبب برانگیختگی الکترون باند ظرفیت و رفتن

مشقات کلردار فنل شایع‌ترین آلاینده‌های آلی می‌باشند که به تجزیه بیولوژیکی مقاوم‌اند. این ترکیبات از سال ۱۹۷۶ در دسته ترکیبات دارای اولویت آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا^۱ می‌باشند [۱]. کلروفلنل‌ها به‌علت پایداری ناشی از باند کربن-هالوژن باعث آلودگی آب‌های سطحی، زیرزمینی و خاک می‌شوند [۲ و ۳]. سمیت کلروفلنل‌ها به موقعیت کلر در حلقه بنزن بستگی دارد [۱]. منبع عمده ورود ترکیبات فنلی به محیط، فاضلاب پالایشگاه‌های پتروشیمی و نفت خام، پساب صنایع تولید علف‌کش، حشره‌کش و صنایع تبدیل زغال، صنایع داروسازی و رنگ‌سازی می‌باشد [۴]. یکی از مهم‌ترین ۱۹ مشتق کلروفلنل،

² 2-ChloroPhenol

³ Advanced Oxidation Process (AOP)

¹ U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

محلول استوک ppm ۱۰۰۰ ارتوکلووفنل تهیه شد. خاکستر فرار از سیکلون جمع کننده ذرات نیروگاه برق حرارتی زرنده کرمان نمونه برداری شد. کیفیت خاکستر فرار از نظر عناصر تشکیل دهنده تعیین شد. خاکستر فرار در دمای اتاق ($29 \pm 2^\circ\text{C}$)، به مدت ۵ ساعت با غلظت اسید سولفوریک برابر ۱/۸ مولار اسیدشویی شد [۲۰]. در ادامه خاکستر فرار اسیدشویی شده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، غلظت ۰/۵ میلی متر پرمنگنات پتاسیم و زمان یک ساعت توسط پرمنگنات پتاسیم، اکسید شد [۲۱]. به این ترتیب خاکستر فرار اصلاح شده به دست آمد. سپس محصول به دست آمده در نسبت های متفاوت با پودر دی اکسید تیتانیم مخلوط شد و از سوسترای مخلوط در فرایند حذف فتوکاتالیستی ارتوکلووفنل استفاده شد [۲۲]. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ نمونه خاکستر فرار خام و مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده و TiO_2 تهیه شد. به عنوان منبع نور از لامپ UV جیوه ای (۳۰ وات و شدت ۳۳۸ میلی وات بر مترمربع) و حداکثر طول موج ۳۶۰ نانومتر استفاده شد. شدت لامپ UV با استفاده از لوکس متر HAGER-EC1 اندازه گیری شد. منبع نور در ارتفاع ۲۰ سانتی متر از سطح نمونه تعبیه شد. برای جلوگیری از بازتابش نور، کل این سیستم در داخل فویل آلومینیومی پیچیده شده بود. ابتدا محلول حاوی کاتالیست ارتوکلووفنل به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار داده شد تا به تعادل برسد. سپس لامپ UV روشن شد [۲۳]. اندازه و سطح ویژه TiO_2 استفاده شده در این تحقیق ۲۰ نانومتر و ۴۰ مترمربع بر گرم بود.

۲-۱- تعیین نسبت بهینه خاکستر فرار اصلاح شده به نانو ذره TiO_2

برای تعیین نسبت بهینه خاکستر فرار اصلاح شده به TiO_2 ، مخلوط در نسبت های متفاوت (۴:۰، ۰:۴، ۳:۱، ۱:۵، ۲:۵، ۲:۲، ۲:۵، ۱:۵، ۱/۵:۱، ۱:۳، ۱:۴) تهیه شد. سپس تأثیر ۰/۳ گرم از مخلوط های به دست آمده در نسبت های متفاوت، در pH برابر ۵ برای حذف ارتوکلووفنل (با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر) بررسی شد. با مقایسه راندمان حذف ارتوکلووفنل، نسبت بهینه تعیین شد.

۲-۲- بررسی تأثیر pH در راندمان حذف

به منظور بررسی میزان تأثیر pH بر روی راندمان حذف ارتوکلووفنل، ۱۰۰ میلی لیتر محلول ارتوکلووفنل با pH های متفاوت (۲، ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) با مقدار ۳/۰ گرم کاتالیست خاکستر فرار اصلاح شده دی اکسید تیتانیم در دمای اتاق ($29 \pm 2^\circ\text{C}$)

الکترون به باند هدایت می شود. با تشکیل جفت حفره و الکترون، رادیکال های فعال تولید می شود که با آلاینده های آلی جذب شده بر روی سطح کاتالیست وارد واکنش می شود. نیمه هادی دی اکسید تیتانیم یک ماده با سازگاری زیستی، پایداری بیولوژیکی و فتوشیمیایی بالا، غیر سمی با فعالیت فتوکاتالیستی قوی و انحلال پذیری آبی خیلی کم به طور گسترده ای استفاده می شود [۱۰]. قسمت زیادی از راندمان بالا در شرایط فتوکاتالیستی به علت فرایند جذب است [۱۱]. بعضی از محققان برای بالا بردن میزان بازدهی سیستم فتوکاتالیست پیشنهاد کرده اند که از یک جاذب اولیه مانند زئولیت و یا کربن فعال به عنوان بستر فتوکاتالیست استفاده شود [۱۲]. واسیو و ویروت در سال ۲۰۱۳ در تایلند گزارش دادند افزایش در ظرفیت جذب می تواند فعالیت فتوکاتالیستی را بهبود بخشد [۱۳]. کاربرد خاکستر فرار به عنوان یک دورریز صنعتی به علت حضور مقادیر بالای ذرات کربن نسوخته به عنوان یک جانشین بالقوه برای کربن فعال مورد توجه است [۱۴ و ۱۵]. سوزاندن زغال سنگ منجر به تولید زائدات زیادی می شود که ۷۰ تا ۷۵ درصد آن، خاکستر فرار است [۱۶]. در حال حاضر فقط مقدار کمی (حدود ۲۰ تا ۳۰ درصد) از خاکستر فرار بازیافت می شود و ۷۰-۸۰ درصد باقیمانده با روش دفع در زمین حذف می شود [۱۷]. خصوصیات خاکستر فرار به چند فاکتور مانند نحوه خاکستر شدن سوخت، روش سوزاندن، ترکیب شیمیایی سوخت و غیره بستگی دارد [۱۸]. خاکستر فرار برای حذف مواد آلی مانند رنگ، سورفاکتانت، فلزات سنگین، فنل و دیگر مواد آلی از محیط آبی و جذب NO_x ، SO_x ، ترکیبات آلی و جیوه در هوا مورد استفاده قرار گرفته است [۸]. همچنین از روش جذب بر روی خاکستر فرار برای حذف ارتوکلووفنل استفاده شده است [۱۵]. ویسا و دوتا در سال ۲۰۱۳ در رومانی بیان کردند مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده دی اکسید تیتانیم به عنوان یک گزینه معتبر در حذف آلاینده ها قابل استفاده است [۱۹]. در پژوهش حاضر تأثیر افزایش راندمان حذف ارتوکلووفنل توسط مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده نیروگاه زرنده کرمان و کاتالیست TiO_2 در مقایسه با خاکستر فرار اصلاح شده به تنهایی و TiO_2/UV به تنهایی بررسی شد.

۲- مواد و روش ها

این تحقیق تجربی در تابستان تا پاییز ۱۳۹۲ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام گرفت. مطالعات در مقیاس آزمایشگاهی هم بر روی فاضلاب سنتتیک و هم بر روی نمونه واقعی به صورت ناپیوسته راهبری شد. ابتدا

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)

شیمیایی فاضلاب خام واقعی اندازه‌گیری شد. سپس راندمان حذف پساب واقعی با استفاده از مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده TiO_2 در شرایط بهینه تعیین شد.

لازم به ذکر است که در همه آزمایش‌ها دور همزن مدل ۳۰۰۱ Heidolph MR در ۴۰۰ rpm تنظیم شد. به‌منظور جدا کردن سوبسترای مخلوط، محلول با سانتریفیوژ مدل ۱۵۰-Centrifuge در ۳۵۰۰ rpm به مدت ۳۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس محلول با فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر فیلتر شد. غلظت o-CP توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل شیمادزو^۱ UV-1800 در طول موج ۲۷۴ نانومتر قرائت شد. به‌منظور اطمینان از نتایج، کلیه آزمایش‌ها به صورت سه بار تکرار انجام و داده‌ها بر اساس میانگین آنها گزارش شد. دی‌اکسید تیتانیم از شرکت دگوسا^۲ آلمان (شرکت ایرانی نانو پارس لیما) و سایر مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت مرک^۳ تهیه شد. کلیه نمونه‌برداری‌ها و آزمایش‌ها بر اساس روش‌های مندرج در کتاب روش‌های استاندارد اکتباس شد [۲۴]. تجزیه تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

تصاویر SEM مربوط به خاکستر فرار اصلاح نشده و مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده TiO_2 در شکل ۱ قسمت الف و ب نشان داده شده است.

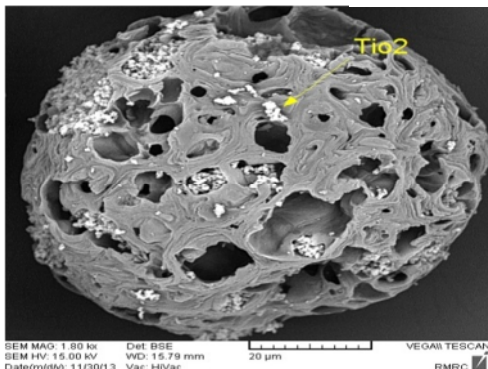
شکل ۱ نشان دهنده افزایش تخلخل در سطح خاکستر فرار اصلاح شده است. همچنین ذرات TiO_2 در داخل تخلخل خاکستر فرار بارگذاری شده است. نتایج به‌دست آمده از EDS نمونه‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

¹ Shimadzu

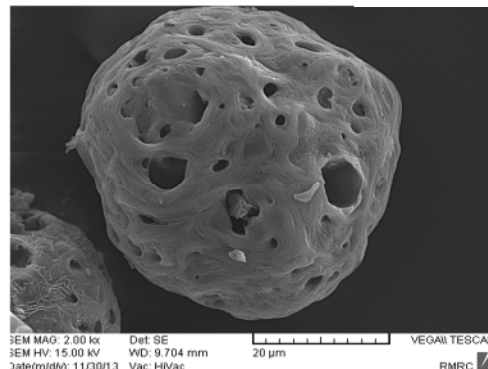
² Degusa

³ Merck

(ب)



(الف)



شکل ۱- عکس SEM نمونه خاکستر الف) خاکستر فرار اصلاح نشده ب) مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده با دی‌اکسید تیتانیم

درجه سلسیوس) تماس داده شد. pH با استفاده از سود ۰/۱ مولار و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار تنظیم شد.

۲-۳- بررسی تأثیر مقدار کاتالیست در راندمان حذف

به‌منظور بررسی میزان تأثیر مقدار کاتالیست بر روی راندمان حذف ارتوکروفلن مقادیر متفاوتی از کاتالیست (از ۰/۲ تا ۱ گرم) با ۱۰۰ میلی لیتر محلول ارتوکروفلن با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر تماس داده شد.

۲-۴- بررسی تأثیر غلظت اولیه ارتوکروفلن

به‌منظور بررسی تأثیر تغییر غلظت اولیه ارتوکروفلن بر روی راندمان حذف، غلظت‌های متفاوتی از ارتوکروفلن در محدوده ۲۰ تا ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر در pH و زمان اشعه‌دهی بهینه با کاتالیست تماس داده شد. به‌منظور تعیین سرنوشت ارتوکروفلن حذف شده از محلول آبی طی فرایند فتوکاتالیستی، با اضافه نمودن ۵ میلی‌لیتر حلال آلی متانول، آنالیت از سطح مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده و TiO_2 واجذب شده و مقدار ارتوکروفلن حلال اندازه‌گیری شد.

۲-۵- سینتیک واکنش فتوکاتالیستی ارتوکروفلن با مخلوط

خاکستر فرار TiO_2

به‌منظور تعیین سرعت و درجه واکنش اکسیداسیون نوری حذف ارتوکروفلن، سینتیک درجه اول و درجه دوم مورد بررسی قرار گرفت. شیب خط نشان‌دهنده ثابت سرعت واکنش حذف است.

۲-۶- تعیین راندمان حذف ارتوکروفلن در نمونه واقعی

فاضلاب تهیه شده از کارخانه زغال‌شویی زرنند تحت شرایط استاندارد به آزمایشگاه منتقل شد. در ابتدا کیفیت فیزیکی-

جدول ۱- درصد وزنی عناصر و ترکیبات موجود در خاکستر فرار اصلاح نشده و خاکستر فرار اصلاح شده - TiO₂

درصد وزنی/ %	کربن	سولفور	اکسیژن	CO ₂	SO ₃	آهن	اکسیژن	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	تیتانیوم
خاکستر فرار خام	۷۷/۹۴	۷/۷۳	۱۰/۹۱	۹۱/۹۷	۱۰/۹۱	۹۱/۹۷	۶/۲۲	۱/۲	۰/۶۱	-	-
خاکستر فرار اصلاح شده - TiO ₂	۴۴/۱۵	۵/۴۳	۱۸/۱۴	۷۳/۳۴	۶/۱۵	-	-	۲۰/۵۱	۲۷/۱۲	-	-

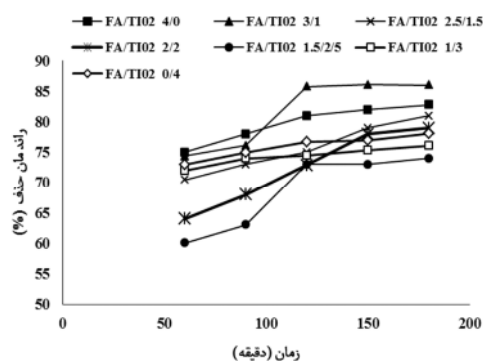
درصد وزنی کربن خاکستر فرار شد. با اکسیداسیون خاکستر فرار، کربن اکسید می‌شود. کربن اکسید شده نسبت به کربن خام دارای برهمکنش جذب بیشتری با ارتوکروفلن است. نهایتاً فرایند جذب قوی تر بر سطح کاتالیست اتفاق افتاد. این عمل به نوبه خود منجر به افزایش راندمان فرایند فتوکاتالیستی می‌شود. مکانیسم تجزیه توسط مخلوط TiO₂/FA در سه مرحله جذب آلاینده در سطح مخلوط TiO₂/FA، تجزیه نوری آلاینده موجود در سطح و واجذب محصول نهایی از سطح TiO₂ است. نتایج به دست آمده نشان داد در خاکستر فرار بارگذاری شده با TiO₂، آلاینده به طور انتخابی بر روی خاکستر فرار جذب می‌شود و منجر به آلودگی بیشتر در پیرامون TiO₂ می‌شود. سپس آلاینده جذب شده توسط فرایند دیفیوژن به کاتالیست انتقال می‌یابد و تجزیه آن اتفاق می‌افتد [۱۰]. یافته‌های به دست آمده با نتایج مطالعه ویسا و دوتا در سال ۲۰۱۳ در رومانی همخوانی دارد [۲۲]. عدم وجود ارتوکروفلن در محلول تأیید می‌کند که واکنش فتوکاتالیستی منجر به از بین رفتن ارتوکروفلن و تبدیل آن به یک گونه دوستدار محیط زیست شده است. طی این فرایند هر دو سربسترا با آلاینده بارگذاری می‌شود و فرایند جذب قبل از فرایند فتوکاتالیستی است [۲۷]. همچنین با افزایش زمان اشعه دهی، ذرات کاتالیست برانگیخته شده افزایش می‌یابد. این امر منجر به افزایش تعداد رادیکال‌های OH و حفره‌های مثبت می‌شود. در نتیجه راندمان فرایند اکسیداسیون افزایش می‌یابد [۲۳].

۲-۳- pH بهینه در حذف ارتوکروفلن توسط خاکستر فرار

اصلاح شده - TiO₂

نتایج حاصل از بررسی تأثیر pH در راندمان حذف ارتوکروفلن در شکل ۳ نشان داده شده است.

حداکثر راندمان حذف در pH برابر ۲ مشاهده شد. علت بالا بودن راندمان در شرایط اسیدی به تأثیر pH در وضعیت بار سطحی ذرات TiO₂ نسبت داده می‌شود [۶]. در شرایط اسیدی شکل ملکولی و در شرایط قلیایی شکلی یونی ارتوکروفلن غالب است [۲۸]. در شرایط اسیدی به علت حضور یون‌های H⁺، رادیکال‌های H[•] تشکیل می‌شود. همچنین با تشکیل رادیکال‌های



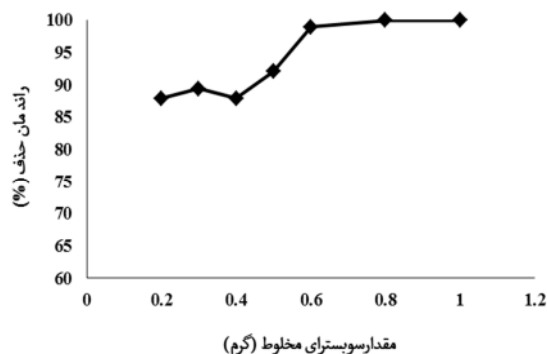
شکل ۲- تغییرات راندمان حذف فتوکاتالیستی ارتوکروفلن با استفاده از کاتالیست تهیه شده در نسبت‌های متفاوت TiO₂ - خاکستر فرار اصلاح شده در زمان‌های متفاوت (دمای اتاق، مقدار ۰/۳ گرم کاتالیست، غلظت ۵۰ mg/L ارتوکروفلن)

۳-۱- نسبت بهینه خاکستر فرار اصلاح شده به TiO₂

راندمان حذف CP-2 توسط سوبسترای مخلوط در نسبت‌های متفاوت خاکستر فرار اصلاح شده به TiO₂ در شکل ۲ ارائه شده است.

راندمان حذف ارتوکروفلن توسط خاکستر فرار اصلاح شده، به ترتیب برابر ۸۱، ۷۶/۷ و ۸۵/۸ درصد بود. راندمان حذف مخلوط کاتالیست و جاذب اصلاح شده بالاتر از کاتالیست به تنهایی و جاذب به تنهایی بود. همچنین نسبت ۳ به ۱ دارای بالاترین راندمان بود. فرایندهای فتوکاتالیستی واکنش‌های شیمیایی می‌باشند که در سطح فتوکاتالیست اتفاق می‌افتند. بنابراین افزایش مساحت سطح می‌تواند راندمان این فرایند را بهبود بخشد [۲۵]. میزان واکنش فتوکاتالیستی بستگی به سطح تماس نور با جسم دارد. هرچه میزان آنالیت بر سطح بیشتری پخش شود، میزان واکنش افزایش می‌یابد [۲۶]. بدیهی است زمانی که در مرحله اول، فرایند جذب رخ دهد چون آلاینده خیلی به کاتالیست نزدیک است فرایند فتوکاتالیستی کارآمدتر خواهد بود. این اتفاق وقتی که TiO₂ در خاکستر فرار قرار داده می‌شود، رخ می‌دهد و خاکستر فرار به عنوان جاذب عمل می‌نماید. بسته به نوع خاکستر فرار و نوع فرایند اصلاح انجام شده بر روی آن، راندمان تغییر می‌نماید [۱۹]. در تحقیق حاضر فرایند اسیدشویی منجر به افزایش

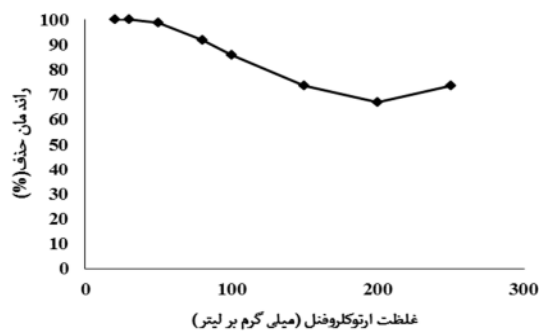
سوبسترای مخلوط و راندمان حذف دارای رابطه معنی داری می باشند ($p=0.023$).



شکل ۴- تغییرات راندمان حذف فتوکاتالیستی ارتوکروفلن در مقادیر متفاوت سوبسترای مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده - TiO_2 (غلظت 50 mg/L ، pH برابر ۲، زمان اشعه دهی ۲ ساعت)

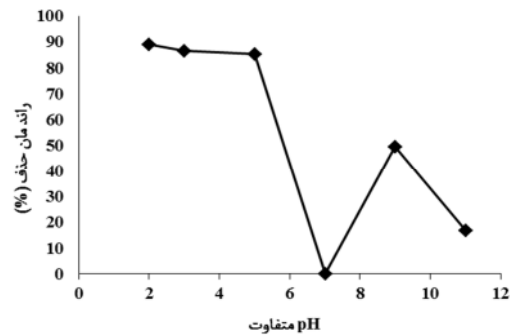
۴-۳- تأثیر تغییر غلظت اولیه ارتوکروفلن

تغییرات راندمان حذف با تغییر غلظت اولیه ارتوکروفلن در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵- تغییرات راندمان حذف با تغییر غلظت اولیه ارتوکروفلن توسط مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده - TiO_2 (مقدار کاتالیست: 0.06 g ، pH برابر ۲، زمان اشعه دهی ۲ ساعت)

در غلظت‌های پایین‌تر ارتوکروفلن، سوبسترای مخلوط توانست ۱۰۰ درصد آلاینده را از محیط آبی حذف نماید. اما در غلظت‌های بالاتر، راندمان کاهش یافت. این پدیده به این علت است که مکان‌های فعال کاتالیست با یون‌های ارتوکروفلن پوشیده می‌شود. در نتیجه تولید رادیکال هیدروکسید کاهش می‌یابد. از دلایل دیگر این امر UV-screening خود آلاینده است. عامل دیگر، تولید محصولات میانی واکنش‌پذیرتر از آلاینده اولیه است که بر سر واکنش با رادیکال‌های موجود رقابت ایجاد می‌شود [۳۱]. چون در کل محلول غلظت رادیکال‌های تولید شده ثابت است، بنابراین محلول با غلظت کم آلاینده با همان میزان رادیکال



شکل ۳- تغییرات راندمان حذف فتوکاتالیستی ارتوکروفلن در pH متفاوت توسط خاکستر فرار اصلاح شده - TiO_2 (غلظت ارتوکروفلن $50 \text{ میلی گرم در لیتر}$ ، $0.03 \text{ گرم کاتالیست}$ ، زمان اشعه دهی ۲ ساعت)

HO_2^\bullet از طریق اکسیژن محلول راندمان افزایش می‌یابد. اما تجزیه بیشتر ارتوکروفلن در محیط قلیایی نسبت به محیط خنثی به این علت است که در محیط قلیایی، آنالیت به شکل یونی موجود است که واکنش‌پذیرتر از خود ارتوکروفلن است. در نتیجه با رادیکال‌های موجود به راحتی وارد واکنش می‌شود. عامل دیگر را می‌توان بالا بودن غلظت هیدروکسید در محیط قلیایی دانست؛ هر چند افزایش بیش از حد غلظت هیدروکسید خود می‌تواند به عنوان مانعی در مقابل نفوذ نور بر سطح TiO_2 باشد. به علاوه pH بالا زمینه مساعدی را برای تشکیل یون‌های کربنات به وجود می‌آورد که رباینده مؤثر یون‌های OH^- است و می‌تواند سرعت تجزیه را کاهش دهد. نتایج به دست آمده با مطالعه همتی و همکاران در سال ۲۰۱۱ در تهران و شکوهیان و سرگلزایی در سال ۲۰۱۱ در مشهد همخوانی داشت [۲۹ و ۳۰]. تحلیل آماری نشان داد که بین pH و راندمان حذف رابطه معنی داری وجود ندارد ($p=0.062$).

۳-۳- مقدار بهینه مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده - TiO_2

نتایج حاصل از بررسی میزان تأثیر مقدار کاتالیست در راندمان حذف ارتوکروفلن در شکل ۴ نشان داده شده است.

در ابتدا افزایش مقدار سوبسترای مخلوط منجر به افزایش راندمان حذف ارتوکروفلن شد. اما در ادامه با افزایش این مقدار راندمان حذف افزایش چندانی نداشت. به همین منظور مقدار بهینه معادل 0.06 گرم انتخاب شد. علل این پدیده به افزایش کدورت محلول، کاهش میزان نفوذ پرتو UV، افزایش مسیر طی شده توسط فوتون‌های نوری و کاهش سطح کل قابل تحریک به علت چسبیدن آلاینده بر سطح کاتالیست مرتبط است [۶]. نتایج به دست آمده با مطالعه شیرزاد سبینی و همکاران و قانعیان و همکاران در سال ۱۳۸۹ در ایران همخوانی دارد [۲۳ و ۳۱]. از نظر آماری مقدار

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی پساب کارخانه زغالشویی زرنده کرمان

مقدار	الاینده	مقدار	الاینده
۲/۷(mg/L)	DO	۷/۳	pH
۱۵(mg/L)	BOD	۳۰۴۰ (µs/L)	EC
۲۹۱(mg/L)	COD	۱۳۶(mg/L)	TSS
۵۱(mg/L)	قلیائیت	۲۸۹۳(mg/L)	TDS
۲۳۶(mg/L)	کلسیم	۳۳ NTU	کدورت
۴۴(mg/L)	K	۱۴۶(mg/L)	Mg
۳۶۷(mg/L)	Cl ⁻	۳۴۱(mg/L)	Na
Trace(mg/L)	فسفات	۹۵۲(mg/L)	سولفات
Trace(mg/L)	روغن و چربی	۱/۵(mg/L)	نیترات
۰/۰۷(mg/L)	دترجنت	۰/۲۱(mg/L)	نیتريت

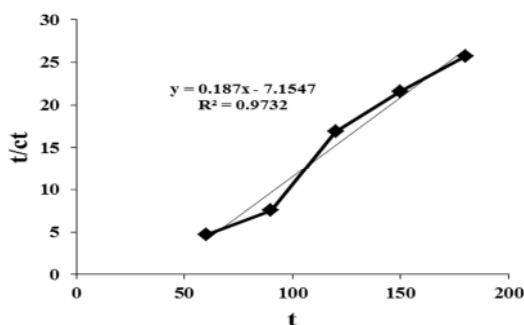
۴- نتیجه‌گیری

روش به‌کار رفته در اصلاح خاکستر فرار به‌طور مؤثری توانست منجر به افزایش ظرفیت جذب خاکستر فرار شود. به‌طوری‌که مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده و TiO_2 توانست با کمترین هزینه و راندمان بالاتر نسبت به خاکستر فرار اصلاح شده به‌تنهایی و TiO_2/UV به‌تنهایی برای تصفیه فاضلاب کارخانه زغال‌شویی جنب نیروگاه استفاده شود. همچنین بازیافت از مبدا خاکستر فرار می‌تواند از آلودگی محیط زیست جلوگیری نماید.

۵- قدردانی

این تحقیق در زمره طرح‌های مصوب مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان می‌باشد که با حمایت معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه در قالب پایان‌نامه دانشجویی به انجام رسیده است که به این وسیله از مسئولان سپاسگزاری می‌شود.

هیدروکسیل، میزان تجزیه بیشتری نسبت به محلول با غلظت بالاتر پیدا خواهد کرد [۲۹]. راندمان حذف در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر برابر ۹۸/۸ درصد بود. اندازه‌گیری غلظت ارتوکلووفنل واجذب شده از سطح سوبسترای مخلوط پس از فرایند حذف نشان داد که ارتوکلووفنل در محیط وجود ندارد. یعنی آلاینده به ترکیبات معدنی بی‌ضرر تبدیل شده است.



شکل ۶- سینتیک درجه دوم حذف ارتوکلووفنل بر روی کاتالیست مخلوط خاکستر فرار اصلاح شده - TiO_2

۳-۵- سینتیک واکنش حذف

سینتیک حذف ارتوکلووفنل در شکل ۶ نشان داده شده است. مقایسه بین ضریب تبیین (R^2) در سینتیک درجه اول و دوم نشان داد که فرایند حذف از سینتیک درجه دوم با ثابت سرعت واکنش برابر ۰/۱۸۷ پیروی می‌نماید.

۳-۶- راندمان حذف در نمونه واقعی

کیفیت فیزیکی-شیمیایی فاضلاب خام کارخانه زغال‌شویی زرنده در جدول ۲ ارائه شده است. سوبسترای مخلوط استفاده شده در مطالعه حاضر توانست در شرایط بهینه به‌دست آمده از آزمایش‌های سنتتیک حدود ۸۸/۴ درصد ارتوکلووفنل را از فاضلاب واقعی حذف نماید.

۶- مراجع

1. Khanikar, N., and Bhattacharyya, K. G. (2013). "Cu(II)-kaolinite and Cu(II)-montmorillonite as catalysts for wet oxidative degradation of 2-chlorophenol, 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol." *Chem. Eng. J.*, 233, 88-97.
2. Sun, D., and Zhang, H. (2006). "Electrochemical determination of 2-chlorophenol using an acetylene black film modified glassy carbon electrode." *Water Res.*, 40(16), 3069-3074.
3. Fattahi, N., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., and Jahromi, E. Z. (2007). "Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by gas chromatography-electron-capture detection." *Journal of Chromatography A*, 1157(1-2), 23-29.
4. Anbia, M., and Amirmahmoodi, S. (2011). "Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using functionalized SBA-15 as a nano-sorbent." *Scientia Iranica*, 18(3), 446-452.

5. Altunlu, M., and Yapar, S. (2007). "Effect of $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ and $\text{Al}^{3+}/\text{clay}$ ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 306(1-3), 88-94.
6. Tu, Y., Xiong, Y., Tian, S., Kong, L., and Descorme, C. (2014). "Catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol over sewage sludge-derived carbon-based catalysts." *J. Hazard. Mater.*, 276, 88-96.
7. Yang, B., Zhang, J., Zhang, Y., Deng, S., Yu, G., Wu, J., Zhang, H., and Liu, J. (2014). "Promoting effect of EDTA on catalytic activity of highly stable Al-Ni bimetal alloy for dechlorination of 2-chlorophenol." *Chem. Eng. J.*, 250, 222-229.
8. Sarkar, M., and Acharya, P. K. (2006). "Use of fly ash for the removal of phenol and its analogues from contaminated water." *Waste Manag.*, 26(6), 559-570.
9. Bertelli, M., and Selli, E. (2006). "Reaction paths and efficiency of photocatalysis on TiO_2 and of H_2O_2 photolysis in the degradation of 2-chlorophenol." *J Hazard. Mater.*, 138(1), 46-52.
10. Shi, Z., Yao, S., and Sui, C. (2011). "Application of fly ash supported titanium dioxide for phenol photodegradation in aqueous solution." *Catalysis Science and Technology*, 1(5), 817-822.
11. Visa, M., Andronic, L., Lucaci, D., and Duta, A. (2011). "Concurrent dyes adsorption and photo-degradation on fly ash based substrates." *Adsorption*, 17(1), 101-108.
12. Rezaei, A., Pour Taghi, G., Khovanin, A., Saraf Mamori, R., Hajizadeh, E., and Valipour, F. (2007). "Removal of toluene by photocatalytic properties of nanoparticles by TiO_2 stimulated with ultraviolet." *Medical Logistics*, 9(3), 217-223. (In Persian)
13. Wasu, L., and Virote, B. (2013). "Enhancing the photocatalytic activity of TiO_2 co-doping of graphene Fe^{3+} ions for formaldehyde removal." *J. Environ. Manage.*, 127, 142-149.
14. Kazemian, H., Ghaffari Kashani, T., and Noorian, M. S. (2005). "Synthesis and characterization of zeolite A, using fly ash of the Iran Ferrosilice Company and investigating its ion-exchange properties." *Iranian Society of Crystallography and Mineralogy*, 13(2), 329-336. (In Persian)
15. Andini, S., Cioffi, R., Colangelo, F., Montagnaro, F., and Santoro, L. (2008). "Adsorption of chlorophenol, chloroaniline and methylene blue on fuel oil fly ash." *J. Hazard. Mater.*, 157(2-3), 599-604.
16. Kuncoro, E. P., and Fahmi, M. Z. (2013). "Removal of Hg and Pb in aqueous solution using coal fly ash adsorbent." *Procedia Earth and Planetary Science*, 6, 377-382.
17. Malarvizhi, T. S., Santhi, T., and Manonmani, S. (2013). "A comparative study of modified lignite fly ash for the adsorption of nickel from aqueous solution by column and batch mode study." *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(2), 44-53.
18. Tiwari, M., Sahu, S., Bhangare, R., Ajmal, P., and Pandit, G. (2014). "Elemental characterization of coal, fly ash, and bottom ash using an energy dispersive X-ray fluorescence technique." *Appl. Radiat. Isot.*, 90, 53-57.
19. Visa, M., and Duta, A. (2013). "Methyl-orange and cadmium simultaneous removal using fly ash and photo-Fenton systems." *J. Hazard. Mater.*, 244-245, 773-779.
20. Zhang, B., Wu, D., Wang, C., He, S., Zhang, Z., and Kong, H. (2007). "Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment." *J. Environ. Sci.*, 19(5), 540-545.
21. Luo, F., Liu, Y., Li, X., Xuan, Z., and Ma, J. (2006). "Biosorption of lead ion by chemically-modified biomass of marine brown algae *Laminaria japonica*." *Chemosphere*, 64(7), 1122-1127.
22. Visa, M., and Duta, A. (2013). "TiO₂/fly ash novel substrate for simultaneous removal of heavy metals and surfactants." *Chem. Eng. J.*, 223, 860-868.
23. Shirzad Siboni, M., Samadi, M., Rahmani, A., Khataee, A., Bordbar, M., and Samarghandi, M. (2010). "Photocatalytic removal of hexavalent chromium and divalent nickel from aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide nanoparticles." *Iranian Journal of Health and Environment*, 3(3), 261-270. (In Persian)

24. APHA, AWWA, WEF. (1998). *Standard method for the examination of water and wastewater*, 20th Ed., American Public Health Association, USA.
25. Huo, P., Yan, Y., Li, S., Li, H., Huang, W., Chen, S., and Zhang, X. (2010). "H₂O₂ modified surface of TiO₂/fly-ash cenospheres and enhanced photocatalytic activity on methylene blue." *Desalination*, 263(1-3), 258-263.
26. Abdel Aal, A., Barakat, M. A., and Mohamed, R. M. (2008). "Electrophoreted Zn-TiO₂-ZnO nanocomposite coating films for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol." *Appl. Surf. Sci.*, 254(15), 4577-4583.
27. Visa, M., Carcel, R. A., Andronic, L., and Duta, A. (2009). "Advanced treatment of wastewater with methyl orange and heavy metals on TiO₂, fly ash and their mixtures." *Catalysis Today*, 144(1-2), 137-142.
28. Nadavala, S.K., Swayampakula, K., Boddu, V. M., and Abburi, K. (2009). "Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads." *J Hazard. Mater.*, 162(1), 482-489.
29. Hemmati Borji, S., Nasser, S., Nabizadeh, R., Mahvi, A. H., and Javadi, A. H. (2011). "Photocatalytic degradation of phenol in Aqueous Solutions by Fe(III)-doped TiO₂/UV Process." *Iran J. Health and Environ.*, 3(4), 369-380. (In Persian)
30. Shokohyan, M., and Sargolzaei, J. (2011). "Photocatalytic oxidation using TiO₂ to treat organic Contaminated waters." Civil Engineering Department, College of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad. (In Persian)
31. Ghaneian, M., Ehrampoush, M. H., Ghanizadeh, G., Dehvary, M., Abootoraby, M., and Jasemizad, T. (2010). "Application of solar irradiation/K₂S₂O₈ photochemical oxidation process for the removal of reactive blue 19 dye from aqueous solutions." *Iran J. Health and Environ.*, 3(2), 165-176. (In Persian)