

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

عبدالمطلب صید محمدی^۱حسین 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 تجزیه ناپذیری 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 کاتیواسیون 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 H_2O_2 برابر 0.05 مولار و غلظت آهن (II) 0.025 میلی مولار بود. در این شرایط و در غلظت اولیه 100 میلی گرم در لیتر در مدت زمان 40 دقیقه 99.5 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

Abdolmotalieb Seid Mohammadi¹Hossein 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 ($FeSO_4$) 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, H_2O_2 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 (+۹۸ ۸۱۱) sidmohammadi@umsha.ac.ir
۲- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان

در حال حاضر صنایع علت اصلی آلودگی قسمت وسیعی از منابع مختلف آبی در کره زمین به شمار می آیند. در این میان ترکیبات فنلی که به مقدار بسیار زیاد در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرد به عنوان یک آلاینده مهم محیط زیستی همواره مورد توجه محققان قرار گرفته است [۲۱ و ۴]. کلروفل با فرمول شیمیایی C_6H_5ClO یکی از انواع کلروفل هایی است که در آن کلر جایگزین هیدروژن شماره ۴ در حلقه بنزنی فنل شده است و به نامهای کلرو-۴-هیدروکسی بنزن، پاراکلروفل و کلروفل نیز در بازار موجود است. این ماده آلی در حالت عادی جامد و رنگی مشابه خاک دارد. نقطه ذوب $43/2^{\circ}C$ ، نقطه جوش $218/5^{\circ}C$ درجه سلسیوس و وزن مخصوص $1/265$ از دیگر مشخصات آن است. وزن مولکولی این ماده شیمیایی $128/56$ گرم بر مول بوده، در آب حل می شود و در حالت معمول نسبتاً اسیدی است. در درجه بندی سازمان بین المللی آتش نشانی از نظر بهداشت، قابلیت اشتعال و واکنش پذیری در مراتب ۳، ۱ و ۰ قرار دارد [۳]. کلروفل در مقیاس وسیع در پالایشگاهها و صنایع پتروشیمی، صنایع تولید حشره کش و علف کشها، صنایع تولید کننده عوامل ضد میکروبی محیط، تولید ترکیباتی نظیر ۲- بنزیل ۴- کلروفل و حفاظت از چوب کاربرد دارد [۳ و ۴]. این ماده از طریق پوست، تنفس و گوارش وارد بدن شده و به عنوان یک ماده شیمیایی سمی و خورنده سبب تحریک و سوزش چشم، پوست، گلو، بینی، افزایش سرفه، خس خس سینه و مشکلات تنفسی می شود. تماس طولانی مدت با این ماده سبب سردرد، خستگی، بی قراری، اثر بر کبد و کلیه، ضعف عضلانی، تهوع و در نهایت اغما و مرگ می شود [۳ و ۴].

کلروفل ها نه تنها بر اساس تقسیم بندی انجام شده توسط کمیته کنترل آلودگی آب اروپا جایگاه ۳۸ تا ۴۳ را در بین آلاینده های سمی دارای اولویت به خود اختصاص داده اند بلکه استانداردهای محیط زیستی سخت گیرانه ای نیز به دلیل افزایش آگاهی انسان از بهداشت و شناخت خطرات اکولوژیکی مرتبط با این گروه از آلاینده ها محیطی تدوین شده است [۵]. یکی از ویژگی های مهمی که کلروفل ها را به عنوان 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 به روش بیولوژیکی محدود نموده است [۶]. بنابراین تصفیه فاضلاب خروجی واحدهای مختلف صنایع تولید کننده این مواد آلی ضروری است.

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

پیشرفته، مهم ترین روشهای تصفیه ترکیبات آلی از جمله کلروفل ها به شمار می روند [۷]. فناوری های مختلف اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته همواره برای تجزیه و حذف آلاینده های مختلف محیط زیستی به خصوص ترکیبات آلی مورد توجه قرار گرفته اند.

امواج التراسونیک یکی از انواع روشهای اکسیداسیون پیشرفته به منظور تجزیه مواد آلی شیمیایی است که از سال ۱۹۷۵ میلادی با کاربرد امواج فراصوت به دلیل راه اندازی آسان، بهره برداری راحت، عدم تولید محصولات جانبی، عدم نیاز به افزودن مواد شیمیایی و پایین تر بودن هزینه راه اندازی نسبت به سایر گزینه های تصفیه به تنهایی یا تلفیق با سایر روشها از جمله فنتون مورد استفاده قرار گرفته است [۱، ۸، ۹ و ۱۰].

امواج فراصوت براساس تولید حبابهای کوچک از طریق پدیده کاویتاسیون که در خلال بخش کم فشار صوت به وجود می آید منجر به تخریب مواد آلی می شود. دما و فشار بسیار زیاد که در مدت زمان ۲ میکروثانیه و فاصله ۲۰۰ میکرومتر در خلال فروپاشی و فروریختن حبابها ایجاد می شود، سبب پیرولیز مواد آلی و تولید رادیکال های بسیار واکنش پذیر نظیر $HO_2^{\cdot}$ ، $OH^{\cdot}$ و $H^{\cdot}$ می گردد که در نهایت در واکنش های زنجیره ای شرکت کرده و سبب تجزیه مواد آلی می گردند [۱۱ و ۱۲]. یکی دیگر از انواع فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی که در تصفیه زائدات مورد استفاده قرار می گیرد، فرایند فنتون است که در سالهای اخیر به دلیل تولید و مصرف آلاینده های سمی و دیر تجزیه پذیر کاربرد بیشتری پیدا نموده است. طی فرایند فنتون در حضور آهن (II)، پراکسید هیدروژن تحت تأثیر قرار گرفته و رادیکال های $OH^{\cdot}$ و OH^- تولید می شود [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 به صورت طرح نمونه^۲ در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. به این منظور یک واحد پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی در گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اصفهان طراحی و به مدت ۹ ماه راه اندازی 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 $2/5$ لیتر و

¹ US/Fenton

² Pilot Plant

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

۳-۲- 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 ۰/۰۰۱ و ۰/۰۰۰۱ میلی مول در لیتر) در pH اسیدی مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۲- 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-کلروفل (۱۰۰ میلی گرم در لیتر) و نسبت مولی بهینه H_2O_2 به ۴-کلروفل و آهن به ۴-کلروفل به دست آمده از مراحل قبل استفاده گردید. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم یک مولار استفاده شد.

۵-۲- تأثیر غلظت اولیه ۴-کلروفل

برای تعیین تأثیر غلظت اولیه ۴-کلروفل در سیستم US/Fenton غلظتهای مختلف ۴-کلروفل به ترتیب برابر با ۴۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰، ۵۰ و ۲۵ میلی گرم 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-کلروفل استفاده گردید.

۶-۲- نقش امواج فراصوت به تنهایی

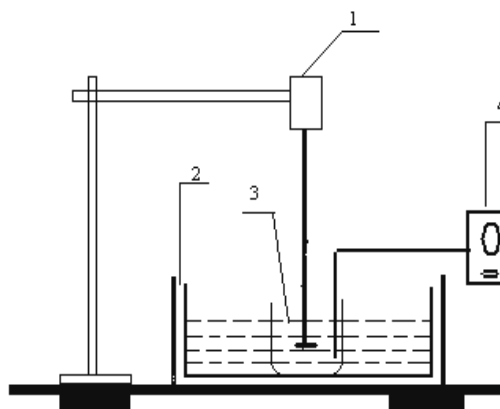
در این مرحله از انجام مطالعات نقش امواج فراصوت به تنهایی در تجزیه ۴-کلروفل در یک غلظت خاص و pH بهینه به منظور تأثیر ماده اکسید کننده (پراکسید هیدروژن)، مورد بررسی قرار گرفت.

۷-۲- 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 فتومتری مستقیم (5530.D) با کاربرد اسپکتروفتومتر برای اندازه‌گیری غلظت باقیمانده ۴-کلروفل استفاده گردید. اصول کار به این ترتیب است که ترکیب ۴-کلروفل 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

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

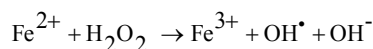
برای شروع کار و در سیستم التراسونیک/فنتون در غلظت ثابت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ۴-کلروفل و در pH خنثی مقدار تجزیه ماده آلی در حین استفاده از غلظتهای مختلف پراکسید هیدروژن معین گردید. با مشخص شدن نسبت بهینه پراکسید هیدروژن به ۴-کلروفل اثر سایر متغیرها از جمله تغییرات pH محیط، غلظت اولیه و غلظت بهینه آهن در التراسونیک/فنتون مطالعه گردید. برای انجام آزمایش‌ها حجم مشخصی از ماده آلی از محلول استوک (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر ۴-کلروفل) به کمک پیت 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-کلروفل 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 پیت 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 (۰/۰۱ 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-کلروفل

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 H_2O_2 در غلظت بالا به عنوان 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. به گونه‌ای که در زمان ۴۰ دقیقه درصد حذف ماده آلی در غلظتهای ۰/۰۱، ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱ میلی مولار به ترتیب ۸۶/۷، ۹۹/۵، ۹۵/۵ و ۹۱/۱ درصد بود و حداکثر تجزیه ماده آلی در غلظت ۰/۰۲۵ میلی مولار 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.

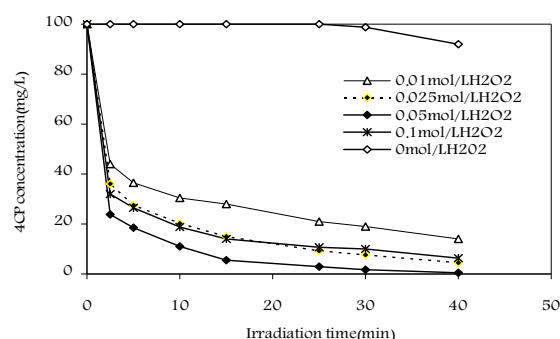
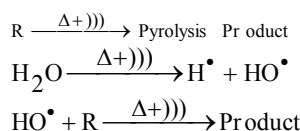


یون فریک تولید شده در این واکنش می‌تواند با رادیکال هیدروکسیل وارد واکنش شده و آن را به آب و اکسیژن تجزیه نماید [۱۵]. بنابراین انجام واکنش در شرایط بهینه مستلزم تزریق مقدار مشخص آهن است. از طرفی در صورت افزایش غلظت آهن سرعت واکنش در ابتدا افزایش یافته و همین امر منجر به تولید غلظت بالای رادیکال هیدروکسیل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

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 کایتاسیون 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]

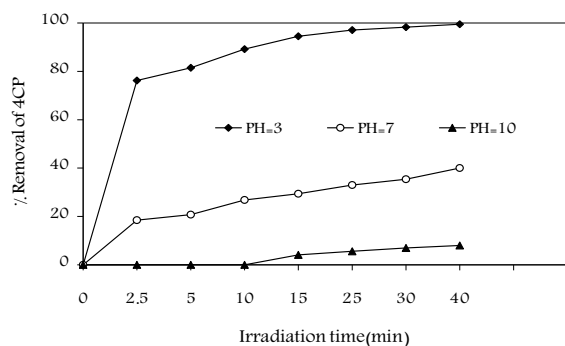


شکل ۲- تغییرات غلظت ۴-کلروفل در غلظتهای متفاوت H_2O_2 و در زمان‌های تابش متفاوت در غلظت آهن ۰/۰۲۵ mM در محیط اسیدی (pH=۳)

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 به گونه‌ای 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. به گونه‌ای که در مدت زمان

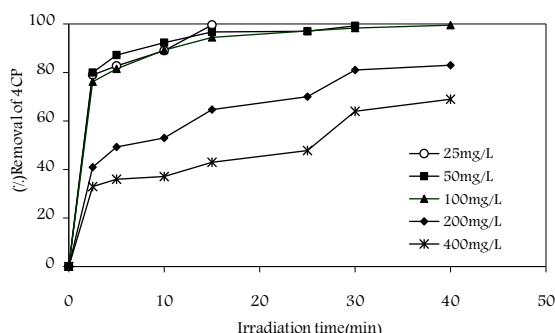
کلوئیدی درمی آید، این در حالی است که در محیط قلیایی و حتی در pH بیش از ۵ رسوب می کند. بالا بودن pH باعث تشکیل هیدرات آهن و تولید گونه های فریک می شود که خود باعث تجزیه سریع H_2O_2 به اکسیژن و آب شده و در نتیجه رادیکال هیدروکسیل ایجاد نمی گردد. اما در بخش اسیدی بخش محلول یون فرو بیشتر است، ضمن آنکه در این حالت قدرت اکسید کنندگی رادیکال هیدروکسیل افزایش می یابد [۱۲].



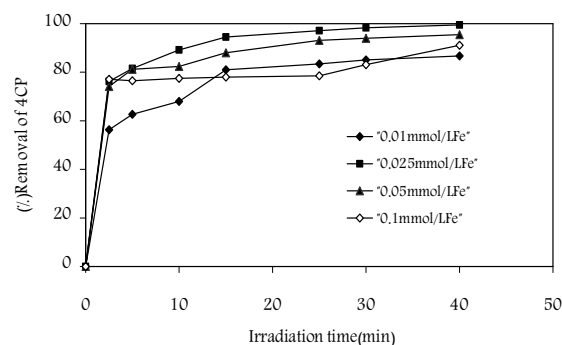
شکل ۴- راندمان حذف ۴-کلروفنل در غلظت بهینه H_2O_2 و آهن در pH های متفاوت و زمان های تابش متفاوت ($Co=100\text{ mg/L}$, $Fe=0.025\text{ mM}$, $H_2O_2=0.05\text{ M}$)

۴-۳- تأثیر غلظت های اولیه ۴-کلروفنل (4-CP) در کارایی سیستم التراسونیک/فتون

نتایج تأثیر غلظت های اولیه ۴-کلروفنل در دامنه ۲۵ تا ۴۰۰ میلی گرم در لیتر در نسبت مولی پراکسید هیدروژن بر ۴-کلروفنل بهینه برابر ۶۵، غلظت بهینه آهن (0.025 mM) 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 می یابد به گونه ای که در غلظت ۲۵ و ۵۰ میلی گرم 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 میلی گرم در لیتر



شکل ۵- تجزیه غلظت های مختلف ۴-کلروفنل در غلظت بهینه H_2O_2 و آهن در pH بهینه و زمان های تابش متفاوت ($pH=3$, $Fe=0.025\text{ mM}$, $H_2O_2=0.05\text{ M}$)



شکل ۳- تغییرات غلظت ۴-کلروفنل در غلظت های متفاوت آهن و در زمان های تابش متفاوت در غلظت بهینه ماده اکسید کننده و در محیط اسیدی ($pH=3$)

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

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

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

سرعت واکنش های 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 واکنش های اکسیداسیون شیمیایی ترکیبات به ویژه در هنگام استفاده از فرایند التراسونیک، pH بر راندمان اکسیداسیون تأثیر می گذارد [۱۸]. هنگامی که محلولی تحت تأثیر امواج فرا صوت در حین استفاده از سیستم التراسوند قرار می گیرد، بخار آب موجود در حباب های ناشی از کاویتاسیون می تواند 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. به گونه ای 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 می توان 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

۱- اکسیداسیون ۴- کلروفلنل 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- کلروفلنل 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 بهره‌برداری ۶۶ کیلو وات ساعت به ازای هر کیلوگرم ۴- کلروفلنل تجزیه شده، بود.

۶- با عنایت به نتایج حاصل، این فرایند به عنوان یک روش مناسب به منظور حذف ۴- کلروفلنل 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.

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 توجیه پذیری عدم پذیرش یک پروژه دارد، مقدار انرژی مصرفی است. بر این اساس میزان انرژی مصرفی در سیستم التراسوند/ فنتون در شرایط بهینه $\text{Fe}^{+2}=0/025\text{Mm}$, $\text{pH}=3$, $\text{H}_2\text{O}_2=0/05\text{M}$ ، ۴۰ دقیقه=زمان تماس و حذف ۹۹/۵ درصدی ماده آلی (۶۶ کیلو وات ساعت به ازای تجزیه هر کیلوگرم ۴- کلروفلنل بود. این مقدار مصرف برق در مقایسه با سایر روشهای اکسیداسیون پیشرفته متداول نظیر سیستم $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ و $\text{MW}/\text{H}_2\text{O}_2$ که به ترتیب ۳۶۰ و ۱۷۴۶۰ کیلو وات ساعت به ازای تجزیه هر کیلوگرم ۴- کلروفلنل مصرف برق دارند، بسیار ناچیز است [۲۰].

۴- نتیجه گیری

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." <http://www.eurochlor.org/media> (Feb. 2010).
- 4- WHO. (1989). *International programme on chemical, environmental 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)

- 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 TiO_2 ." *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 Wiley 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/ H_2O_2 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 sonolysis 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.