

# بررسی تأثیر توأم امواج مایکروویو و پرسولفات در حذف پنتاکلروفنل از فاضلاب سنتتیک

علیرضا رحمانی<sup>۲</sup>

عبدالمطلب صید محمدی<sup>۳</sup>

افسانه چاوشانی<sup>۲</sup>

قربان عسگری<sup>۱</sup>

(پذیرش ۹۲/۲/۲۰)

(دریافت ۹۱/۵/۲۲)

## چکیده

پنتاکلروفنل یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی است که با وجود مشخص شدن ماهیت خطرناک آن به وفور در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این رو حذف آن در محیط‌های آبی به دلیل سمیت و اثرات نامطلوب بهداشتی آن توصیه شده است. در مطالعه حاضر، حذف پنتاکلروفنل با استفاده از یک دستگاه مایکروویو خانگی تغییر شکل یافته با و بدون استفاده از پرسولفات به عنوان اکسید کننده مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای مختلف بهره‌برداری نظیر pH محلول، غلظت پرسولفات و شدت انرژی مایکروویو مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت باقیمانده پنتاکلروفنل با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۰۰ نانومتر تعیین شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که میزان حذف این ماده آلی به عوامل محیطی از جمله pH محیط، غلظت ماده اکسید کننده و شدت انرژی مایکروویو بستگی دارد. شرایط بهینه بهره‌برداری به منظور حذف این ماده شیمیایی در pH برابر ۱۱، غلظت ۰/۰۲ مول در لیتر پرسولفات و شدت انرژی ۶۰۰ وات حاصل شد. همچنین نتایج تجزیه مستقیم پنتاکلروفنل با امواج مایکروویو بدون افزودن پرسولفات پس از طی زمان ۳۰ دقیقه، ۲ درصد بود. نتایج به دست آمده از این مطالعه نشان داد که حذف پنتاکلروفنل به وسیله مایکروویو/پرسولفات و امواج مایکروویو از واکنش‌های درجه اول تبعیت نموده و میزان ثابت تجزیه به ترتیب ۰/۰۹۳ و ۰/۰۰۰۶۶ بر دقیقه بود.

واژه‌های کلیدی: پنتاکلروفنل، مایکروویو، پرسولفات، رادیکال

## Removal of Pentachlorophenol Using Microwave Assisted Persulfate from Synthetic Wastewater

Gh. Asgari<sup>1</sup>  
A. Seid-Mohammadi<sup>3</sup>

A. Chavoshani<sup>2</sup>  
A. Rahmani<sup>4</sup>

(Received Aug. 12, 2012 Accepted May 10, 2013)

### Abstract

Pentachlorophenol (PCP) is an important class of environmental pollutants which is excessively used in industry in spite of strong evidence about its hazards. Therefore, the removal of PCP from aqua solution is recommended due to its toxicity and health risks. In the present study, the removal of PCP using a modified domestic microwave (MW) oven alone and in combination with persulfate (MW/PS) was investigated. The effects of operational parameters such as pH of solution, the power of microwave radiations and the amount of persulfate concentration were studied. A spectrophotometer was used for determining of the concentration of pentachlorophenol. The experimental results showed that the removal of PCP was influenced by many factors, such as the pH value, the amount of persulfate and microwave power. The optimum conditions for the best removal rate were obtained at pH=11, a persulfate concentration of 0.02mol/L and microwave irradiation power of about 600W for MW/PS system at constant PCP concentration. Also, the direct degradation results showed that the removal of PCP was 2% in MW system without PS after 30 min of MW irradiation. The removal of PCP by MW/PS and MW alone were follow first order rate decay kinetics and the rate constants were 0.093 and 0.00066 min<sup>-1</sup>, respectively.

**Keywords:** Pentachlorophenol, Microwave, Persulfate, Radical.

- 1- Assist. Prof. of Environmental Health Eng., Research Center for Health Sciences, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan
- 2- M.Sc. Student of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan
- 3- Assist. Prof. of Environmental Health Eng., Research Center of Social Determinants of Health, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan (Corresponding Author) (+98 811) 8380090 sidmohammadi@umsha.ac.ir
- 4- Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan

- ۱- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان
- ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان
- ۳- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان (نویسنده مسئول) (۰۸۱۱) ۸۳۸۰۰۹۰ sidmohammadi@umsha.ac.ir
- ۴- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

وجود ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه بیولوژیکی موجود در صنایع شیمیایی و پتروشیمی به یکی از چالش‌های مهم زیست محیطی تبدیل شده است. حضور چنین ترکیباتی در محیط و ورود آن به منابع آبی سبب تغییر کیفیت شیمیایی و فیزیکی آب شده و امکان استفاده از آن را غیر ممکن ساخته است [۱]. از میان طیف گسترده مواد آلی، پنتاکلروفنل که در دسته آلاینده‌های دارای اولویت قرار دارد به مقدار زیاد در ساخت حشره‌کش و علف‌کش‌ها، ماده نگهدارنده چوب و تقویت پل‌های چوبی و حصارها، تولید عوامل ضد میکروبی محیط و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲].

پنتاکلروفنل یکی از مشتقات خانواده فنل است که به علت دارا بودن تعداد کلر بیشتر بر روی حلقه بنزنی، بیشتر از سایر مشتقات فنل مورد توجه قرار گرفته است. از مهم‌ترین خصوصیات این ماده آلی، جذب از طریق لوله گوارش و ایجاد آسیب به کبد، کلیه، خون، دستگاه تنفسی، سیستم اعصاب مرکزی، سیستم ایمنی، دستگاه گوارش، پوست و چشم است [۳]. فرایند جذب با کربن فعال، فرایندهای اکسیداسیون متداول مانند سوزاندن معمولی و کوره‌های زباله سوز و اکسیداسیون پیشرفته نظیر پراکسید هیدروژن/اکسیدتیتانیوم، پراکسید هیدروژن/ماوراءبنفش، ازن/پراکسید هیدروژن و غیره در کنار روشهای بیولوژیکی از جمله فرایندهای متعارف در زمینه حذف این ماده در فاضلاب قبل از ورود به محیط زیست است [۴-۱۸]. حذف آلاینده‌ها در فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا بوده که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کند [۶].

در این میان استفاده از امواج مایکروویو که اغلب به منظور سنتز مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد نیز می‌تواند به عنوان یکی از روشهای اکسیداسیون پیشرفته به منظور تجزیه مواد آلی مورد توجه قرار گیرد. فرکانس امواج مایکروویو بین ۳۰۰ مگاهرتز تا ۳۰۰ گیگاهرتز و طول موج آن بین ۱ میلی‌متر تا ۱ متر است [۷]. غالب مایکروویوهای خانگی و صنعتی دارای فرکانسی در حدود ۲/۴۵ گیگاهرتز هستند [۱]. استفاده از امواج مایکروویو به دلیل برخی خصوصیات آن کاربرد گسترده‌ای در صنعت، پزشکی، شیمی، داروسازی و غیره پیدا نموده است. اثرات امواج مایکروویو در واکنش‌های شیمیایی ترکیبی از اثرات گرمایی<sup>۱</sup> نظیر گرمای بیش از حد و نقاط داغ و اثرات غیر گرمایی<sup>۲</sup> نظیر افزایش جنبش مولکولی در میدان الکترومغناطیسی است [۹]. بر اساس مطالعات انجام گرفته در این خصوص، امواج مایکروویو به تنهایی در حذف

ترکیبات آلی بی‌تأثیر و در برخی موارد تأثیر بسیار کمی داشته‌اند [۱۰]. همین امر سبب شده است تا محققان از امواج مایکروویو همراه با سایر اکسیدان‌ها استفاده کنند [۱۱ و ۱۲]. پراکسید هیدروژن یکی از پرکاربردترین و متداول‌ترین مواد اکسیدان در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است که نتایج نشان از اثر بخشی آن در فرایند تولید رادیکال هیدروکسیل به عنوان مهم‌ترین عامل تجزیه ترکیبات آلی دارد [۱۳]. نتایج مطالعه انجام گرفته توسط موحدیان و همکاران در این زمینه بیانگر تأثیرگذاری پراکسید هیدروژن توأم با امواج مایکروویو در حذف ۴-کلروفنل در فاضلاب سنتتیک می‌باشد، اما به دلیل طولانی بودن زمان واکنش لزوم استفاده از اکسیدان‌های بهتر و قوی‌تر الزامی به نظر می‌رسد [۵]. انواع دیگری از مواد اکسید کننده نظیر پراستیک اسید، پرسولفات، پرمنگنات، پریدوات و غیره نیز در فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته مورد استفاده قرار گرفته است [۱۴]. پرسولفات یک آنیون غیرانتخابی، محلول و در دمای اتاق نسبتاً پایدار بوده و قوی‌ترین اکسیدان خانواده پراکسیژن است. پتانسیل اکسیداسیون-احیای آن ۲/۱ V می‌باشد و در مقایسه با یون پراکسید هیدروژن (۱/۸ V) و پرمنگنات (۱/۷ V) قویتر محسوب می‌شود، ولی به مقدار ناچیزی از ازن (۲/۲۷ V) ضعیف‌تر است. رادیکال سولفات تولید شده از آن نیز یکی از قویترین اکسیدکنندهای محیط‌های آبی با پتانسیل اکسیداسیون و احیاء ۷/۶ می‌باشد که مشابه رادیکال هیدروکسیل (۲/۷ V) است [۱۵]. در بین اکسیدکنندهای قوی، پرسولفات و رادیکال سولفات ناشی از آن دارای ویژگی‌های خاص و منحصر بفردی از جمله بالا بودن سرعت سنتتیک، پایداری بیشتر در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل و وابستگی کمتر به مواد آلی طبیعی هستند که خود سبب تأثیر بیشتر آن بر روی مواد آلی می‌شود [۱۵ و ۱۶]. در سالیان اخیر از کاربرد توأم امواج مایکروویو و پرسولفات به منظور حذف برخی آلاینده‌ها در محیط استفاده شده است. در مطالعه انجام شده توسط شینگ و همکاران از فرایند مایکروویو-پرسولفات به منظور حذف رنگ اسید اورنج ۷، در پژوهش انجام شده توسط لی و همکاران از فرایند مذکور در حذف پرفلوروکربن و در پژوهشی دیگر که توسط ژبو و همکاران انجام شده است از تأثیر توأم امواج مایکروویو و پرسولفات در حضور کاتالیزور نقره جهت حذف دی‌متیل فتالات استفاده شده است که همگی بیانگر بازدهی مطلوب این فرایند در حذف آلاینده‌های مورد نظر بوده است [۱۲، ۱۳ و ۱۴].

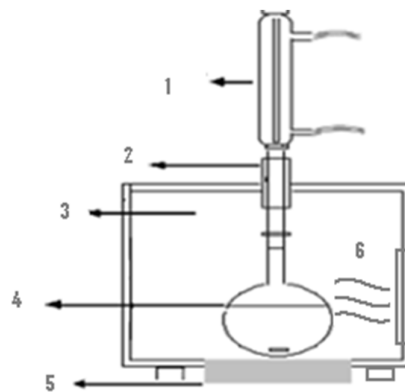
لذا در این مطالعه با عنایت به ویژگی‌های خاص پرسولفات، کارایی فرایند توأم پرسولفات/مایکروویو و تأثیر پارامترهای مختلف بهره‌برداری نظیر pH محیط، غلظتهای مختلف پرسولفات، شدت انرژی مایکروویو، زمان واکنش، تأثیر ماده آلی ثانویه

<sup>1</sup>Thermal Effects<sup>2</sup>Non Thermal Effects

مداخله‌گر (ترت بوتیل الکل) و میزان حذف COD در حذف پنتاکلروفنل مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روشها

این پژوهش یک مطالعه تجربی- کاربردی است که در بهار سال ۱۳۹۱ در آزمایشگاه تحقیقات آب و فاضلاب دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. به منظور انجام این پژوهش از یک آون میکروویو خانگی ساخت شرکت سامسونگ، مدل M2330 DN که تغییراتی در آن داده شده است استفاده گردید (شکل ۱).



شکل ۱- طرح شماتیک میکروویو خانگی اصلاح شده

(۱- مبرد، ۲- لوله آلومینیوم، ۳- محفظه میکروویو، ۴- راکتور، ۵- همزن، ۶- منبع امواج میکروویو)

کلیه مراحل انجام آزمایش‌ها در یک ظرف شیشه‌ای درب سمباده‌ای به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر که در داخل محفظه میکروویو تعبیه شده بود، انجام گرفت. به منظور جلوگیری از تبخیر محلول به علت بالا رفتن دمای آن پس از تابش امواج میکروویو، محفظه اصلی راکتور به یک دستگاه تقطیر برگشتی مجهز گردید. به منظور دستیابی به اهداف این پژوهش در غلظت ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر ماده آلی و غلظت ۰/۰۱ مول در لیتر ماده اکسید کارایی فرایند در حذف پنتاکلروفنل در مقادیر مختلف pH و در شدت امواج ۶۰۰ وات تعیین گردید. با مشخص شدن مقدار pH بهینه، تأثیر سایر پارامترهای بهره‌برداری از جمله غلظت بهینه ماده اکسید کننده، شدت امواج میکروویو و غیره مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه حجم مشخصی از ماده آلی از محلول استوک (۱۰۰۰ میلی‌گرم پنتاکلروفنل در لیتر) با استفاده از پیپت حبابدار به حجم معین آب مقطر اضافه شد. محلول آماده برای تنظیم pH و افزودن ماده اکسیدان به راکتور درب سمباده‌ای منتقل شد و پس از افزودن مواد مورد نظر و اختلاط کافی در آون میکروویو قرار گرفت. در ادامه و پس از نصب مبرد بر روی آن و اتصال دستگاه مبرد به شیر آب آن

را تحت تأثیر امواج میکروویو قرار داده و در فاصله زمانی معین، نمونه‌برداری از قسمت بالای راکتور با استفاده از پیپت حبابدار به مقدار ۱۰ میلی‌لیتر انجام شد.

### ۲-۱- تأثیر pH

به منظور تعیین تأثیر pH در ناحیه اسیدی، خنثی و بازی به ترتیب محدوده‌های ۷، ۳ و ۱۱ انتخاب گردید [۵، ۶، ۱۲]. برای انجام این مرحله از انجام آزمایش‌ها در غلظت ثابت پنتاکلروفنل (۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، شدت انرژی ۶۰۰ وات و غلظت ۰/۰۱ مول در لیتر پرسولفات، راکتور راه‌اندازی و در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری انجام شد و تأثیر تغییرات pH در حذف ماده آلی مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم یک مولار برای تنظیم pH و از پرسولفات سدیم به عنوان ماده اکسید کننده استفاده شد.

### ۲-۲- اثرات غلظت پرسولفات

در این مرحله، تأثیر غلظت‌های مختلف پرسولفات (از ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ مول بر لیتر) برای تعیین غلظت بهینه پرسولفات در pH بهینه حاصل از مرحله قبل، شدت انرژی ۶۰۰ وات و غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر ماده آلی مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲-۳- تأثیر مقادیر مختلف شدت انرژی در سیستم میکروویو

پس از تعیین مقادیر بهینه pH و ماده اکسید کننده در یک مقدار ثابت از ماده آلی و در مقادیر متفاوت انرژی در سیستم میکروویو (۱۸۰، ۴۵۰، ۶۰۰ وات) میزان حذف این ماده به منظور مشخص نمودن تأثیر قدرت شدت امواج میکروویو اندازه‌گیری شد.

### ۲-۴- تأثیر امواج میکروویو و پرسولفات به تنهایی

در این مرحله از انجام آزمایش‌ها نقش امواج میکروویو و پرسولفات به تنهایی به صورت مجزا در تجزیه پنتاکلروفنل در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH بهینه و انرژی ۶۰۰ وات به منظور تأثیر ماده اکسید کننده، مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲-۵- تأثیر ماده مداخله کننده

برای تعیین تأثیر ماده آلی مداخله کننده در حذف پنتاکلروفنل از ترت بوتانل در غلظت ۰/۰۴ مول در لیتر در شرایط بهینه بهره‌برداری استفاده شد.

به منظور اندازه‌گیری غلظت پنتاکلروفنل در نمونه‌های برداشت شده در زمان‌های مختلف از روش فتومتری مستقیم با استفاده از دستگاه DR 5000 ساخت شرکت هیچ کشور آمریکا استفاده شد. در

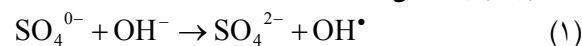
این روش پنتاکلروفنل با ۴-آمینو آنتی پیرین در  $pH=7/9 \pm 0/1$  در حضور فری سیانور پتاسیم با تشکیل یک کمپلکس رنگی واکنش می‌دهد. این رنگ در محلول حفظ شده و جذب در ناحیه ۵۰۰ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود [۱۹]. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک کشور آلمان و با درصد خلوص ۹۹/۹ درصد تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت تجزیه و تحلیل نتایج با استفاده از نرم‌افزار SPSS 16 و آزمون آماری واریانس با سطح معنی دار ۰/۰۵ انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تأثیر pH محیط در کارایی سیستم

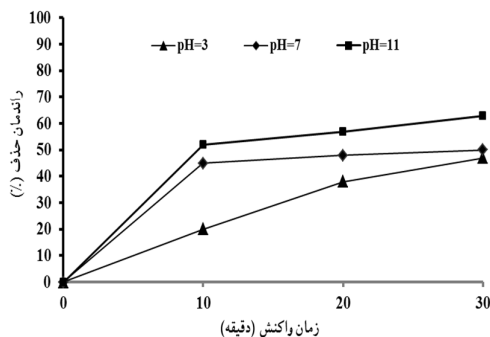
سرعت واکنش‌های شیمیایی به pH محیط بستگی داشته و pH محلول به صورت مستقیم و غیر مستقیم بر اکسیداسیون مواد شیمیایی تأثیر گذار است. در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، تغییرات pH از طریق تولید رادیکال‌های متنوع بر میزان اکسیداسیون مواد آلی تأثیرگذار می‌باشند [۴ و ۲۰]. در سیستم تافیقی مایکروویو/پرسولفات نیز همانند سایر فرایندهای اکسیداسیون فوتوشیمیایی، رادیکال‌های متنوعی بسته به شرایط بهره‌برداری تولید می‌گردد، از این رو تغییرات pH می‌تواند از طریق تولید رادیکال‌های مختلف بر راندمان حذف تأثیر گذار باشد [۱۲ و ۲۱]. تأثیر تغییرات pH محیط (۷-۱۱) در حذف پنتاکلروفنل با استفاده از امواج مایکروویو در شدت انرژی ۶۰۰ وات و غلظت پرسولفات ۰/۰۱ مول بر لیتر در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۲ پس از گذشت زمان ۳۰ دقیقه از انجام واکنش به ترتیب ۴۷، ۵۰ و ۶۳ درصد این ماده آلی در pH برابر ۳، ۷ و ۱۱ حذف شده است. این در حالی است که در زمان ۵ دقیقه از انجام واکنش در pH کمترین میزان حذف پنتاکلروفنل به میزان ۲۰ درصد حاصل شده است.

مهم‌ترین علت تأثیر تغییرات pH محیط بر تجزیه ترکیبات آلی را در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نوع و میزان رادیکال‌های تولیدی در این فرایند دانسته‌اند [۵ و ۱۲]. در حین استفاده از پرسولفات به‌عنوان ماده اکسیدان، علاوه بر تولید رادیکال پرسولفات که به دلیل بالا بودن پتانسیل اکسیداسیون و احیاء نقش مهمی در تجزیه ترکیبات آلی دارد، این رادیکال طبق رابطه ۱ می‌تواند بر مولکول‌های آب و یون هیدروکسیل تأثیر گذاشته و آن را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل نماید که خود نقش قابل توجهی در تجزیه ترکیبات آلی دارد [۲۱].



بر این اساس، افزایش تولید رادیکال سولفات در pH قلیایی در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در حین استفاده از پرسولفات توأم

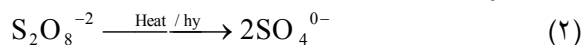
با امواج مایکروویو به اثبات رسیده است [۱۲ و ۱۳]. عامل دیگری که می‌تواند به تجزیه بیشتر ماده آلی در محیط قلیایی در فرایند مایکروویو تأثیرگذار باشد احتمال جذب بیشتر امواج مایکروویو به دلیل حضور ترکیبات آنیونی در محیط‌های قلیایی است که به سهم خود رادیکال‌های بیشتری تولید خواهد نمود. نتایج مطالعات مشابه نیز اثربخشی مایکروویو را در pH قلیایی با اکسیدان‌های مختلف نشان داده است [۵، ۱۲، ۲۱-۲۳].

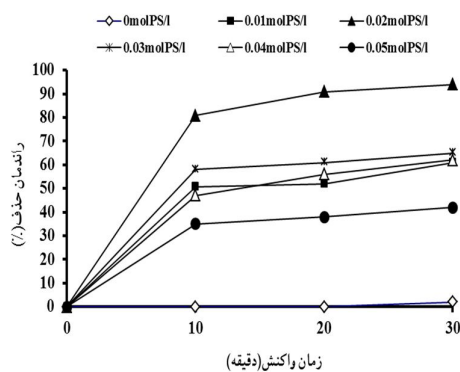


شکل ۲- تأثیر pH محیط در حذف پنتاکلروفنل در سیستم مایکروویو/پرسولفات در حضور ۰/۰۱ مول در لیتر پرسولفات (غلظت ماده آلی ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و انرژی ۶۰۰ وات)

#### ۳-۲- تأثیر مقادیر مختلف پرسولفات

در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، نوع و غلظت ماده اکسیدکننده یکی از فاکتورهای مؤثر در حذف ترکیبات آلی است [۵ و ۲۲]. آنیون پرسولفات ( $S_2O_8^{2-}$ ) یکی از عامل‌های اکسیداسیون دو الکترونی است که طبق روابط ۲ تا ۴ با تولید رادیکال سولفات با قدرت اکسیداسیون و احیاء بالا، قابلیت رقابت با ازن و رادیکال هیدروکسیل را دارد [۱۲]. در اولین مرحله از مراحل تجزیه مواد آلی، رادیکال پرسولفات  $SO_4^{0-}$  تحت تأثیر امواج مایکروویو تولید می‌شود. انرژی اکتیواسیون مورد نیاز برای تولید رادیکال پرسولفات از دو طریق اثرات گرمایی و غیر گرمایی که عمدتاً ناشی از جذب انرژی گرمایی توسط دو اتم اکسیژن باند شده O-O است، تأمین می‌شود [۱۲-۱۴]. رادیکال پرسولفات تولید شده یکی از تأثیرگذارترین عوامل اکسیدکننده است که توانایی تجزیه ترکیبات آلی به دی‌اکسید کربن، آب و اسیدهای معدنی را داراست. این رادیکال نه تنها توانایی حمله به ترکیبات آلی به صورت مستقیم و تجزیه آنها را دارد بلکه قادر است به صورت غیر مستقیم با آب و یون‌های هیدروکسیل وارد واکنش شده و رادیکال هیدروکسیل تولید نماید که خود عامل مهمی در تجزیه مواد آلی به شمار می‌رود [۱۲، ۱۳ و ۲۱].

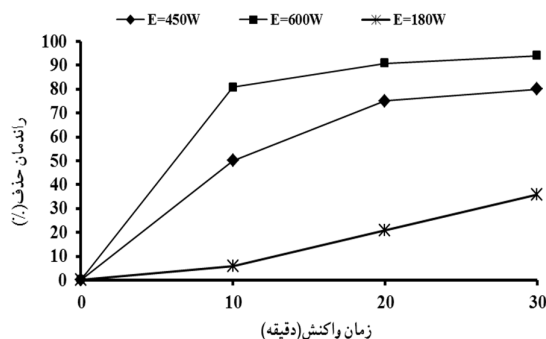




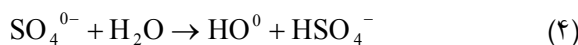
شکل ۳- تأثیر مقادیر مختلف پرسولفات در حذف پنتاکلروفل در سیستم مایکروویو/پرسولفات (غلظت ماده آلی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH=۱۱ و انرژی ۶۰۰ وات)

### ۳-۳- اثر مقادیر مختلف انرژی مایکروویو

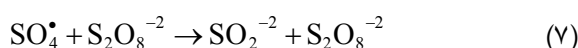
نتایج تأثیر مقادیر متفاوت انرژی مایکروویو در مقادیر (۱۸۰، ۴۵۰ و ۶۰۰ وات) بر تجزیه پنتاکلروفل در سیستم مایکروویو/پرسولفات در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج این مرحله از انجام آزمایش‌ها بیانگر آنست که با افزایش مقدار انرژی مایکروویو میزان تجزیه ماده آلی افزایش یافته است. به طوری که در زمان ۳۰ دقیقه، میزان حذف پنتاکلروفل برای سه انرژی مختلف ۱۸۰، ۴۵۰، ۶۰۰ وات به ترتیب ۴/۳۵، ۸۰، ۹۴ درصد بوده است. اثرات گرمایی و غیرگرمایی (پولاریزاسیون دو قطبی و افزایش جنبش مولکول‌ها) هر دو در فرایندهای مایکروویو به تجزیه آلاینده، افزایش راندمان و کاهش زمان واکنش کمک می‌کند [۷، ۹، ۲۸]. لذا با بالا رفتن شدت انرژی، میزان جذب امواج مایکروویو و به تبع آن میزان تولید رادیکال سولفات که نقش مستقیم در تجزیه ماده آلی دارد افزایش می‌یابد. نتایج تحقیقات مشابه نیز تأثیر شدت انرژی امواج مایکروویو را در حذف ترکیبات آلی تأیید نموده است [۲، ۵، ۲۹].



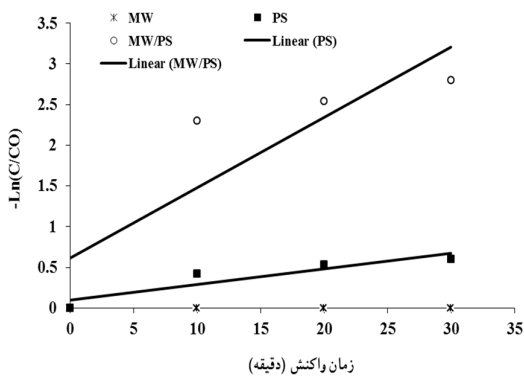
شکل ۴- تأثیر مقادیر متفاوت انرژی مایکروویو در حذف پنتاکلروفل در سیستم مایکروویو/پرسولفات (غلظت ماده آلی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH=۱۱ و غلظت ۰/۰۲ مول بر لیتر پرسولفات)



۶۵ درصد و ۹۴ درصد ماده آلی در حضور مقادیر ۰/۰۱ و ۰/۰۲ مول بر لیتر ماده اکسیدکننده پرسولفات حذف شد. در حالی که بدون اضافه نمودن ماده اکسیدکننده (امواج مایکروویو به تنهایی) میزان تجزیه ماده آلی تنها ۲ درصد بود. چنانکه بیان شد مهم‌ترین عامل تأثیرگذار در فرایند تولید رادیکال پرسولفات، غلظت ماده اکسید کننده است، بنحوی که با افزایش غلظت ماده اکسیدکننده تولید رادیکال پرسولفات نیز افزایش یافته، در نتیجه سرعت انجام واکنش و میزان تجزیه پنتاکلروفل افزایش می‌یابد. این در حالی است که انرژی فوتون امواج مایکروویو به تنهایی ۰/۰۰۱۶ الکترون ولت می‌باشد و این انرژی به قدری نیست که بتواند پیوندهای شیمیایی را بشکند. این انرژی از انرژی حرکت برونی کمتر بوده بنابراین طبیعی است که امواج مایکروویو به تنهایی قادر به انجام واکنش‌های شیمیایی نباشند [۲۳-۲۶]. در این شرایط افزایش غلظت عامل اکسید کننده 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. به گونه‌ای که با افزایش غلظت ماده اکسید کننده به بیش از ۰/۰۵ مول در لیتر، کارایی حذف پنتاکلروفل پس از ۳۰ دقیقه به حدود ۴۰ درصد رسید (شکل ۳). با افزایش غلظت ماده اکسید کننده به بیش از حد بهینه، رادیکال پرسولفات از طرفی به عنوان رادیکال اسکاونجر عمل نموده و به عاملی برای تبدیل رادیکال سولفات به پرسولفات تبدیل شده (رابطه ۶) و از سوی دیگر رادیکال سولفات با پرسولفات واکنش داده و آنیون سولفات تولید می‌کند (رابطه ۷) که در هر دو حال سبب از بین رفتن رادیکال پرسولفات شده و کارایی حذف را کاهش می‌دهد [۱۲، ۱۳، ۲۵ و ۲۷].



نتایج این مرحله از انجام آزمایش‌ها با نتایج ارائه شده توسط شاینگ و همکاران که از فرایند توأم مایکروویو پرسولفات در حذف رنگ استفاده نموده‌اند و لی و همکاران که از فرایند مذکور برای حذف ماده آلی استفاده نموده‌اند، مطابقت دارد [۱۲ و ۱۳].



شکل ۵- مقایسه سرعت واکنش تجزیه غلظت نسبی پنتاکلروفنل با استفاده از فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته در شرایط بهینه بهره‌برداری

### ۳-۵- تعیین نقش ماده آلی اسکاونجر

چنانچه بیان شد، یون‌های پرسولفات بر اثر فرایندهای شیمیایی و حرارتی فعال شده و محصولاتی واسطه‌ای نظیر رادیکال پرسولفات تولید می‌کند که یک عامل بالقوه اکسیدان است. حضور رادیکال پرسولفات در محلولهای آبی می‌تواند منجر به سلسه واکنش‌هایی شود که در نهایت منجر به تولید یون هیدروکسیل می‌شود. هر دو رادیکال تولید شده در این فرایند توانایی تجزیه ترکیبات آلی را دارا می‌باشند [۱۲ و ۱۸]. میزان اثر بخشی و قدرت هر یک از رادیکال‌های مورد اشاره اولین بار توسط آنیسیستاکس و همکاران با افزودن متانل و ترت بوتیل الکل به فرایند مایکروویو-پرسولفات مشخص گردید [۳۱]. بر این اساس این ماده آلی نقش رادیکال اسکاونجر را داشته و قادر است به نحو مطلوب رادیکال هیدروکسیل را تجزیه کند در حالی که رادیکال پرسولفات در برابر این ماده آلی مقاومت نموده و در محلول باقی می‌ماند. از این رو در این مطالعه از ترت بوتیل الکل به‌عنوان رادیکال اسکاونجر در شرایط بهینه بهره‌برداری استفاده نموده و نقش آن مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده، پس از گذشت ۳۰ دقیقه از انجام واکنش، کارایی حذف ماده آلی (پنتاکلروفنل) از ۹۴ به ۸۲ درصد کاهش یافته است. لذا در فرایند مایکروویو/ پرسولفات که به‌منظور حذف پنتاکلروفنل مورد استفاده قرار گرفته است مهم‌ترین عامل تأثیرگذار در تجزیه ماده آلی رادیکال پرسولفات بوده و رادیکال هیدروکسیل نقش کمتری در حذف ماده آلی داشته است. همچنین نتایج تحلیل آماری نیز نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین میزان حذف پنتاکلروفنل در فرایند مایکروویو/پرسولفات با و بدون افزودن ترت بوتیل الکل مشاهده نشد ( $Pvalue > 0.05$ ).

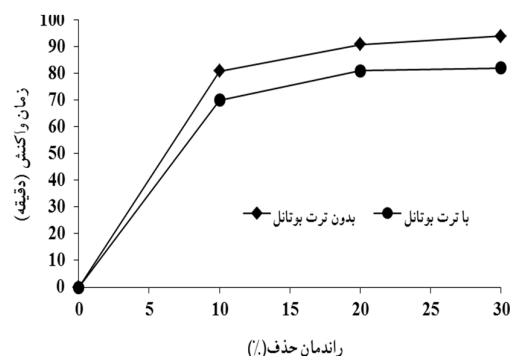
۳-۴- درجه واکنش و مقایسه تأثیر فناوری اکسیداسیون پیشرفته نتایج تأثیر امواج مایکروویو و پرسولفات به صورت مجزا و مقایسه تأثیر هر یک از این دو عامل با تأثیر توأم آنها در شرایط بهینه بهره‌برداری در حذف پنتاکلروفنل در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج این مرحله از آزمایش‌ها که به‌منظور تعیین درجه واکنش انجام شده است، نشان دهنده آن است که سرعت کاهش غلظت پنتاکلروفنل تابع زمان واکنش بوده و مطابق رابطه ۸، از واکنش درجه ۱ پیروی می‌کند

$$\ln(C_t / C_0) = -kt \quad (8)$$

که در این رابطه

$C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت پنتاکلروفنل در زمان واکنش  $t$  و صفر بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $k$  ثابت سرعت واکنش درجه اول بر حسب یک بر دقیقه و  $t$  زمان تابش بر حسب دقیقه است. ثابت سرعت واکنش در سیستم مایکروویو/پرسولفات، پرسولفات به تنهایی و مایکروویو به تنهایی به ترتیب  $0.093$ ،  $0.15$  و  $0.066$  بر دقیقه بود. لذا استفاده از سیستم مایکروویو/پرسولفات  $6/2$  برابر بیش از پرسولفات و  $141$  برابر بیش از مایکروویو به تنهایی در حذف پنتاکلروفنل مؤثر بوده است. یانگ و همکاران ضمن مطالعات خود بر کم بودن کارایی پرسولفات بدون فعال‌سازی در دمای اتاق در حذف ترکیبات آلی و پایین بودن سرعت واکنش تأکید نموده‌اند [۲].

مطالعه انجام شده توسط موحدیان و همکاران نیز عدم تأثیرگذاری مایکروویو در حذف ماده آلی را تأیید می‌کند، به‌طوری که در زمان  $180$  دقیقه راندمان حذف ماده آلی با استفاده از امواج مایکروویو به تنهایی ۷ درصد بوده است [۵]. همچنین بررسی میزان تأثیر فرایند مایکروویو/پرسولفات در کاهش COD (اکسیژن مورد نیاز شیمیایی) حاکی از آن است که فرایند مذکور در شرایط بهینه از لحاظ شدت انرژی، pH و ماده اکسیدکننده، میزان COD ورودی را از  $344$  میلی‌گرم در لیتر به  $20$  میلی‌گرم در لیتر در خروجی کاهش داده است که این میزان، معادل  $94$  درصد حذف COD می‌باشد. نتایج مطالعات مشابه توسط ژنگ و همکاران بر نقش پرسولفات در حذف COD بیش از آب اکسیژنه و پراکسی منوسولفات تأکید نموده است [۳۰]. بررسی آماری نتایج حذف پنتاکلروفنل با استفاده از سیستم تلفیقی مایکروویو/پرسولفات، امواج مایکروویو و پرسولفات به تنهایی نشان دهنده معنی‌دار بودن تأثیر نوع فرایند مورد استفاده و میزان حذف این ماده آلی بوده است ( $Pvalue < 0.002$ ).



شکل ۶ - مقایسه تاثیر ترت بوتیل الکل در حذف پنتاکلروفنل در سیستم مایکروویو/ پرسولفات در شرایط بهینه بهره‌برداری

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش به صورت زیر است:

- ۱- اکسیداسیون پنتاکلروفنل با فرایند تلفیقی مایکروویو/پرسولفات تاثیر چشم‌گیری در حذف ماده آلی در مقایسه با پرسولفات و مایکروویو به تنهایی داشته است.
- ۲- سرعت تجزیه پنتاکلروفنل به عوامل متعددی نظیر pH محیط، غلظت پرسولفات، زمان تماس و شدت انرژی امواج مایکروویو

#### ۶- مراجع

1. Navarro, A. E., Cuizano, N. A., Lazo, J. C., Sun-Kou, M. R., and Llanos, B. P. (2009). "Comparative study of the removal of phenolic compounds by biological and non-biological adsorbents." *J. Hazard. Mater.*, 164 (2-3), 1439-1446.
2. Jou, C. J., and Wu, C. R. (2008). "Granular activated carbon coupled with microwave energy for treating pentachlorophenol-containing wastewater." *J. Environ prog.*, 27(1), 111-116.
3. Jorens, P. G., and Schepens, P. J. C. (1993). "Human pentachlorophenol poisoning." *J. Hum. and Exp. Toxicol.*, 12(6), 479-495.
4. Malakootian, M., and Asadi, M. (2011). "Efficiency of fenton oxidation process in of phenol in aqueous solutions." *J. of Water and Wastewater.*, 79, 46-52. (In Persian).
5. Movahedian, H., Seid Mohammadi, A. M., and Assadi, A. (2009). "Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-Chlorophenol in aqueous solution." *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.*, 6(3), 153-160.
6. Seid Mohammadi, A. M., and Movahedian, H. (2011). "p-Chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology." *J. of Water and Wastewater*, 80, 43-49. (In Persian)
7. Zhang, Z., Shan, Y., Wang, J., Ling, H., Zang, S., Gao, W., Zhao, Z., and Zhang, H. (2007). "Investigation on the rapid degradation of congo red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradiation." *J. Hazard. Mater.*, 147(1-2), 325-333.

بستگی دارد.

۳- بیشترین راندمان حذف ماده آلی در pH برابر ۱۱، غلظت ۰/۰۲ مول در لیتر پرسولفات و شدت انرژی ۶۰۰ وات حاصل شد.

۴- سرعت تجزیه ماده آلی در فرایند از واکنش‌های درجه اول تبعیت کرده و ثابت تجزیه در فرایند مایکروویو/پرسولفات، پرسولفات و مایکروویو به ترتیب ۰/۰۹۳، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۰۶۶ بر دقیقه بود.

۵- در فرایند مذکور، رادیکال پرسولفات نقش مهم‌تری در تجزیه پنتاکلروفنل نسبت به رادیکال هیدروکسیل دارد.

۶- با عنایت به نتایج حاصل، فرایند توأم مایکروویو/پرسولفات به عنوان یک روش مناسب به منظور حذف پنتاکلروفنل در فاضلاب صنایع توصیه می‌گردد.

#### ۵- قدردانی

به این وسیله از همکاری و مساعدت معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان در تامین بودجه انجام پژوهش قدردانی به عمل می‌آید.

8. Jones, D., Lelyveld, T., Mavrofidis, S., Kingman, S., and Miles, N. (2002). "Microwave heating applications in environmental engineering--a review." *J. Resour Conserv Recy.*, 34(2), 75-90.
9. Robinson, J., Kingman, S., Irvine, D., Licence, P., Smith, A., Dimitrakis, G., Obermayer, D., and Kappe, C. O. (2010). "Understanding microwave heating effects in single mode type cavities- theory and experiment." *J. Phys Chem.*, 12(18), 4750-4758.
10. Lin, L., Yuan, S., Chen, J., Xu, Z., and Lu, X. (2009). "Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation." *J. Hazard. Mater.*, 161 (2- 3), 1063-1066.
11. Zhang, L., Guo, X., Yan, F., Su, M., and Li, Y. (2007). "Study of the degradation behavior of dimethoate under microwave irradiation." *J. Hazar. Mater.*, 149(3), 675-679.
12. Shiyang, Y., Ping, W., Xin, Y., Guang, W., Wenyi, Z., and Liang, S.H. (2009). "A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater microwave-activated persulfate oxidation." *J. Environment. Sci.*, 21(9), 1175-1180.
13. Lee, Y.C., Lo, C.L., Chiueh, P.T., and Chang, D.G. (2009). "Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate." *J. Water Res.*, 43, 2811-2816.
14. Xu, Q., Ju, Y., and Ge, H. (2013). "Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by persulfate catalyzed by Ag<sup>+</sup> combined with microwave irradiation." *J. Advanced Materi Res*, 610, 1209-1212.
15. Yin, G., Liao, P. H., and Lo, K. V. (2007). "An ozone/hydrogen peroxide/microwave- enhanced advanced oxidation process for sewage sludge treatment." *J. Environ.Sci. Health, Part A.*, 42(8), 1177-1181.
16. Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W., Shao, X., and Niu, R. (2010). "Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide." *J. Hazard. Mater.*, 179(1), 552-558.
17. Block, P. A., Brown, R. A., and Robinson, D. (2004). "Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation." *Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compound*, U.S. Department of Energy 1000 Independence Ave., SW | Washington, DC 20585 202-586-7550 | f/202-586-1540.
18. Xu, X.R., Li, S.H., Hao, Q., Liu, J. L., Yu, Y. Y., and Li, H.B. (2012). "Activation of persulfate and its environmental application." *J. Environ Bio.*, 1(1), 60-81.
19. APHA, AWWA, WEF. (2005) . *Standard methods for the examination of water and waste water, 20<sup>th</sup>Ed.*, Washington, DC, USA.
20. Maleki, A., Khadem Erfan, M.B., Seid Mohammadi, A., and Ebrahimi, R. (2007). "Application of commercial powdered activated carbon for adsorption of carbolic acid in aqueous solution." *Pak. J. Biol. Sci.*, 10 (14), 2348-2352.
21. Ai, Z., Yang, P., and Lu, X. (2005). "Degradation of 4-chlorophenol by an assisted microwave photocatalysis method." *J. Hazard. Mater.*, 124(1), 147-152.
22. Sidmohammadi, A., Asgari, G., Ebrahimi, A., Sharifi, Z., and Movahedian H. (2011). "4- Chlorophenol oxidation combined with the application of advanced oxidation technology and the modified microwave in chemical and petrochemical wastewater industry." *J. of Health System Research.*, 6(3), 390-396. (In Persian)



23. Lin, Y. T., Liang, C., and Chen, J. H. (2011). "Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol." *J. Chemosphere.*, 82(8), 1168-1172.
24. Ocampo, A. M. (2009). "Persulfate activation by organic compounds." Ph. D. Thesis, Washington State University.
25. Berlin, A. A. (1986). "Kinetics of radical-chain decomposition of persulfate in aqueous solutions of organic compounds." *J. Kinet. Catal.(Engl. Transl.)*, 27(1), 34-39.
26. Stuerge, D., Gonon, K., and Lallemand, M. (1993). "Microwave heating as a new way to induce selectivity between competitive reactions application to isomeric ratio control in sulfonation of naphthalene." *J. Tetrahedron.*, 49(28), 6229- 6234.
27. Mingos, D. M. P., and Baghurst, D. R. (1991). "Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry." *J. Chem. Soc. Rev.*, 20(1), 1-47.
28. Baghurst, D. R., and Mingos, D. M. P. (1992). "Superheating effects associated with microwave dielectric heating." *J. Chem Soc, Chem Commun.*, 10(9), 674-677.
29. Kappe, C. O. (2004). "Controlled microwave heating in modern organic synthesis." *J. Chemie Angewandte International Edition*, 43 (46), 6250-6284.
30. Zhang, W., Yang, S., Niu, R., Shao, X., Shan, L., Yang, X., and Wang, P. (2010). "Microwave- assisted COD removal from landfill leachate by hydrogen peroxide, peroxymonosulfate and persulfate." (iCBBE), *International Conference.Chengdu*, IEEE, China, 1-4.
31. Anipsitakis, G. P., and Dionysiou, D. D. (2003). "Degradation of chlorinated aromatics with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt." *J. Environmental Science and Technology*, 37 (20), 4790-4797.