



بررسی کارایی فرایند شبه فنتون در حذف ۴-کلروفنل از محیطهای آبی

نویسندگان: امیر شیخ محمدی^۱ محمدمنشوری^۲ احمدرضایزدان بخش^۳ مهدیه سردار^۴

۱. مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی لرستان

۲. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

۳. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

۴. نویسنده مسئول: کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی لرستان

تلفن: ۰۶۶۱۴۲۰۹۹۷۱ Email: mahdiehsardar@yahoo.com

طوع بهداشت

چکیده

مقدمه: ۴-کلروفنل یکی از انواع کلروفنل‌هایی است که در پساب‌های صنعتی اعم از پالایشگاه‌ها، صنایع پتروشیمی، صنایع تولید حشره‌کش و... یافت شده و سبب آسیب به محیط زیست می‌شود. هدف از انجام این تحقیق بررسی کارایی فرایند Fe°/H_2O_2 در تجزیه ۴-کلروفنل از محلولهای آبی و بررسی ترکیبات واسطه تولیدی حاصل از واکنش بوده است.

روش بررسی: این مطالعه یک پژوهش کاربردی است که به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. در طول آزمایش مقادیر بهینه پارامترهای مختلف از قبیل pH، پراکسید هیدروژن، پودر آهن، زمان بهینه و سرعت اختلاط در حذف ۴-کلروفنل بررسی شد. به منظور بررسی ترکیبات واسطه تولیدی، آزمایشات کلر باقیمانده، UV_{215} و COD نیز انجام گرفت.

یافته ها: در این تحقیق pH بهینه ۴ تعیین شد و همچنین نسبت های مولی بهینه پراکسید هیدروژن بر ۴-کلروفنل برابر با ۱۸/۸، پراکسید هیدروژن بر پودر آهن برابر با ۰/۴، زمان بهینه ۵ دقیقه و سرعت اختلاط ۱۸۰rpm بدست آمد. در نهایت بمنظور بررسی میزان معدنی شدن ۴-کلروفنل از شاخص COD استفاده شد که نشان داد، ترکیب ۴-کلروفنل به طور کامل معدنی نشده است. در عین حال افزایش میزان غلظت یون کلرور و سنجش UV_{215} پس از زمان بهینه ۵ دقیقه نشان داد خاصیت کلرینه و حلقه بنزنی ترکیب اولیه کاهش یافته، که این امر نشان دهنده بهبود تجزیه پذیری ۴-کلروفنل بوده است.

نتیجه گیری: با توجه به کلیه نتایج بدست آمده و در نظر گرفتن مقاومت بالای ترکیب ۴-کلروفنل در برابر تجزیه توسط فرایندهای بیولوژیکی، می توان از فرایند Fe°/H_2O_2 برای تبدیل نمودن این ترکیب به سایر ترکیباتی آلی که قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی بالاتر و سمیت کمتری داشته باشند استفاده نمود. **واژه های کلیدی:** فرایند اکسیداسیون پیشرفته، شبه فنتون، ۴-کلروفنل، COD، تجزیه شیمیایی

فصلنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال دوازدهم

شماره: اول

بهار ۱۳۹۲

شماره مسلسل: ۳۸

تاریخ وصول: ۱۳۹۰/۱۰/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۲/۲۷



مقدمه

آلاینده‌های آروماتیک خصوصاً ترکیبات فنلیک، گروه بزرگی از آلاینده‌های آلی می‌باشند. از دسته این ترکیبات فنلیک می‌توان به کلروفنل‌ها اشاره نمود که گروه بزرگی از مواد شیمیایی اند که با اضافه شدن ۱ تا ۵ عدد یون کلر به یک حلقه فنلی شکل می‌گیرند (۱). کلروفنل‌ها در صنایع مختلف تولید می‌شوند. کلروفنل‌هایی با ۲ و یا تعداد کمتر اتم کلر، در تهیه آفت کش‌ها، پاراکلروفنل در تهیه مواد ضد عفونی کننده و پتاکلروفنل در ساخت ترکیبات محافظ چوب به کار می‌روند. تعدادی از کلروفنل‌ها نیز در حین گندزدایی آب با کلر تولید میشوند. (۲، ۱) کلروفنل‌ها سبب ایجاد مشکلات فراوان می‌شوند اعم از ایجاد بوی بد و مزه نامطلوب در آب‌های آشامیدنی، مرگ آبزیان و همچنین ایجاد اختلال در فعالیت‌های معمول میکروارگانیسم‌های دخیل در تصفیه خانه‌های فاضلاب، به همین دلیل سازمان جهانی بهداشت غلظت ۰/۰۰۱ میلی گرم بر لیتر را به عنوان حداکثر غلظت مجاز ترکیبات فنلی در آب‌های آشامیدنی در نظر گرفته است (۳، ۴). ۴-کلروفنل با فرمول شیمیایی C_6H_5ClO یکی از انواع کلروفنل‌هایی است که در آن کلر جایگزین هیدروژن شماره ۴ در حلقه بنزنی فنل شده است. ۴-کلروفنل (پارا کلروفنل) در مقیاس وسیع در پالایشگاه‌ها و صنایع پتروشیمی، داروسازی، صنایع تولید حشره کش و علف کش، صنایع تولید کننده عوامل ضد میکروبی محیط، صنایع تولید کننده رنگ کاربرد دارد (۵). با توجه به سمیت بالای ترکیبات کلروفنل، باید از روش‌های مناسب جهت حذف آنها قبل از تخلیه به محیط استفاده نمود. سوزاندن، رهاسازی در هوا، جذب سطحی، اسمز معکوس،

اکسیداسیون الکتروشیمیایی، اکسیداسیون بیولوژیکی و اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته، مهم‌ترین روش‌های تصفیه ترکیبات آلی از جمله کلروفنل‌ها می‌باشند (۹-۶). در سال‌های اخیر استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) کاربرد فراوانی در حذف ترکیبات آلی مقاوم از جمله کلروفنل‌ها داشته است. تحقیقات متعدد انجام شده حاکی از آن است که فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته با تولید رادیکال هیدروکسیل، به عنوان یک اکسید کننده قوی، در تجزیه کامل کلروفنل‌ها دارای راندمان بالایی می‌باشند (۱۰). اساس این فرآیند‌ها بر پایه تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل فعال می‌باشد که با ترکیبات آلی واکنش داده و موجب تخریب آنها می‌شود. یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند فنتون است. در فرایند فنتون یک یون فلزی شرکت دارد و این یون فلزی می‌تواند انتقال یک الکترون را بپذیرد (۱۰). فرآیند فنتون به تنهایی قادر است در حدود ۶۰-۴۰٪ مواد آلی را به مواد معدنی تبدیل کند (۱۱، ۱۲). روش فنتون به انواع مختلفی تقسیم‌بندی می‌شود که شامل فوتوفنتون، الکتروفنتون، فنتون تاریک، شبه فنتون و غیره می‌باشد که تنها شرایط عمل در آنها متفاوت است ولی اساس واکنش آنها یکسان می‌باشد (۱۳). در این تحقیق از فرایند شبه فنتون (Fe°/H_2O_2) در حذف ۴-کلروفنل استفاده شده است. شبه فنتون (Fe°/H_2O_2) یک سیستم الکتروشیمیایی است که در آن یون‌های Fe° (پودر آهن) به عنوان احیاء کننده و مولکولهای H_2O_2 به عنوان اکسنده مطرح می‌باشند (۱۴). اکسیداسیون Fe° شامل دو روش متفاوت می‌باشد: در روش اول که روش ۲ الکترونی است، یون‌های Fe^0 در یک مرحله به یون‌های Fe^{+2} تبدیل شده و با تولید O^{2-} زمینه را برای تولید

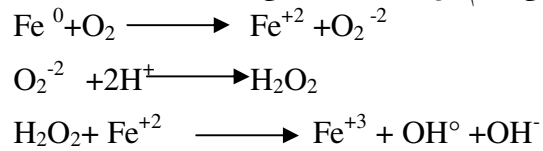


تاکنون از فرایندهای مختلفی برای حذف ۴-کلروفنل استفاده شده است. تائو و همکاران در سال ۲۰۰۸ از سیستم شبه فنتون با بکارگیری آهن صفر ظرفیتی و H_2O_2 برای حذف پاراکلروفنل استفاده نمودند. آنها به این نتیجه رسیدند که pH اولیه نقش بسیار حائز اهمیتی در تجزیه ۴-کلروفنل دارد، بطوریکه با کاهش pH به حدود ۴ بیشترین راندمان حذف حاصل شده است (۱۶). ون و همکاران در سال ۲۰۰۹ تجزیه ۴-کلروفنل موجود در آب های آلوده را با کمک دو فرایند فنتون و فوتوفنتون انجام دادند. نتایج آنها نشان داد که تجزیه ۴-کلروفنل در سیستم فوتوفنتون با گذشت زمان ۳۰ دقیقه و نسبت بهینه $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$ برابر با ۴۰، به حدود ۹۰٪ رسیده است. در صورتیکه در سیستم فنتون حداکثر راندمان حذف در حدود ۶۵٪ بوده است (۱۷).

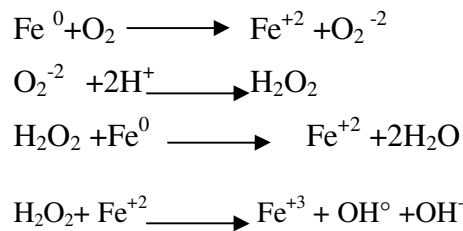
روش بررسی

این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. متغیرهای مورد بررسی در این مطالعه شامل pH، پراکسید هیدروژن، پودر آهن، زمان واکنش و سرعت اختلاط می‌باشند. آزمایشها در پنج مرحله مجزا شامل، تعیین مقادیر بهینه pH، پراکسید هیدروژن، پودر آهن، زمان و سرعت اختلاط انجام گرفت. جهت تعیین مقادیر بهینه، از محلول سنتتیک ۴-کلروفنل با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر استفاده شد. در هر مرحله با ثابت نگه داشتن تمامی متغیرها و تغییر دادن یک متغیر مقدار بهینه هر یک از متغیرها تعیین شد. بنابراین در ابتدا با توجه به نقش بسیار حائز اهمیت pH در فرایند، pH بهینه تعیین شد. با توجه به اینکه در اکثر مطالعات انجام شده بهترین pH برای به- کارگیری فرایند فنتون محدوده ۵-۲ ذکر شده است لذا به منظور

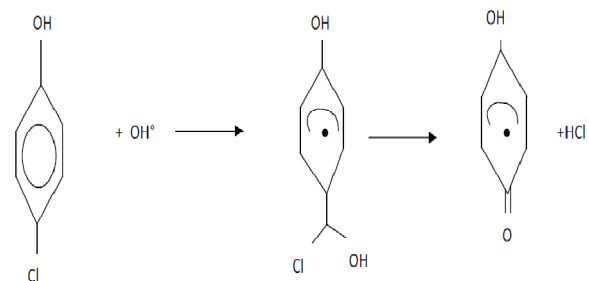
پراکسید هیدروژن و متعاقباً تبدیل Fe^{2+} به Fe^{3+} و تشکیل رادیکال های هیدروکسیل فراهم میکنند، در معادلات ۳ تا ۱۵ چگونگی انجام این فرایند مشاهده می شود (۱۵).



اما در روش دوم، که روش ۴ الکترونی است، Fe° در مرحله اول به Fe^{2+} تبدیل شده و با تشکیل O^{-2} زمینه برای تولید H_2O_2 فراهم میشود، سپس H_2O_2 تولیدی مجدداً یون های Fe° باقی مانده را اکسید می کند. بنابراین در روش دوم یون های Fe° در دو مرحله اکسید میشوند لذا Fe^{2+} و Fe^{3+} تولیدی بیشتر و متعاقباً H_2O_2 و رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید می شود. رادیکال هیدروکسیل تولیدی نیز می تواند با ترکیب آلاینده وارد واکنش شود. در معادلات ۴ تا ۷ چگونگی انجام این واکنش ها نشان داده شده است.



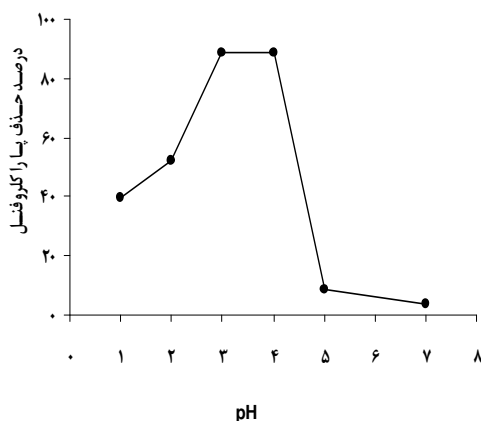
ساختار ۴-کلروفنل و تاثیر رادیکال هیدروکسیل بر ساختار این ماده آلی را می توان به صورت زیر نشان داد.





یافته‌ها

از آنجایی که pH محلول تاثیر مستقیمی بر تولید رادیکال‌های هیدروکسیل دارد و از این طریق می‌تواند بر راندمان فرایند اکسیداسیون موثر باشد، اولین پارامتر مورد بررسی فرایند، pH میباشد. همانطور که شکل ۱ نشان می‌دهد بیشترین راندمان حذف بطور مشابه در pH برابر با ۳ و ۴ و کمترین راندمان حذف مربوط به pHهای ۷ و ۵ می‌باشد. لذا با توجه به راندمان ۹۲٪ که به طور مشابه در pHهای ۳ و ۴ بدست آمده است و در عین حال با توجه به اهمیت pH نهایی فرایند (بمنظور توجیه اقتصادی و همچنین مشکلات کمتر پساب به منظور خشی سازی) pH مساوی با ۴ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.



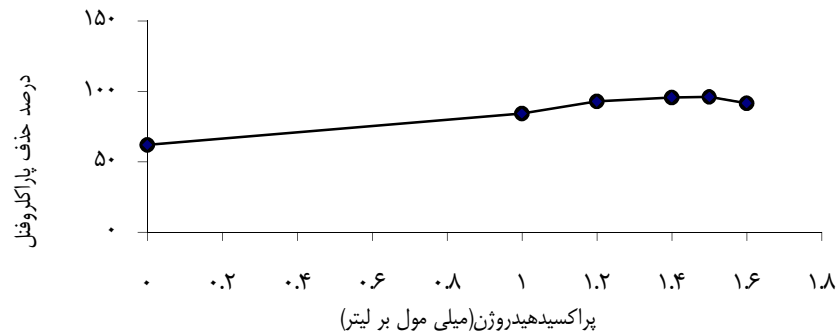
شکل ۱- تاثیر pH بر راندمان حذف ۴-کلروفنل

درمحل، مطابق با روش D-۵۵۳۰-۵۵۳۰ قید شده در استاندارد متد، پس از اتمام اختلاط توسط همزن، در فواصل زمانی مشخص، مقدار ۱۰۰ میلی لیتر نمونه از ظرف واکنش برداشته شد و پس از اضافه نمودن معرف‌های لازم به آن و گذشت زمان ۱۵ دقیقه، جذب نمونه در طول موج ۵۰۰ نانومتر توسط اسپکتروفتومتر قرائت شد. در نهایت به منظور بررسی ترکیبات واسطه تولیدی و میزان معدنی شدن ترکیب در خلال فرایند، آزمایش سنجش UV₂₁₅، کلرور و COD انجام گرفت (۱۴).

همانطور که شکل ۲ نشان می‌دهد، با افزایش میزان H₂O₂ تا مقدار مشخص ۱/۴ میلی مول برلیتر راندمان حذف افزایش یافته و به ۹۵/۷٪ می‌رسد اما با افزایش مقدار پراکسید هیدروژن از ۱/۴ به ۱/۶ میلی مول بر لیتر تاثیر چشمگیری در کارایی فرایند دیده نمی‌شود.

بررسی دقیق‌تر از محدوده برای تعیین pH استفاده شد (۱،۲،۳،۴،۵،۷). پس از آن با لحاظ کردن pH بهینه در مرحله بعدی و تغییر غلظت پراکسید هیدروژن (۱/۴، ۱/۱، ۵/۶، ۱/۲، ۱/۱ میلی مول بر لیتر)، میزان H₂O₂ بهینه تعیین شد، سپس با مد نظر قرار دادن H₂O₂ و pH بهینه بدست آمده از مرحله قبل، و تغییر غلظت پودر آهن (۷/۱، ۳/۵، ۵، ۹/۷، ۰/۱ میلی مول بر لیتر) میزان پودر آهن بهینه بدست آمد. سپس با متغیر قرار دادن زمان (۵، ۳، ۱، ۱۰، ۷ دقیقه) و اعمال شرایط بهینه بدست آمده از مراحل قبل، زمان بهینه تعیین شد. در انتها با اعمال کلیه پارامترهای بهینه، سرعت اختلاط بهینه تعیین شد.

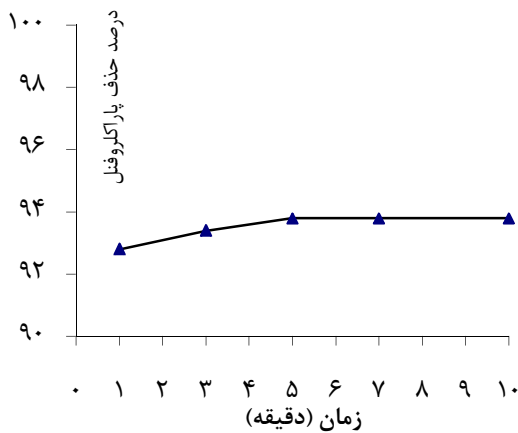
تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک آلمان خریداری شد. برای تنظیم pH، از هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک یک نرمال استفاده شد و برای اندازه گیری pH، از pH متر مدل (50-pp-sartorius) استفاده شد. برای اختلاط محلول حاصل از دستگاه جارتست استفاده شد. برای انجام آزمایشات و تعیین غلظت کلروفنل باقیمانده در پایان آزمایش از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV/VIS (۲۰۲۱-CE) در طول موج ۵۰۰ نانومتر استفاده شد. در کلیه مراحل، مطابق با روش D-۵۵۳۰-۵۵۳۰ قید شده در استاندارد متد، پس از اتمام اختلاط توسط همزن، در فواصل زمانی مشخص، مقدار ۱۰۰ میلی لیتر نمونه از ظرف واکنش برداشته شد و پس از اضافه نمودن معرف‌های لازم به آن و گذشت زمان ۱۵ دقیقه، جذب نمونه در طول موج ۵۰۰ نانومتر توسط اسپکتروفتومتر قرائت شد. در نهایت به منظور بررسی ترکیبات واسطه تولیدی و میزان معدنی شدن ترکیب در خلال فرایند، آزمایش سنجش UV₂₁₅، کلرور و COD انجام گرفت (۱۴).



شکل ۲- تاثیر افزایش غلظت H_2O_2 بر حذف ۴-کلروفنل

($pH=4$, $Fe^{2+}=2mM/l$, زمان تماس=۵دقیقه، غلظت ۴-کلروفنل=۱۰ میلی گرم بر لیتر)

همانطور که شکل ۴ نشان می دهد با افزایش زمان واکنش از ۱ تا ۵ دقیقه، راندمان حذف ۴-کلروفنل از ۹۲/۲٪ به ۹۳/۸٪ افزایش می یابد و با افزایش زمان به بیش از ۵ دقیقه تغییری در راندمان حذف مشاهده نمی شود.

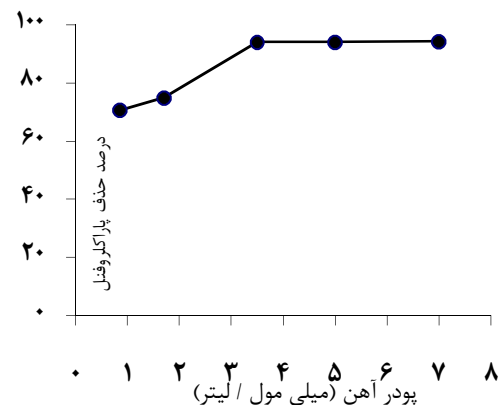


شکل ۴- تاثیر زمان در حذف ۴-کلروفنل

($H_2O_2 = 1/4mM/l$, $pH=4$, $Fe^{2+}=3/5mM/l$, غلظت ۴-کلروفنل=۱۰ میلی گرم بر لیتر)

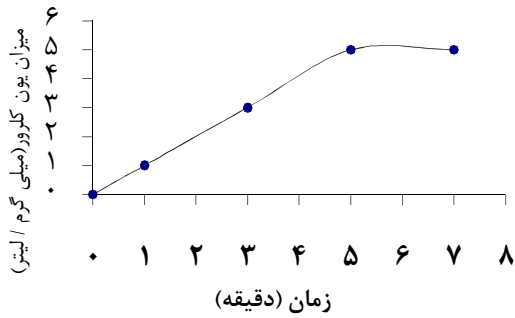
سرعت اختلاط دستگاه پارامتر تاثیر گذار دیگری است که باید در حین این تحقیق مد نظر قرار گیرد. از آنجایی که سرعت اختلاط رابطه نزدیکی با مقدار انرژی مصرفی دارد و انرژی مصرفی نیز یک فاکتور اقتصادی بسیار تاثیر گذار در تعیین

از آنجایی که واکنش اصلی که منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل می شود بین پراکسید هیدروژن و یون آهن صفر اتفاق می افتد، لذا تعیین مقدار بهینه یون آهن نقش به سزایی در فرایند شبه فتون دارا است. همانطور که شکل ۳ نشان می دهد، افزایش میزان پودر آهن تا ۳/۵ میلی مول بر لیتر سبب افزایش کارایی فرایند می شود و راندمان حذف را به ۹۳/۸۹٪ می رساند ولی با افزایش پودر آهن از این مقدار به بعد افزایشی در راندمان حذف دیده نمی شود.

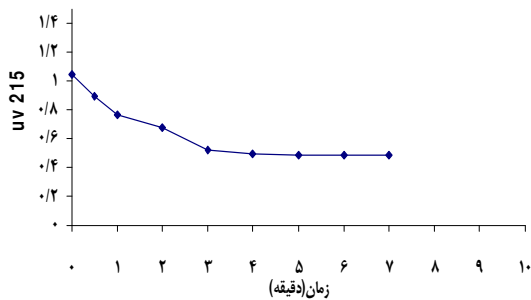


شکل ۳-تاثیر افزایش غلظت پودر آهن بر حذف ۴-کلروفنل

($H_2O_2 = 1/4mM/l$, $pH=4$, زمان=۵دقیقه، غلظت ۴-کلروفنل=۱۰ میلی گرم بر لیتر)



شکل ۶- میزان یون کلرور پس از اکسیداسیون ۴-کلروفنل در زمان های مختلف
 $\text{Fe}^{\circ} = 3/5 \text{ mM/l}$, $\text{pH} = 4$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 1/4 \text{ mM/l}$, غلظت ۴-کلروفنل = $10 \text{ میلی گرم بر لیتر}$



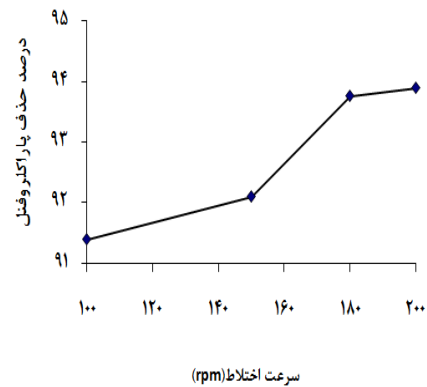
شکل ۷- تغییرات جذب UV 215 در زمان های واکنش مختلف
 $\text{Fe}^{\circ} = 3/5 \text{ mM/l}$, $\text{pH} = 4$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 1/4 \text{ mM/l}$, غلظت ۴-کلروفنل = $10 \text{ میلی گرم بر لیتر}$

بحث و نتیجه گیری

pH مهمترین نقش را در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته دارد. بنابراین در تحقیق حاضر (شکل ۱) می توان دلیل کارایی کم فرایند در pH برابر با ۱ و ۲ را، به خاطر تجزیه نامناسب H_2O_2 و متعاقباً تولید کم رادیکال های هیدروکسیل و در pH بالا و برابر با ۵ و ۷ نیز، کاهش پتانسیل اکسیداسیون رادیکال های هیدروکسیل با افزایش pH، ذکر نمود (۲).

همانطور که در شکل ۱ دیده می شود، در $\text{pH} = 4$ بیشترین کارایی حذف حاصل شده است که این موضوع در مطالعات دیگران نیز به اثبات رسیده است (۱۸). ایکس یو و همکارانش

مقدار هزینه های یک آزمایش می باشد، لذا ضروری است نسبت به تعیین مقدار دقیق سرعت اختلاط بهینه اقدام شود. بدیهی است تعیین سرعت بهینه علاوه بر تامین حداکثر کارایی، از صرف انرژی بالا تر و استهلاک بیشتر قطعات ممانعت می کند. همانطور که شکل ۵ نشان می دهد افزایش سرعت اختلاط تا حد 180 rpm سبب افزایش کارایی حذف تا حدود $93/76\%$ می شود و از آن به بعد با بالا رفتن سرعت اختلاط افزایشی در میزان کارایی حذف دیده نمی شود.



شکل ۵- تاثیر سرعت اختلاط در حذف ۴-کلروفنل

$\text{Fe}^{\circ} = 3/5 \text{ mM/l}$, $\text{pH} = 4$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 1/4 \text{ mM/l}$, زمان = 5 دقیقه , غلظت ۴-کلروفنل = $10 \text{ میلی گرم بر لیتر}$

جهت بررسی میزان معدنی شدن ۴-کلروفنل آزمایش COD انجام گرفت، نتایج آزمایش نشان داد که با وجود حذف بیش از 93% از ۴-کلروفنل، میزان حذف COD در حدود 66% بوده است و این امر بیانگر آن است که ترکیب ۴-کلروفنل در خلال فرایند به طور کامل به ماده معدنی (آب و دی اکسید کربن) تبدیل نمی شود. به منظور بررسی ترکیبات واسطه تولیدی در خلال فرایند، سنجش میزان یون کلرور و میزان UV₂₁₅ انجام شد که نمودارهای آنها در اشکال ۶ و ۷ نشان داده شده است.



علت این امر آن است که در این مرحله میزان پودر آهن کافی برای تجزیه نسبتاً کامل ۴-کلروفنل وجود دارد و با افزایش پودر آهن از این مقدار به بعد افزایشی در راندمان حذف دیده نمی شود.

شاید دلیل آن این می باشد که در مقادیر پودر آهن بالاتر از میزان بهینه، خود پودر آهن به عنوان مصرف کننده رادیکالهای هیدروکسیل عمل کرده و در نتیجه کارایی فرایند کاهش می یابد. ضمناً در این تحقیق زمان و سرعت اختلاط بهینه برای واکنش به ترتیب ۵ دقیقه و ۱۸۰ rpm تعیین شد که نشان دهنده تجزیه پذیری بالای این ترکیب در دقایق اولیه واکنش است، فرخی نیز در تحقیق خود مبنی بر تجزیه پنتاکلروفنل توسط فرایند فنتون به این نتیجه رسید که ماکزیمم کارایی حذف در زمان کوتاه ۱ تا ۲ دقیقه ابتدایی انجام می گیرد (۲).

لازم به ذکر است که با وجود حذف بیش از ۹۳ درصدی ۴-کلروفنل، میزان حذف COD در حدود ۶۶٪ بوده است پس همانطور که در سایر مطالعات نیز ذکر شده است، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته یا ترکیب آلی را بطور کامل به ماده معدنی (دی اکسید کربن و آب) تبدیل می نمایند و یا اینکه ساختار ترکیب آلی را به ساختاری که حداقل مقاومت را در مقابل تجزیه بیولوژیکی داشته باشد، تبدیل می نمایند (۱۰).

همانطور که شکل ۶ نشان می دهد قبل از شروع فرایند، تنها کلر موجود در ترکیب ۴-کلروفنل با پیوند مستحکم خود به ترکیب متصل شده بود، لذا میزان یون کلرور در نمونه قابل اندازه گیری نبود. اما با گذشت زمان و اعمال فرایند کم کم پیوند موجود بین یون های کلر و حلقه بنزنی ترکیب ۴-کلروفنل گسسته شد و یون کلرور محلول آزاد شد، لذا میزان یون کلرور اندازه گیری

هم در تحقیق خود مبنی بر حذف کلروفنل ها توسط فرایند فنتون ۳ و ۴ pH را به عنوان pH بهینه انتخاب نمودند (۱۹).

در شکل ۲ تأثیر افزایش پراکسید هیدروژن بر راندمان فرایند Fe°/H_2O_2 بررسی شده است. چنان که شکل ۲ نشان می دهد در صورت عدم استفاده از پراکسید هیدروژن راندمان حذف ۴-کلروفنل در حدود ۶۰ درصد بوده است. علت این امر آن است که همانطور که در معادلات ۱ تا ۷ نشان داده شده است در خلال فرایند با افزودن Fe° ، مقداری پراکسید هیدروژن تولید میشود که این پراکسید هیدروژن سبب تولید رادیکال های هیدروکسیل میشود و این رادیکال های تولید شده سبب حذف ۴-کلروفنل تا حدود ۶۰٪ می شوند لذا برای افزایش راندمان تا بیش از ۶۰٪ لازم است با افزودن دستی پراکسید هیدروژن، میزان رادیکال هیدروکسیل تولیدی را بالا ببریم. با افزایش میزان H_2O_2 تا حد ۱/۴ میلی مول برلیتر راندمان حذف افزایش می یابد ولی افزایش مقدار پراکسید هیدروژن از این مقدار به بعد تأثیر چشمگیری در کارایی فرایند ندارد. علت آن است که H_2O_2 در غلظت های بیش از حد، به عنوان مصرف کننده رادیکال های هیدروکسیل عمل می کند و با حذف این رادیکال ها از واکنش، کارایی فرایند را کاهش می دهد (۲۰).

نسبت $H_2O_2/4-Cl$ به عنوان نسبت مولی بهینه تعیین شد. مورسیا و همکارانش نیز در نتایج تحقیق خود مبنی بر استفاده از فرایند فنتون در حذف پاراکلروفنل (۴-کلروفنل) از فاضلاب به نسبت مولی $H_2O_2/4-Cl = 25$ دست یافتند (۲۱).

در شکل ۳ دیده می شود که وقتی میزان پودر آهن به ۳/۵ میلی مول بر لیتر می رسد، حداکثر کارایی حذف مشاهده می شود،



۱- فرایند Fe^0/H_2O_2 قادر به اکسیداسیون کامل ۴- کلروفنل نمی باشد و فقط قادر است ۶۶٪ از این ترکیب آلی را معدنی نماید.

۲- اندازه گیری میزان یون کلرور نشان داد که در طول فرایند میزان ترکیبات کلر جدا شده از ترکیب ۴- کلروفنل و رها شده در محلول افزایش می یابد.

۳- کاهش میزان UV_{215} در طول فرایند نشان داد که ترکیبات حلقوی در طول فرایند شکسته شده و به ترکیبات غیر حلقوی تبدیل می شوند.

با در نظر گرفتن مطالب فوق می توان نتیجه گیری نمود که با توجه به ناقص بودن فرایند معدنی شدن ماده آلی و شکستن ماده آلی به ترکیبات غیر حلقوی ساده و قابل تجزیه بیولوژیکی می توان برای معدنی شدن و حذف کامل ۴- کلروفنل از محلولهای آبی، از یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته به عنوان پیش تصفیه، و فرایند بیولوژیکی در ادامه استفاده نمود.

محدودیت ها

خطرات کار با اکسیدکننده قوی پراکسید هیدروژن، نحوه اختلاط صحیح پودر آهن در نمونه ها، انجام فیلتراسیون صحیح نمونه ها قبل از قرائت توسط فیلتراسیون از جمله مسائلی هستند که در حین آزمایشات ایجاد مشکلات فراوانی می کنند، لذا لازم است در رابطه با این موارد دقت و احتیاطات لازم لحاظ شود.

تشکر و قدردانی

این کار حاصل طرح پژوهشی می باشد. نویسندگان مقاله بر خود لازم می دانند مراتب قدردانی و سپاس خود را از مسئولین

شده رو به افزایش گذاشت. در زمان ۵ دقیقه که به عنوان زمان بهینه فرایند در نظر گرفته شد حداکثر کارایی فرایند اکسیداسیون صورت گرفته و حداکثر پیوند های موجود شکسته شده است لذا از این زمان به بعد چون واکنش دیگری انجام نمی شود، میزان یون کلرور اندازه گیری شده نیز تغییری نمی کند. بنابراین با بررسی شکل ۶ به این نتیجه می رسیم که افزایش میزان یون کلرور اندازه گیری شده نشان دهنده شکست پیوند کل موجود در ترکیب ۴- کلروفنل است و از آنجایی که هرچه قدر میزان پیوند کلر با ترکیب اولیه کمتر شود تجزیه پذیری ترکیب را بهبود می بخشد، می توان نتیجه گرفت ترکیبات واسطه تولیدی دارای قابلیت تجزیه پذیری بیشتری هستند (۱۰).

در نهایت با توجه به شکل ۷ به این نتیجه می رسیم که میزان جذب UV_{215} با افزایش زمان اکسیداسیون کاهش می یابد و از آنجایی که میزان UV_{215} نشان دهنده ترکیبات فنلی می باشد لذا می توان نتیجه گیری کرد که میزان ترکیبات دارای حلقه آروماتیک بنزنی نمونه در طی فرایند کاهش یافته است. این امر نیز به نوبه خود نشان دهنده بهبود تجزیه پذیری ترکیبات واسطه ای تولیدی در فرایند می باشد. فرخی نیز در تجزیه پنتاکلروفنل با استفاده از فرایند فتون به این نتیجه رسید که میزان جذب UV_{215} پس از گذشت زمان ۲/۵ ساعت به حداقل میزان خود رسیده و به این ترتیب مشخص شد که میزان ترکیبات واسطه با ساختار غیر حلقوی افزایش یافته است (۱۰).

بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده از این تحقیق می توان موارد زیر را ذکر نمود.



دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی و پژوهش نهایت همکاری را مبذول داشتند اعلام نمایند.
کارشناسان محترم آزمایشگاه شیمی که در انجام این

References

- 1-Radhika M, Palanivelu K. Adsorptive removal of chlorophenols aqueous solutions by low cost adsorbent-kinetics and isotherms analysis. *Journal of Hazardous Material* 2006; 138:116-24.
- 2-Farrokhi M, Naseri S, Mesdaghinia AR, et al. Oxidation of pentachlorophenol by fenton reagent. *Iranian Journal public Health* 2003; 32:6-10.
- 3-Mahajanata SP. *Pollution control in process industrial*. 2nd ed. New Delhi: MC Grow-Hill; 1991:114-117
- 4-Malakotian M, Asadi M. Efficiency of fenton oxidation process in removal of phenol in aqueous solution. *Journal water and wastewater* 2010; 10: 46-52
- 5- Hollender J , Hopp J , Dott W. Degradation of 4-chlorophenol via the meta cleavage pathway by comamonas testosteroni JH5. *Applied and environmental microbiology* 1997; 11: 4567-72
- 6-Rodriguez M. *Fenton and UV-Vis Based Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment, Degradation, Mineralization and Biodegradability Enhancement*, [PhD thesis]. Department of Chemical Engineering, University of Barcelona. 2003
- 7-Juang R, Tseng R.L. Adsorption isotherm of phenolic compounds from aqueous solution onto activated carbon fibres. *Journal Chemical Engineering Data* 1996; 41:487-92
- 8- Ozbelge T A, Ozbelge H.O, Bakaya S.Z. Removal of phenolic compounds from rubber –textile wastewater by physicochemical methods. *Journal Chemical Engineering process* 2001; 41:719-30
- 9-Yapar S, klahre P, Klumpp E. Hydrotalcite as a potential sorbent for the removal of 2,4 Dichlorophenol. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science* 2004; 28:41-8
- 10-Farrokhi M. *Investigation of combined system efficiency (Advanced Oxidation/Activated Sludge) for biological degradation of resistant synthetic compounds*. [PhD thesis] , Tarbiat Modares university. 2004
- 11-Aliabadi M, Mirarefin S.M, Moghadam M. Application of Fenton Advanced Oxidation in removal of pollution from industrial effluents. *Journal of Advanced Research* 2004; 2:49-53
- 12- Matheson L J, Tratnyek P.G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environmental Science Technology* 1994; 28 : 2045-53
- 13-Daneshvar N, Vatanpour V, khataee RA, et al. Decolorization of mixture of dye containing Malachite Green and Orange II by Fenton –like reagent. *Journal of color science and technology* 2008; 1:83-9



- 14- Hrvoje K, Natalija K, Lidija S. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. *Journal of Photochemistry and Photobiology* 2006; 181: 195–202
- 15- Keenan Ch R, Sedlak D L. Factors affecting the yield of oxidations from the reaction of nanoparticulate Zero-Valent Iron and oxygen. *Environmental Science Technology* 2008; 42: 1262-67
- 16-Tao Z, Yaozhong L, Jing J, et al. Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/H₂O₂ Fenton-like system: Kinetic, pathway and effect factors. *Separation Purification Technology* 2008; 62: 551-58
- 17-Wen S, Kuo L, Wu N. Fenton degradation of 4-chlorophenol contaminated water promoted by solar irradiation. *Solar Energy* 2009; 84:59-65
- 18-Sedlak DL, Andren AW. Oxidation of chlorobenzene with fenton reagent. *Environment Science Technology* 1991; 25: 772-82
- 19-Xu X, Zhao W, Huang Y, et al. 2-chlorophenol oxidation kinetic by photo-assisted Fenton process. *Journal of Environmental Sciences* 2003; 15: 475-81
- 20- Zhihui A, Peng Y, Xiaohua L. Degradation of 4-Chlorophenol by a Microwave Assisted Photocatalysis Method. *Hazardous Materials* 2005; 124: 147–52
- 21- Murcia MD, Gomez M, Gomez E, et al. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Degrading 4-Chlorophenol. *Engineering and Technology* 2009; 55: 249-53



Investigation of Fenton-like Process Efficiency in 4-Chlorophenol Removal from Aquatic Environment

Sheikmohammadi A(MS.c)¹ Manshoury M(Ph.D)² Yazdanbakhsh A. R(Ph.D)³ Sardar M(MS.c)^{*4}

1. Instructor, Department of Environmental Health Engineering, Lorestan University of Medical Sciences, Khamabab, Iran.

2. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Shaheed Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

3. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Shaheed Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

4. Corresponding Author: MSC, Department of Environmental Health Engineering, Lorestan University of Medical Sciences, Khamabab, Iran.

Abstract

Background: 4-Chlorophenol is used frequently in industries including refineries petrochemical, industries pesticide industries and many others. This compound causes damage to environment. The purpose of this research was the survey of 4-chlorophenole degradation by Fe^0/H_2O_2 of synthetic wastewater and resulting intermediate compounds.

Methods: This study is an applied- experimental research which was performed in laboratory scale. The parameters such as pH, hydrogen peroxide, contact time, iron powder and mixing velocity were investigated in the removal of 4-chlorophenole. UV_{215} and COD indexes were studied related to produced intermediate compounds .

Results: The best conditions for the removal of 4-chlorophenol were achieved in pH 4, the ratio of hydrogen peroxide to 4-chlorophenol 18.8, the ratio of hydrogen peroxide to iron powder 0.4, contact time of 5min and mixing velocity of 180rpm. For investigating mineralization of 4-chlorophenol, COD index was used It was observed that 4-chlorophenol was not mineralized absolutely. Decrease of chlorinated properties and aromatic compounds in solution, as well as improve ment of 4- chlorophenol decomposition were achieved with increasing chloral ion and UV_{215} index in 5minute.

Conclusion: Regarding the results and considering the high resistance of 4-chlorophenole in biological treatment, can be used Fe^0/H_2O_2 for producing compounds with high decomposition and low toxicity

Keywords: Advanced oxidation process, Fenton-like, 4- chlorophenole, COD, Chemical degradation