

اکسایش ۴- کلروفنل از فاضلاب صنایع شیمیایی با استفاده از فناوری التراسونیک / فنتون در محیط آبی

عبدالمطلب صید محمدی^۱

حسین موحدیان عطار^۲

(دریافت ۸۸/۱۲/۲۰ پذیرش ۸۹/۹/۱۱)

چکیده

حضور ترکیبات فنلی در محیط زیست به دلیل خصوصیات خاص از جمله سمیت و تجزیه‌ناپذیری مشکلات فراوان بهداشتی را ایجاد نموده است. لذا با عنایت به لزوم تأمین بهداشت عمومی و حفظ محیط زیست، توجه به فناوری‌های کارآمد در این زمینه الزامی است. در میان روشهای مختلف تصفیه، استفاده از فناوری‌های مرتبط با فرایندهای اکسایش پیشرفته از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. استفاده از امواج فراصوت به عنوان یکی از روشهای فناوری اکسیداسیون پیشرفته منجر به تجزیه مواد آلی مختلف در فرایند کائوبتاسیون در عملیات تصفیه آب و فاضلاب می‌گردد. در پژوهش حاضر تجزیه سونوشیمیایی ۴-کلروفنل با استفاده توأم از فرایند فنتون / التراسوند با استفاده از یک دستگاه مولد امواج فراصوت در فرکانس ۴۵ کیلو هرتز در فاضلابهای سنتتیک مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. اثر فاکتورهای pH، غلظت اولیه ۴-کلروفنل، غلظتهای مختلف پراکسید هیدروژن و آهن و مقدار انرژی مورد نیاز سیستم مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود که تجزیه ۴- کلروفنل به عوامل متعددی نظیر pH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت اولیه ماده آلی و غلظت آهن بستگی دارد. شرایط بهینه برای کاهش ۴- کلروفنل در pH برابر ۳، غلظت H₂O₂ برابر ۰/۰۵ مولار و غلظت آهن (II) ۰/۰۲۵ میلی مولار بود. در این شرایط و در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در مدت زمان ۴۰ دقیقه ۹۹/۵ درصد ماده آلی حذف شد. تجزیه این ماده به غلظت اولیه آن بستگی داشته و در غلظتهای بالاتر باید زمان انجام واکنش افزایش یابد.

واژه‌های کلیدی: اکسایش، التراسونیک، فنتون، ۴-کلروفنل

p-Chlorophenol Oxidation in Industrial Effluent by Ultrasonic/Fenton Technology

Abdolmoteleb Seid Mohammadi¹

Hossein Movahedian Attar²

(Received March 10, 2010 Accepted Dec. 2, 2010)

Abstract

Phenolic compounds have become a cause for of worldwide concern due to their persistence, toxicity and health risks. Hence, removal of these pollutants from aqueous effluents is an important practical problem. Ultrasonic technology may be used for water and wastewater treatment as an advanced oxidation process. Application of this technology, leads to the decomposition of many organic compounds during cavitation process. The degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution under sonolysis at 45 kHz coupled with fFenton process was investigated. The oxidation rate was influenced by many factors, such as the pH value, the amount of hydrogen peroxide, catalyst (FeSO₄) and initial p-chlorophenol concentration. The experimental results showed that the decomposition of p-chlorophenol was affected by the various reaction conditions. The optimum conditions obtained for the best degradation rate were pH=3, H₂O₂ concentration of 0.05 mol/L and 0.025 mmol/L for catalyst, respectively. Also it was observed that the degradation of p-chlorophenol depended on its initial concentration

Keywords: Oxidation, Ultrasound, Fenton, P-Chlorophenol.

1. Assist. prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan (Corresponding Author) (+98 811) 8380090 sidmohammadi@umsha.ac.ir
2. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan

۱- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان (نویسنده مسئول) ۸۳۸۰۰۹۰ (۰۸۱۱) sidmohammadi@umsha.ac.ir
۲- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان

پیشرفته، مهم‌ترین روشهای تصفیه ترکیبات آلی از جمله کلروفنل‌ها به‌شمار می‌روند [۷]. فناوری‌های مختلف اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته همواره برای تجزیه و حذف آلاینده‌های مختلف محیط‌زیستی به‌خصوص ترکیبات آلی مورد توجه قرار گرفته‌اند.

امواج التراسونیک یکی از انواع روشهای اکسیداسیون پیشرفته به‌منظور تجزیه مواد آلی شیمیایی است که از سال ۱۹۷۵ میلادی با کاربرد امواج فراصوت به‌دلیل راه‌اندازی آسان، بهره‌برداری راحت، عدم تولید محصولات جانبی، عدم نیاز به افزودن مواد شیمیایی و پایین‌تر بودن هزینه راه‌اندازی نسبت به سایر گزینه‌های تصفیه به‌تنهایی یا تلفیق با سایر روشها از جمله فنتون مورد استفاده قرار گرفته است [۸، ۹، ۱۰].

امواج فراصوت براساس تولید حبابهای کوچک از طریق پدیده کاویتاسیون که در خلال بخش کم فشار صوت به‌وجود می‌آید منجر به تخریب مواد آلی می‌شود. دما و فشار بسیار زیاد که در مدت زمان ۲ میکروثانیه و فاصله ۲۰۰ میکرومتر در خلال فروپاشی و فروریختن حبابها ایجاد می‌شود، سبب پیرولیز مواد آلی و تولید رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر نظیر HO_2^\bullet ، OH^\bullet و H^\bullet می‌گردد که در نهایت در واکنش‌های زنجیره‌ای شرکت کرده و سبب تجزیه مواد آلی می‌گردند [۱۱، ۱۲]. یکی دیگر از انواع فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی که در تصفیه زائدات مورد استفاده قرار می‌گیرد، فرایند فنتون است که در سالهای اخیر به‌دلیل تولید و مصرف آلاینده‌های سمی و دیر تجزیه‌پذیر کاربرد بیشتری پیدا نموده است. طی فرایند فنتون در حضور آهن (II)، پراکسید هیدروژن تحت تأثیر قرار گرفته و رادیکال‌های OH^\bullet و OH^- تولید می‌شود [۱۲].

در مطالعه حاضر استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته به روش التراسونیک/فنتون^۱ و تأثیر پارامترهای مختلف بر کارایی فرایند مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روشها

۲-۱- روش انجام تحقیق

این پژوهش، یک مطالعه تجربی آزمایشگاهی بود که به‌صورت طرح نمونه^۲ در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. به‌این‌منظور یک واحد پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی در گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اصفهان طراحی و به‌مدت ۹ ماه راه‌اندازی گردید. راکتور مورد نظر یک دستگاه التراسونیک دیجیتال مدل CD-4820 ساخت کشور چین مجهز به یک تانک از جنس فولاد استیل ضد زنگ به حجم مفید ۲/۵ لیتر و

در حال حاضر صنایع علت اصلی آلودگی قسمت وسیعی از منابع مختلف آبی در کره زمین به‌شمار می‌آیند. در این میان ترکیبات فنلی که به‌مقدار بسیار زیاد در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد به‌عنوان یک آلاینده مهم محیط‌زیستی همواره مورد توجه محققان قرار گرفته است [۲۱]. ۴- کلروفنل با فرمول شیمیایی $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$ یکی از انواع کلروفنل‌هایی است که در آن کلر جایگزین هیدروژن شماره ۴ در حلقه بنزنی فنل شده است و به نامهای کلرو-۴- هیدروکسی بنزن، پاراکلروفنل و کلروفنل نیز در بازار موجود است. این ماده آلی در حالت عادی جامد و رنگی مشابه خاک دارد. نقطه ذوب ۴۳/۲، نقطه جوش ۲۱۸/۵ درجه سلسیوس و وزن مخصوص ۱/۲۶۵ از دیگر مشخصات آن است. وزن مولکولی این ماده شیمیایی ۱۲۸/۵۶ گرم بر مول بوده، در آب حل می‌شود و در حالت معمول نسبتاً اسیدی است. در درجه‌بندی سازمان بین‌المللی آتش‌نشانی از نظر بهداشت، قابلیت اشتعال و واکنش‌پذیری در مراتب ۳، ۱ و ۰ قرار دارد [۳]. ۴- کلروفنل در مقیاس وسیع در پالایشگاهها و صنایع پتروشیمی، صنایع تولید حشره‌کش و علف‌کشها، صنایع تولیدکننده عوامل ضد میکروبی محیط، تولید ترکیباتی نظیر ۲- بنزیل ۴- کلروفنل و حفاظت از چوب کاربرد دارد [۳ و ۴]. این ماده از طریق پوست، تنفس و گوارش وارد بدن شده و به‌عنوان یک ماده شیمیایی سمی و خورنده سبب تحریک و سوزش چشم، پوست، گلو، بینی، افزایش سرفه، خس‌خس سینه و مشکلات تنفسی می‌شود. تماس طولانی مدت با این ماده سبب سردرد، خستگی، بی‌قراری، اثر بر کبد و کلیه، ضعف عضلانی، تهوع و در نهایت اغما و مرگ می‌شود [۳ و ۴].

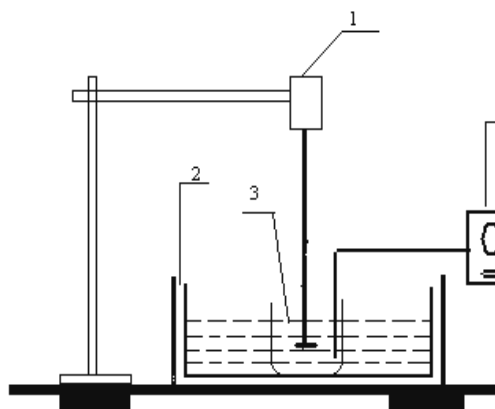
کلروفنل‌ها نه تنها بر اساس تقسیم‌بندی انجام شده توسط کمیته کنترل آلودگی آب اروپا جایگاه ۳۸ تا ۴۳ را در بین آلاینده‌های سمی دارای اولویت به خود اختصاص داده‌اند بلکه استانداردهای محیط‌زیستی سخت‌گیرانه‌ای نیز به‌دلیل افزایش آگاهی انسان از بهداشت و شناخت خطرات اکولوژیکی مرتبط با این گروه از آلاینده‌ها محیطی تدوین شده است [۵]. یکی از ویژگی‌های مهمی که کلروفنل‌ها را به‌عنوان یکی از ترکیبات سمی علاوه بر حضور فنل در ساختار آن معرفی کرده است دارا بودن کلر در ساختار آن است زیرا ترکیبات کلردار بیش از سایر ترکیبات در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم بوده و کارایی تجزیه این ماده آلی را به‌روش بیولوژیکی محدود نموده است [۶]. بنابراین تصفیه فاضلاب خروجی واحدهای مختلف صنایع تولیدکننده این مواد آلی ضروری است.

سوزاندن، رهاسازی در هوا، جذب سطحی، اکسایش‌تر، اکسایش الکتروشیمیایی، اکسایش بیولوژیکی و اکسایش شیمیایی

¹ US/Fenton

² Pilot Plant

فرکانس ۴۲ کیلوهرتز بود. در داخل حمام راکتور تجهیزات اختلاط، اندازه‌گیری pH و دماسنج تعبیه شده بود (شکل ۱).



شکل ۱- اجزای راکتور مورد استفاده
۱- همزن، ۲- مولد التراسوند، ۳- ظرف واکنش، ۴- pH متر

برای شروع کار و در سیستم التراسونیک/فنتون در غلظت ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر ۴- کلروفنل و در pH خنثی مقدار تجزیه ماده آلی در حین استفاده از غلظتهای مختلف پراکسید هیدروژن معین گردید. با مشخص شدن نسبت بهینه پراکسید هیدروژن به ۴- کلروفنل اثر سایر متغیرها از جمله تغییرات pH محیط، غلظت اولیه و غلظت بهینه آهن در التراسونیک/فنتون مطالعه گردید. برای انجام آزمایش‌ها حجم مشخصی از ماده آلی از محلول استوک (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر کلروفنل) به کمک پمپ حبابدار به حجم معین آب مقطر اضافه شد. محلول آماده به حجم ۰/۵ لیتر به ظرف واکنش هدایت شد و توسط یک دستگاه همزن، شرایط همگن برای محلول ۴- کلروفنل و سایر مواد افزودنی نظیر هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک یک نرمال به منظور کنترل pH، پراکسید هیدروژن و آهن فراهم شد. ظرف واکنش در نهایت در حمام التراسوند و در معرض امواج فراصوت قرار داده شد و همزمان عملیات نمونه‌برداری در فواصل زمانی مشخص (۵-۱۰ دقیقه) با استفاده از پمپ استریل انجام گرفت. به منظور اندازه‌گیری میزان برق مصرفی از یک کنتور ۱۵ آمپر استفاده شد.

۲-۲- اثرات غلظت پراکسید هیدروژن

غلظتهای مختلف پراکسید هیدروژن (۱/۰ تا ۰/۱ مول) برای تعیین نسبت مولی بهینه پراکسید هیدروژن در غلظت ثابت ۰/۰۲۵ میلی مولار از آهن (II) استفاده شد. به منظور سنجش اثر غلظتهای اولیه پراکسید هیدروژن از غلظت ثابت ۴- کلروفنل

(۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در محدوده pH اسیدی (pH=۳) استفاده شد.

۲-۳- تأثیر غلظت آهن

در نسبت مولی بهینه پراکسید هیدروژن به ماده آلی که در مرحله اول حاصل شد، غلظتهای مختلف آهن (۰/۰۵ و ۰/۰۲۵ و ۰/۰۱ و ۰/۰۱۰ و ۰/۰۱) میلی مول در لیتر) در pH اسیدی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۴- تأثیر pH

برای تعیین اثر pH در ناحیه اسیدی، خنثی و بازی به ترتیب محدوده‌های ۳، ۷ و ۱۰ انتخاب گردید. برای مقایسه تغییرات pH در سرعت و عملکرد واکنش‌های انجام گرفته در این مطالعه از یک غلظت ثابت ۴- کلروفنل (۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و نسبت مولی بهینه H_2O_2 به ۴- کلروفنل و آهن به ۴- کلروفنل به دست آمده از مراحل قبل استفاده گردید. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم یک مولار استفاده شد.

۲-۵- تأثیر غلظت اولیه ۴- کلروفنل

برای تعیین تأثیر غلظت اولیه ۴- کلروفنل در سیستم US/Fenton غلظتهای مختلف ۴- کلروفنل به ترتیب برابر با ۴۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰، ۵۰ و ۲۵ میلی‌گرم در لیتر مورد مطالعه قرار گرفت. برای بررسی این بخش از پژوهش، از بهترین ناحیه اثر pH به دست آمده از مرحله قبل و نسبت مولی بهینه پراکسید هیدروژن و آهن در غلظتهای اولیه ۴- کلروفنل استفاده گردید.

۲-۶- نقش امواج فراصوت به تنهایی

در این مرحله از انجام مطالعات نقش امواج فراصوت به تنهایی در تجزیه ۴- کلروفنل در یک غلظت خاص و pH بهینه به منظور تأثیر ماده اکسید کننده (پراکسید هیدروژن)، مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۷- تعیین مقدار انرژی

در خاتمه کیلو وات ساعت انرژی مصرفی به ازای تجزیه یک کیلو گرم ماده آلی در شرایط بهینه با استفاده از کنتور ۱۵ آمپر مشخص گردید.

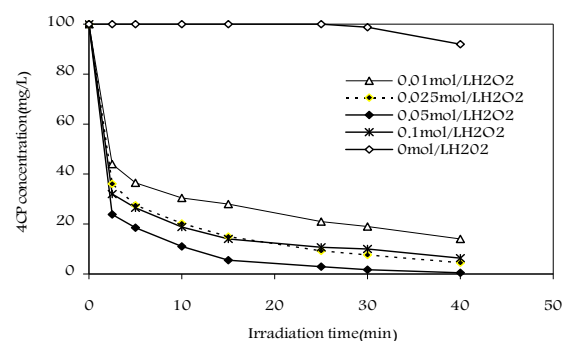
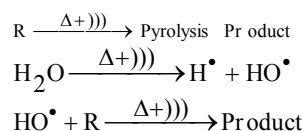
برای انجام آزمایش‌ها از روش فتومتر مستقیم (5530.D) با کاربرد اسپکتروفتومتر برای اندازه‌گیری غلظت باقیمانده ۴- کلروفنل استفاده گردید. اصول کار به این ترتیب است که ترکیب ۴- کلروفنل با ۴- آمینو آنتی پیرین در $pH=7/9 \pm 0/1$ در حضور فری سیانور پتاسیم با تشکیل رنگ واکنش می‌دهد. این رنگ در

محلول حفظ می‌شود و جذب در ناحیه ۵۰۰ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود [۱۳].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر غلظت‌های اولیه پر اکسید هیدروژن در کارایی سیستم التراسونیک/فنتون

نتایج تأثیر غلظت‌های اولیه پر اکسید هیدروژن در حذف ۴-کلروفل در غلظت ثابت آهن در شکل ۲ ارائه شده است. دو مکانیسم عمده مسئول تخریب آلاینده‌ها در خلال سونولیز وجود دارد که عبارت‌اند از: واکنش پیرولیز در حباب‌های کائیتاسیون و واکنش‌های رادیکالی توسط رادیکال‌های هیدروکسیل و هیدروژن شکل گرفته از طریق سونولیز آب. این دو مکانیسم به‌طور کلی به‌صورت ذیل قابل ارائه است [۱۴ و ۱۵].



شکل ۲- تغییرات غلظت ۴-کلروفل در غلظت‌های متفاوت H₂O₂ و در زمان‌های تابش متفاوت در غلظت آهن ۰/۰۲۵ mM در محیط اسیدی (pH=۳)

بنابراین امواج فراصوت با تولید رادیکال هیدروکسیل و واکنش رادیکال‌های تولید شده با ترکیبات هدف موجبات تجزیه آنها را فراهم می‌آورد. در این پژوهش و در حین عدم اضافه نمودن ماده اکسید کننده، کارایی سیستم در تجزیه ماده آلی پایین بود به‌گونه‌ای که در زمان ۴۰ دقیقه تنها ۱۰ درصد از ماده آلی تجزیه شد.

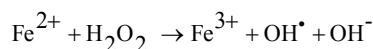
نتایج مطالعات حاکی از آن است که در صورت اضافه نمودن ماده‌ای که قابلیت تولید رادیکال هیدروکسیل داشته باشد می‌توان به افزایش کارایی سیستم امیدوار بود [۱۵]. نتایج این بخش از مطالعه که با سیستم توأم التراسوند/ فنتون انجام شد حاکی از آن بود که بالاترین مقادیر حذف ۴-کلروفل در مقدار ماده اکسیدکننده ۰/۰۵ مولار اتفاق افتاد. به‌گونه‌ای که در مدت زمان

۲/۵ دقیقه نزدیک به ۷۶ درصد و در زمان ۴۰ دقیقه بالغ بر ۹۹ درصد ماده آلی تجزیه شد. اما با افزایش غلظت ماده اکسیدکننده به ۰/۱ مولار حذف ماده آلی کاهش یافت و در زمان ۴۰ دقیقه به ۹۳/۷ درصد رسید. مولکول‌های آب تحت تأثیر امواج التراسونیک تولید رادیکال هیدروکسیل می‌کنند که با افزودن توأم ماده اکسید کننده و آهن غلظت رادیکال هیدروکسیل افزایش یافته و راندمان حذف ماده آلی افزایش می‌یابد [۱۶]. در این شرایط افزایش غلظت عامل اکسیدکننده تا حد معینی سرعت واکنش را افزایش می‌دهد و هنگامی که از حدی افزایش یافت اثر معکوس در حذف ماده آلی دارد. علت آن است که H₂O₂ در غلظت بالا به‌عنوان مصرف کننده رادیکال آزاد عمل می‌کند و غلظت رادیکال آزاد را کاهش می‌دهد [۱۵]. نتایج سایر مطالعات نیز حاکی از کارایی مناسب فرایند توأم التراسونیک و فنتون در حذف ماده آلی است [۱۵، ۱۶ و ۱۷].

۳-۲- تأثیر غلظت آهن در کارایی سیستم التراسونیک/فنتون

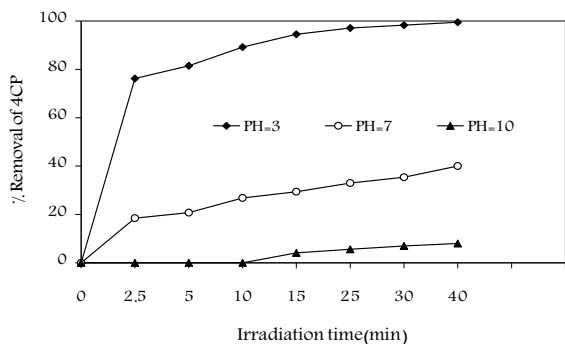
نتایج مربوط به تأثیر غلظت آهن در سیستم مورد استفاده که در شکل ۳ نشان داده شده است بیانگر تأثیر غلظت آهن در سرعت انجام واکنش است. به‌گونه‌ای که در زمان ۴۰ دقیقه درصد حذف ماده آلی در غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱ میلی‌مولار به ترتیب ۸۶/۷، ۹۹/۵، ۹۵/۵ و ۹۱/۱ درصد بود و حداکثر تجزیه ماده آلی در غلظت ۰/۰۲۵ میلی‌مولار آهن حاصل شد. همچنین با افزایش غلظت اولیه آهن راندمان حذف ماده آلی کاهش یافت.

نقش عمده آهن در اثر واکنش با پراکسید هیدروژن تولید رادیکال‌های هیدروکسیلی است که سبب تجزیه مواد آلی می‌شود. بنابراین در غلظت کم آهن امکان تولید رادیکال هیدروکسیل و تجزیه مواد آلی کمتر فراهم می‌گردد. نتایج سایر مطالعات نیز حکایت از تأثیرگذاری غلظت آهن در انجام واکنش دارد [۱۶ و ۱۷]. در حضور آهن و پراکسید هیدروژن بر اساس معادله زیر رادیکال هیدروکسیل تشکیل می‌گردد که نقش مهمی در تجزیه مواد آلی دارد.



یون فریک تولید شده در این واکنش می‌تواند با رادیکال هیدروکسیل وارد واکنش شده و آن را به آب و اکسیژن تجزیه نماید [۱۵]. بنابراین انجام واکنش در شرایط بهینه مستلزم تزریق مقدار مشخص آهن است. از طرفی در صورت افزایش غلظت آهن سرعت واکنش در ابتدا افزایش یافته و همین امر منجر به تولید غلظت بالای رادیکال هیدروکسیل می‌شود که نقش رادیکال

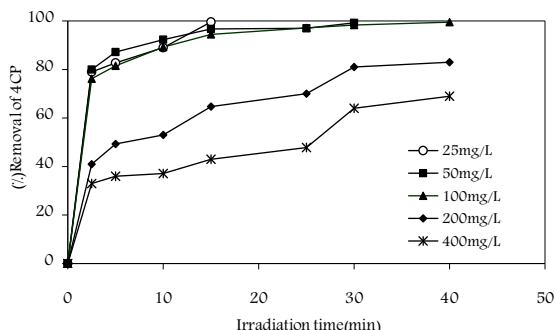
کلوئیدی درمی آید، این در حالی است که در محیط قلیایی و حتی در pH بیش از ۵ رسوب می‌کند. بالا بودن pH باعث تشکیل هیدرات آهن و تولید گونه‌های فریک می‌شود که خود باعث تجزیه سریع H_2O_2 به اکسیژن و آب شده و در نتیجه رادیکال هیدروکسیل ایجاد نمی‌گردد. اما در بخش اسیدی بخش محلول یون فرو بیشتر است، ضمن آنکه در این حالت قدرت اکسیدکنندگی رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد [۱۲].



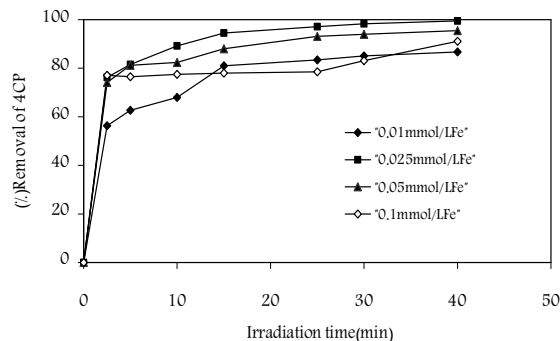
شکل ۴- راندمان حذف ۴-کلروفنل در غلظت بهینه H_2O_2 و آهن در pHهای متفاوت و زمان‌های تابش متفاوت ($Co=100\text{mg/L}$, $Fe=0.025\text{mM}$, $H_2O_2=0.05\text{M}$)

۳-۴- تأثیر غلظتهای اولیه ۴-کلروفنل (4-CP) در کارایی سیستم التراسونیک/فنتون

نتایج تأثیر غلظتهای اولیه ۴-کلروفنل در دامنه ۲۵ تا ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر در نسبت مولی پراکسید هیدروژن بر ۴-کلروفنل بهینه برابر ۶۵، غلظت بهینه آهن (0.025mM) و در pH بهینه ($pH=3$) در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج بیانگر آن است که با افزایش غلظت ماده آلی، میزان حذف آن کاهش می‌یابد به گونه‌ای که در غلظت ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بعد از مدت زمان ۱۵ دقیقه، ۹۹/۶ و ۹۹/۲ درصد ماده آلی حذف شد. با افزایش غلظت اولیه ماده آلی به ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر



شکل ۵- تجزیه غلظتهای مختلف ۴-کلروفنل در غلظت بهینه H_2O_2 و آهن در pH بهینه و زمان‌های تابش متفاوت ($pH=3$, $Fe=0.025\text{mM}$, $H_2O_2=0.08\text{M}$)



شکل ۳- تغییرات غلظت ۴-کلروفنل در غلظتهای متفاوت آهن و در زمان‌های تابش متفاوت در غلظت بهینه ماده اکسیدکننده و در محیط اسیدی ($pH=3$)

اسکاونجر^۱ را داشته و همین امر سبب کاهش تجزیه ماده آلی می‌شود. این نتایج توسط سایر مطالعات تأیید شده است [۱۵، ۱۶ و ۱۷].

همچنین در پژوهشی با استفاده از سیستم التراسونیک/فنتون تأثیر غلظت آهن عامل مؤثری در حذف ۴-کلروفنل نشان داده شده است و غلظت بهینه، ۱ میلی‌مولار معرفی شده است که با افزایش غلظت آهن راندمان حذف ماده آلی کاهش یافته است [۵].

۳-۳- تأثیر pH در کارایی سیستم التراسونیک/فنتون

سرعت واکنش‌های شیمیایی به pH محیط وابسته بوده و pH به صورت مستقیم و غیر مستقیم بر اکسیداسیون مواد تأثیرگذار است. نتایج مطالعات اخیر نشان داده است که در واکنش‌های اکسیداسیون شیمیایی ترکیبات به‌ویژه در هنگام استفاده از فرایند التراسونیک، pH بر راندمان اکسیداسیون تأثیر می‌گذارد [۱۸]. هنگامی که محلولی تحت تأثیر امواج فرا صوت در حین استفاده از سیستم التراسوند قرار می‌گیرد، بخار آب موجود در حبابهای ناشی از کاویتاسیون می‌تواند به اشکال H^{\bullet} یا OH^{\bullet} در آید که ناشی از pH محیط است [۱].

نتایج ارائه شده در شکل ۴ بیانگر آن است که در pH اسیدی نسبت به شرایط قلیایی و خنثی میزان حذف ماده آلی بسیار بیشتر است، به‌گونه‌ای که در زمان ۴۰ دقیقه پس از انجام واکنش و در شرایط بهینه از نظر غلظت آهن و پراکسید هیدروژن میزان حذف در محیط اسیدی، خنثی و قلیایی به ترتیب برابر با ۹۹/۵، ۴۰ و ۸ درصد بود. این نتایج بیانگر آن است که pH محیط واکنش تأثیر بسیار زیادی در سرعت واکنش و تجزیه ماده آلی دارد. دلیل عمده را می‌توان چنین بیان کرد که آهن دو ظرفیتی در pH کمتر از ۳ محلول بوده و در pH بین ۳ تا ۵ به صورت $Fe_2O_3 \cdot H_2O$

¹ Scavenger

در زمان ۴۰ دقیقه به ترتیب ۸۳، ۹۹/۵ و ۶۹ درصد از ماده آلی تجزیه شد. نتایج سایر مطالعات نیز این نکته را که افزایش غلظت اولیه ماده هدف، بر کارایی تجزیه و سرعت واکنش تاثیر گذار است، تأیید می‌کنند [۱۶-۱۹].

۳-۵- مقدار انرژی مصرفی

توجه به ملاحظات اقتصادی یک گزینه مهم در راهبری و انتخاب یک فناوری در سیستم مختلف است. یکی از این فاکتورهای مهم اقتصادی که نقش مهمی در توسعه واحدهای مختلف و توجیه‌پذیری عدم پذیرش یک پروژه دارد، مقدار انرژی مصرفی است. بر این اساس میزان انرژی مصرفی در سیستم التراسوند / فنتون در شرایط بهینه (Fe⁺²=۰/۰۲۵Mm, pH=3, H₂O₂=۰/۰۵M) ۴۰ دقیقه=زمان تماس و حذف ۹۹/۵ درصدی ماده آلی) ۶۶ کیلو وات ساعت به ازای تجزیه هر کیلوگرم ۴-کلروفلن بود. این مقدار مصرف برق در مقایسه با سایر روشهای اکسیداسیون پیشرفته متداول نظیر سیستم UV/H₂O₂ و MW/H₂O₂ که به ترتیب ۳۶۰ و ۱۷۴۶۰ کیلو وات ساعت به ازای تجزیه هر کیلوگرم ۴-کلروفلن مصرف برق دارند، بسیار ناچیز است [۲۰].

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش حاکی از آن است که:

۶- مراجع

- 1- Naddeo, V., and Belgiorno, V., and Napoli, R.M.A. (2007). "Behavior of natural organic mater during ultrasonic irradiation." *J. Desalination*, 210, 175-182.
- 2- Goskonda, S., Catallo, W., J., and Junk, T. (2002). "Sonochemical degradation of aromatic organic pollutants." *J. Waste Management*, 22, 351-356.
- 3- Euro, Ch. (2002). "Risk assessment for the marine environment OSPARCOM region, monochlorophenols." <hppt://www.eurochlor.org/media> (Feb. 2010).
- 4- WHO. (1989). *International programme on chemical, evironmental health criteria. Chlorophenols other than pentachlorophenol*, World Health Organization, Geneva.
- 5- Ekenfelder, W.W. (2000). *Industrial water pollution control*, 3rd Ed, McGraw Hill, Boston, MA.
- 6- USEPA. (1998). *Handbook of advanced photochemical oxidation processes*, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio.
- 7- Rodriguez, M. (2003). "Fenton and UV-Vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement." Doctoral Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Barcelona, Spain.
- 8- Gong, C., and Hart, D.P. (1998). "Ultrasonic induced cavitation and sonochemical yields." *J. Acoustic Society of America*, 104(5), 2675-2682.
- 9- Dehghani, M. H. (2005). "Investigating potential of the ultrasonic process in reduction of microbial population of water." Ph.D. Tehsis, Tehran University of Medical Sciences, Tehran. (In Persian)

۱- اکسیداسیون ۴-کلروفلن با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته تلفیقی (امواج فراصوت و فنتون) بسیار فراتر از استفاده مجزا از هر یک از روشهای مذکور است.

۲- سرعت تجزیه ۴-کلروفلن به عوامل متعددی نظیر pH، غلظت پراکسید هیدروژن به عنوان ماده اکسید کننده، زمان تماس، غلظت آهن و غلظت اولیه ماده آلی بستگی دارد.

۳- بهترین شرایط بهره‌برداری سیستم در غلظت ۰/۰۵ مول در لیتر ماده اکسید کننده، ۰/۰۲۵ میلی مول در لیتر آهن و pH اسیدی فراهم شد.

۴- میزان حذف این ماده به غلظت اولیه آن بستگی داشته و در غلظتهای بالاتر باید زمان انجام واکنش افزایش یابد.

۵- میزان انرژی مصرفی در شرایط بهینه بهره برداری ۶۶ کیلو وات ساعت به ازای هر کیلوگرم ۴-کلروفلن تجزیه شده، بود.

۶- با عنایت به نتایج حاصل، این فرایند به عنوان یک روش مناسب به منظور حذف ۴-کلروفلن در فاضلاب صنایع شیمیایی و پتروشیمی توصیه می‌گردد.

۵- قدردانی

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

- 10- Ince, N.H., Tezcanli,G., and Belen R.K. (2001). "Ultrasound as a catalyzed of aqueous reaction systems: The State of the art and environment applications." *J. Applied Catalysis B., Environment*, 29,167-176.
- 11- Mrowetz, M., Pirola, C., and Selli, E. (2003). "Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO₂." *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, 247-254.
- 12- Mousavi, S. M. (2006). "Effective of fenton process for removing of detergent and improving of effluent biological treatment of Pakistan company." M.Sc. Thesis, Tehran University of Medical Sciences, Tehran. (In Persian)
- 13- APHA, AWWA, WEF. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th Ed., Washington, DC.
- 14- Crittenden, J.C. (2005). *Water treatment, principles and design*, 2nd Ed., John Willey and Sons Inc., New York.
- 15- Liang, J., Komarov, S., Hayashi, N., and Kasai, K. (2007). "Recent trends in the decomposition of chlorinated aromatic hydrocarbons, ultrasound irradiation and fenton's reagent." *J. Mater Cycles Waste Manag.*, 9,47-55.
- 16- Lin, J.G., Chang, C. N., Wu, J. R., and Ma, Y. Sh. (1996). "Enhancement of decomposition of 2-Chlorophenol with ultrasound/H₂O₂ process." *J. Water Sci. Tech*, 34 (9), 41-48.
- 17- Ku,Y., Tu,Y.H., and Ma, C.M. (2005). "Effect of hydrogen peroxide on the decomposition of monochlorophenols by snolysis in aqueous solution." *J. Water Research*, 39, 1093-1098.
- 18- Maleki, A., Mahvi, A. H., Vaezi, F., and Nabizadeh, R. (2005). "Ultrasonic degradation of phenol and determination of the oxidation by product." *Iran. J. Environ. Health Sci.Eng.*, 2(3), 201-206.
- 19- Lin, J. G., and Ma, Y. Sh. (1999). "Magnitude of effect of reaction parameters on 2-chlorophenol decomposition by ultrasonic process." *J. Hazardous Materials*, 66, 291-305.
- 20- Movahedian, H., Seid Mohammadi, A. M., and Assadi, A. (2009). "Comparison of different advanced oxidation processes degradation p-Chlorophenol in aqueous solution." *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.*, 6, 153-160.