

ارزیابی عملکرد فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از آلومینای فعال در حذف پنتاکلرو فنل از محلولهای آبی و بررسی ترکیبات واسط تولیدی

دکتر علیرضا رحمانی*، دکتر قربان عسگری**، فاطمه سمیعی***

دریافت: ۹۱/۵/۲۴، پذیرش: ۹۱/۱۰/۱۲

چکیده:

مقدمه و هدف: پنتاکلرو فنل یکی از ترکیبات مقاوم فنلی بوده که به علت دارا بودن سمیت بالا و پتانسیل سرطانزایی، در دسته آلاینده های دارای اولویت سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) طبقه بندی گردیده است. از این رو حذف این آلاینده در طی فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب امری ضروری است. این مطالعه با هدف ارزیابی عملکرد فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در حذف پنتاکلرو فنل از محلول های آبی و همچنین بررسی ترکیبات واسط تولیدی انجام شده است.

روش کار: این مطالعه از نوع تجربی بوده که در آن از فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از آلومینای فعال به عنوان کاتالیزور جهت حذف پنتاکلرو فنل استفاده شده است. آزمایشات مربوط به ازن زنی در یک راکتور با جریان نیمه منقطع انجام و غلظت ازن به روش یدومتری تعیین گردیده است. پارامترهای موثر بر فرآیند شامل: pH محلول، زمان تماس، غلظت ازن در محلول و میزان کاتالیست مورد بررسی قرار گرفته و نتایج فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با فرآیند ازن زنی متداول مقایسه شده است. تغییرات غلظت پنتاکلرو فنل در نمونه های مورد نظر نیز با استفاده از دستگاه HPLC مجهز به آشکار ساز UV در طول موج ۲۵۴ نانومتر اندازه گیری شده است.

نتایج: یافته های مورد بررسی در هر دو فرآیند ازن زنی ساده و کاتالیزوری نشان داد که با افزایش pH، زمان تماس و غلظت ازن محلول، راندمان حذف افزایش می یابد. همچنین در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با افزایش میزان کاتالیزور راندمان افزایش می یابد. میزان تجزیه پذیری پنتاکلرو فنل در فرآیند ازن زنی ساده ۸۹٪ و در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری ۱۰۰٪ در مدت زمان ۶۰ دقیقه بدست آمد و pH_{zpc} آلومینای فعال ۸/۶ تعیین گردید.

نتیجه نهایی: با توجه به عملکرد بالای آلومینای فعال در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری و افزایش راندمان حذف پنتاکلرو فنل در مقایسه با فرآیند ازن زنی ساده و همچنین سهولت استفاده، کاربرد این کاتالیست در فرآیند ازن زنی به منظور تسریع فرآیند تجزیه پنتاکلرو فنل و ترکیبات مشابه پیشنهاد می گردد.

کلید واژه ها: آلودگی آب / ازن / اکسید آلومینیوم / پنتاکلرو فنل

مقدمه:

مورد توجه بوده و همواره نگرانی هایی را در محیط زیست به وجود آورده است، فنل می باشد (۱). فنل یک ترکیب آلی حلقوی است که دارای سمیت بالایی بوده و در پسابهای کشاورزی به دلیل استفاده از برخی آفت کش ها و پسابهای صناعی مانند صنایع دارویی، پتروشیمی و نیروگاه ها با سوخت زغال سنگ به وفور یافت می شود (۳-۱). ترکیبات فنلی در دسته آلاینده های دارای اولویت طبقه بندی شده اند و حتی در غلظت های پایین هم

با توجه به کمبود آب و بروز مشکلات زیست محیطی در طی سالیان اخیر، تصفیه فاضلاب ها و استفاده مجدد از آنها جزء مهمترین مسائل روزمره قرار گرفته است. این عملیات با استفاده از فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی انجام شده و تا حصول کیفیت پساب خروجی به سطح استانداردهای موجود، ادامه می یابد. یکی از معمولترین آلاینده های آلی که در فاضلاب های صنعتی

* استاد مهندسی بهداشت محیط مرکز تحقیقات علوم بهداشتی دانشگاه علوم پزشکی همدان

** استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان

*** کارشناسی ارشد گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان (samiee_fateme@yahoo.com)

منیزیم با پایه آلومینا (۱۷)، ماسه طبیعی و زئولیت به عنوان جاذب، کاتالیست و همچنین پایه ای برای تثبیت کاتالیست ها (۱۸)، به منظور ارتقا کارایی فرآیند ازن زنی بهره گرفته شده است. در بین این مواد آلومینا، آلومینای فعال و اکسیدهای فلزی با پایه آلومینا بطور موفقیت آمیزی در ازن زنی ترکیبات آلی بکار رفته اند. کاتالیست هایی همچون $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، $\text{CO}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ به منظور تسریع فرآیند تجزیه فنل، ترکیبات فنلی و برخی از اسیدهای کربوکسیلیک مورد استفاده قرار گرفته اند (۲۲-۱۹). بازده کاتالیستهای مورد استفاده، به روش و شرایط تولید آنها بستگی دارد (۲۱).

لازم به ذکر است که با توجه به مطالعات انجام شده، ازن زنی PCP، باعث تولید برخی ترکیبات واسط می گردد که تتراکلروهیدروکینون (TCHQ) تتراکلروبنزوکینون (TCBQ) و تتراکلروکتکول (TCCA) از مهمترین این ترکیبات می باشند (۲۴، ۲۳). از آنجا که از دیدگاه زیست محیطی کاهش محصولات جانبی تولیدی در طی فرآیند های مختلف تصفیه، امری ضروری است، لذا سازمان جهانی بهداشت (WHO) تعیین حداکثر غلظت مجاز (MCL) را علاوه بر ترکیبات اصلی برای محصولات جانبی نیز ضروری می داند (۲۵). اطلاع از تولید محصولات جانبی در طی فرآیندهای تصفیه، نه تنها موجب انتخاب روش مناسب تصفیه می گردد، بلکه ادامه تصفیه تا به حداقل رساندن آلاینده اصلی و ترکیبات واسطه تولیدی را نیز موجب می شود.

با توجه به سابقه کاربرد اکسید های آلومینیوم در فرآیندهای مختلف تصفیه، در این مطالعه حذف پنتاکلروفنل از محلول های آبی توسط فرآیندهای ازن زنی ساده و کاتالیزوری با استفاده از آلومینای فعال و همچنین تشکیل ترکیبات واسط مورد بررسی قرار گرفته است.

روش کار:

در این مطالعه تجربی، کارایی SOP و COP با استفاده از آلومینای فعال در حذف PCP از محلول های آبی و همچنین ترکیبات واسط تولیدی، مورد ارزیابی قرار گرفته و تاثیر پارامترهای مختلفی از جمله زمان تماس (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ دقیقه)، pH (۳، ۸، ۱۰) و غلظت ازن محلول (تغییر دبی ژنراتور اکسیژن در دامنه ۵-۱ mlO₂/min) در هر دو فرآیند و میزان کاتالیزور (۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷۵

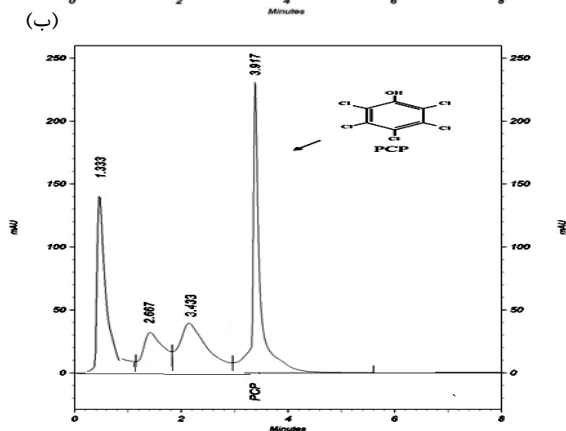
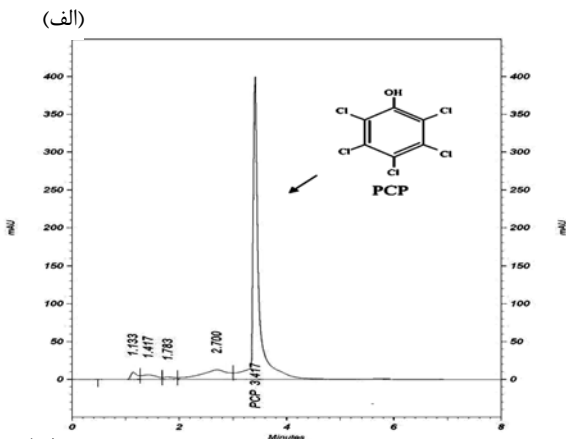
دارای اثرات زیان آور بر روی انسان، حیوانات و گیاهان می باشند (۴، ۵). پنتا کلروفنل (Pentachlorophenol; PCP) یکی از مشتقات خانواده فنل است که به علت دارا بودن ۵ اتم کلر بر روی حلقه بنزنی، بیشتر از سایر مشتقات فنل مورد توجه قرار گرفته است. PCP خالص به صورت کریستالهای بیرنگ با بوی شدید و به رنگ سفید، قهوه ای و یا خاکستری تیره می باشد (۵-۸). PCP به مقدار زیاد در ساخت بیوسایدها، نگهدارنده چوب، ساخت ترکیبات علف کش و تقویت پل های چوبی و حصارها مورد استفاده قرار می گیرد. با توجه به اثرات بهداشتی این ترکیب روشهای مختلفی جهت حذف آن مورد بررسی قرار گرفته که از جمله می توان به فرآیند جذب توسط کربن فعال، فرآیندهای اکسیداسیون متداول و اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Process; AOPs) نظیر هیدروژن پراکساید/مایکروویو و هیدروژن پراکساید/اشعه ماوراء بنفش و ... اشاره کرد (۹). فرآیندهای AOP نظیر ازن/پراکسید هیدروژن، ازن/اشعه ماورابنفش، پراکسید هیدروژن/اشعه ماورابنفش، Fe^{2+} / پراکسید هیدروژن جهت تجزیه آلاینده های آلی غیرقابل تجزیه بیولوژیک از پسابهای صنعتی گزینه ای مناسب در مقایسه با روشهای متداول تصفیه می باشند (۱۱، ۱۰). حذف آلاینده ها به روش AOP بر پایه تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا بوده که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می کند. این رادیکال های ناپایدار به شدت فعال بوده و از طریق واکنشهای شیمیایی و یا فتوشیمیایی در محل تولید می شوند. رادیکال های آزاد، اکسیدان بسیار قوی بوده و به سرعت به مولکول های مواد آلی حمله کرده و یک اتم هیدروژن از ساختار آن جدا می کنند. در این روش اگر زمان تصفیه کافی باشد، معدنی شدن کامل امکان پذیر است (۱۳، ۱۲). از آنجایی که فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته گران قیمت بوده و دارای هزینه بهره برداری بالایی می باشند، در طی سالهای اخیر، رویکرد جدیدی از فرآیند ازنی زنی ساده (Simple Ozonation Process; SOP) تحت عنوان فرآیند ازن زنی کاتالیزوری (Catalytic Ozonation Process; COP) مورد توجه قرار گرفته است (۱۴).

در این فرآیندها به منظور ارتقا کارایی فرآیند ازن زنی از مواد متنوعی نظیر آلومینای فعال (۱۶، ۱۵)، اکسیدهای

حل کردن پودر PCP در محلول ۰/۱ mol/L هیدروکسید سدیم آماده گردید و سپس غلظتهای مورد نظر از محلول استوک با آب دیونیز تهیه شد. اندازه گیری غلظت PCP در محلول با استفاده از دستگاه HPLC (Knauer, Germany) مجهز به آشکارساز UV (K2600, Knauer, Germany) در طول موج ۲۵۴ نانومتر، فاز متحرک ۰/۶۰ استونیتریل، ۰/۴۰ آب دیونیزه (۰/۱ استیک اسید) و ستون ۵-μm C18 (۴/۶ mm × ۲۵۰ mm) انجام پذیرفت. همچنین pH_{ZPC} آلومینا به عنوان یکی از مهمترین خصوصیات کاتالیزور تعیین گردید (۲۷).

نتایج:

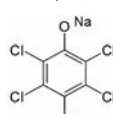
نتایج آزمایشگاهی تجزیه PCP: شکل ۱ (الف) کروماتوگراف HPLC-UV مربوط به پنتاکلوروفنل قبل از انجام فرآیند ازن زنی را نشان می دهد. زمان ماند (Retention Time) آلاینده مورد نظر ۴ ± ۰/۵ دقیقه تعیین شد. شکل ۱ (ب) نیز کروماتوگراف های مربوط به PCP و ترکیبات واسط تولیدی را بعد از فرآیند ازن زنی در زمان و غلظت خاص، نشان می دهد.



شکل ۱: (الف) کروماتوگراف مربوط به PCP قبل از فرآیند ازن زنی. (ب) کروماتوگراف های مربوط به PCP و ترکیبات واسطه تولید شده بعد از فرآیند ازن زنی

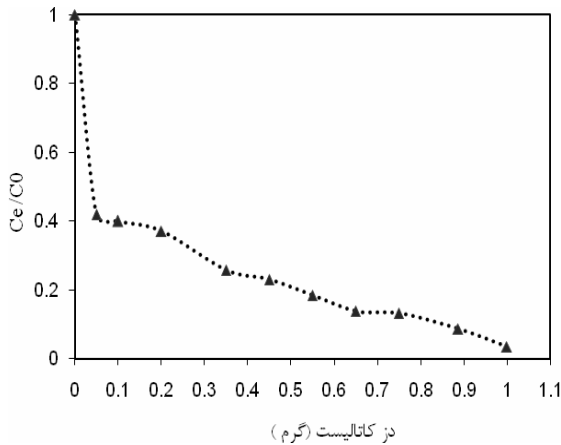
و ۱ گرم) در COP مورد مطالعه قرار گرفته است. بدین منظور جهت انجام آزمایشات و تعیین شرایط بهینه، محلولی از PCP با غلظت و pH مشخص داخل راکتور تحت ازن زنی قرار گرفت و در فواصل زمانی ۳ دقیقه، نمونه برداری انجام شد تا بدین طریق زمان بهینه ازن زنی تعیین گردد. این آزمایش بدون حضور کاتالیست در SOP نیز انجام شد. در ادامه آزمایشات جهت تعیین پارامترهای بهینه دیگر (زمان تماس، میزان کاتالیست و غلظت ازن محلول) آزمایش COD نیز در آخرین مرحله از آزمونها به منظور تعیین میزان حذف PCP، انجام گردید. پنتاکلوروفنل نمک سود (Na-PCP) با درجه خلوص ۰/۹۸ از شرکت Aldrich و اکسید آلومینیوم (Al₂O₃) از شرکت Merck تهیه گردید. میزان سطح قابل دسترس و اندازه قطر منافذ کاتالیست مورد استفاده به ترتیب ۱۵۵ میلی گرم در متر مربع و ۵۸ آنگستروم بود. ساختار مولکولی و خصوصیات شیمیایی Na-PCP مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است (۲۳).

جدول ۱: ساختار مولکولی و مشخصات پنتاکلوروفنل نمک سود

خواص شیمیایی Na-PCP	
C ₆ HCl ₅ NaO	فرمول شیمیایی
۵۰۴۰۳۰۲- پنتاکلوروفنل	نام گذاری آیوپاک
۱/۹۷۸	دانسیته (g/cm ³ at 22 °C)
۲۶۶/۳۴	جرم مولکولی (g/mol)
۰/۰۲	حلالیت در آب (g/L at 30°C)
۰/۰۰۸	فشار بخار (Pa at 20°C)
	ساختار مولکولی

در این مطالعه جهت ازن زنی نمونه ها از ژنراتور ARDA ساخت کشور فرانسه، مدل COG-1A و با ظرفیت ۵ گرم بر ساعت ازن استفاده گردید. آزمایشات در یک راکتور به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر صورت گرفت. لازم بذکر است کلیه آزمایشات انجام شده بر پایه روش های موجود در کتاب روش های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب صورت گرفته است (۲۶).

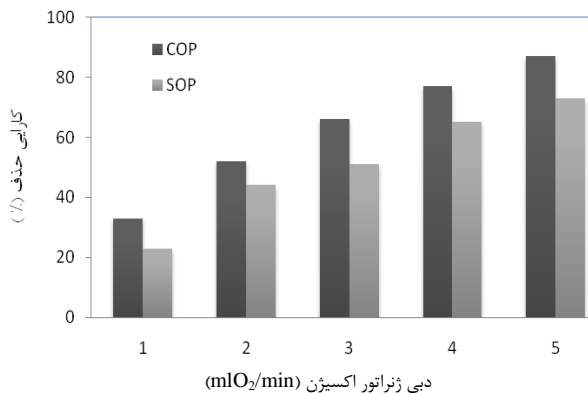
جهت آماده سازی آلومینای فعال، این ماده ابتدا به مدت ۲ ساعت توسط آب مقطر در حال جوشیدن شسته شده و سپس در آن ۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت خشک گردید. محلول استوک با غلظت ۱۰۰۰ mg/L از



شکل ۳: تاثیر دز کاتالیست در حذف PCP در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری

غلظت PCP ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه، pH=۸، حجم محلول ۴۰۰ میلی لیتر، غلظت ازن ۰/۴۹ میلی گرم در دقیقه

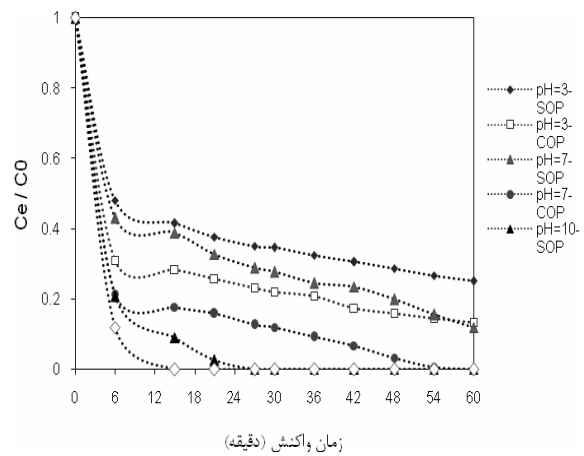
بررسی تاثیر تغییرات غلظت ازن محلول در حذف PCP: با توجه به این که ژنراتور ازن مورد استفاده در این مطالعه، قابلیت تغییر دبی ازن را دارا نبود، لذا جهت بررسی تغییرات غلظت ازن، دبی ژنراتور اکسیژن (۵-۱ میلی لیتر در دقیقه) تغییر داده شد و جهت تعیین غلظت ازن محلول در راکتور از روش تیتراسیون یدومتری استفاده گردید (۲۶). در این روش خروجی ژنراتور ازن به وسیله عبور گاز از دو سری ظرف محتوی یدید پتاسیم (KI) به مدت ۱۰ دقیقه تعیین شد. غلظت ازن محلول در هنگامی که دبی ژنراتور اکسیژن ۵ میلی لیتر در دقیقه بود، ۰/۴۹ میلی گرم بر دقیقه محاسبه گردید. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می گردد با افزایش میزان دبی دستگاه مولد اکسیژن و به تبع آن غلظت ازن محلول در راکتور، کارایی حذف نیز افزایش پیدا می کند.



شکل ۴: تاثیر دز ازن محلول در حذف PCP

غلظت PCP ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، pH=۸، دز کاتالیزور ۰/۷۵ گرم در ۴۰۰ میلی لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه

تعیین تاثیر pH و زمان تماس بر کارایی حذف PCP: نتایج حاصل از تاثیر pH (۳، ۸ و ۱۰) در SOP و COP در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: تاثیر pH و زمان تماس بر کارایی حذف PCP در فرآیند ازن زنی ساده و کاتالیزوری

غلظت PCP ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دز کاتالیست ۰/۷۵ گرم در ۴۰۰ میلی لیتر، غلظت ازن ۰/۴۹ میلی گرم در دقیقه

این نتایج تاثیر pH های مورد بررسی در تغییرات شدید رنگ محلول PCP را در طی ازن زنی تأیید نمود. بطوریکه رنگ محلول از زرد در pH=۳ به نارنجی در pH=۸ و نارنجی مایل به قهوه ای در pH=۱۰ تغییر یافت. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود پس از گذشت ۶۰ دقیقه، در SOP، با افزایش pH کارایی حذف PCP از ۷۴٪ به ۸۹٪ و در COP بعد از گذشت همان زمان، میزان حذف PCP از ۸۸٪ به ۱۰۰٪ افزایش یافته است. با توجه به نتایج، COP در مقایسه با SOP، در کلیه زمان های تماس عملکرد بهتری داشته است. همچنین نتایج نشان می دهد که در کلیه pH های مورد بررسی، فرآیند ازن زنی کاتالیزوری عملکرد بهتری در مقایسه با فرآیند ازن زنی ساده دارد.

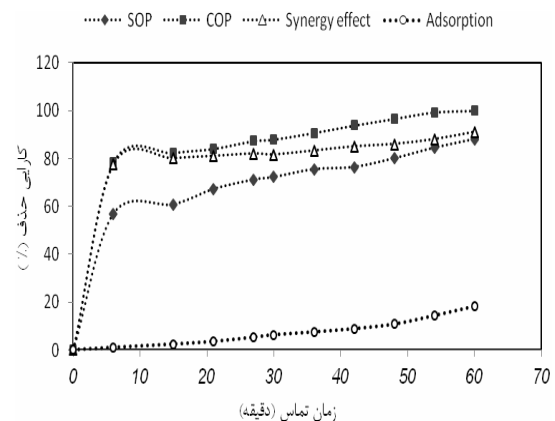
تعیین تاثیر مقدار کاتالیست بر کارایی حذف PCP: نتایج حاصل از تاثیر مقدار کاتالیست بر COP در شکل ۳ نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهد در زمان تماس ۳۰ دقیقه، با افزایش میزان کاتالیست از ۰/۰۵ گرم به ۱ گرم کارایی حذف PCP از ۵۷/۴۳٪ به ۹۷/۸۶٪ افزایش یافته است. همچنین با استفاده از این نتایج مقدار بهینه کاتالیست برابر با ۰/۷۵ گرم تعیین گردید.

این نتایج نشان می‌دهند که در هر دو فرآیند، کارایی حذف PCP و COD با افزایش غلظت اولیه کاهش پیدا می‌کنند. همچنین کارایی حذف PCP در مدت زمان ۱۵ و ۳۰ دقیقه و غلظت اولیه ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، در COP به ترتیب ۸۲٪، ۸۸٪ و SOP ۶۰٪ و ۷۲٪ تعیین گردید.

بحث:

نتایج حاصل از تاثیر pH ۳، ۸ و ۱۰، بیانگر این موضوع است که با افزایش pH محلول، کارایی حذف نیز افزایش پیدا می‌کند. همانطور که نتایج نشان می‌دهد، تاثیر pH بر عملکرد COP، در مدت زمان تماس کمتر از ۳۰ دقیقه بسیار مشخص می‌باشد. بیشترین درصد حذف توسط این فرآیند، در pH = ۱۰ اندازه‌گیری گردید. در این pH در مدت زمان ۹ دقیقه، ۹۵٪ از PCP تجزیه شد و کارایی حذف در ۱۲ دقیقه به ۹۹٪ و در زمان‌های بعدی به ۱۰۰٪ افزایش یافت. همانطور که نتایج نشان می‌دهند در کلیه pH های مورد بررسی، COP عملکرد بهتری در مقایسه با SOP دارد و با افزایش pH، روند حذف افزایش می‌یابد. بطور کلی می‌توان گفت در ازن زنی کاتالیستی ناهمگن، خصوصیات سطح (pH_{zpc}) و چگالی گروه‌های هیدروکسیل سطح کاتالیست، نقش مهمی در فرآیند ازن زنی ایفا می‌کنند (۲۸). سطح اکسیدهای فلزی به علت وجود الکترونها غیر اشباع، قادر به جذب مولکولهای آب بوده که همین امر باعث تشکیل گروه‌های هیدروکسیل در سطح می‌گردد، سپس بارهای سطحی اکسیدهای فلزی به تعادل پروتونی رسیده و بر همین اساس گروه‌های هیدروکسیل سطح، الگوهای متفاوتی از بار الکتریکی را در pH های مختلف ارائه می‌کنند (۲۹). به همین علت pH محلول یکی از مهمترین فاکتورهای موثر سطحی در اکسیدهای فلزی از جمله اکسیدهای آلومینیوم و تجزیه ازن می‌باشد. کیوای و همکارانش در سال ۲۰۰۹ به بررسی تاثیر خصوصیات سطح اکسید آلومینیوم بر ازن زنی کاتالیستی ۲، ۴-تری کلروانیزول (ماده تولیدی توسط میکروارگانیزم‌ها) پرداخته و اظهار داشتند که pH محلول بر عملکرد آلومینا در فرآیند ازن زنی موثر است. آنها در مطالعه خود، عملکرد این کاتالیست را در pH های ۲ تا ۱۴ ارزیابی کرده و بعد از ترسیم

در مدت زمان ۳۰ دقیقه راندمان حذف در COP از ۳۳٪ به ۸۸٪ و در SOP از ۲۸٪ به ۷۲٪ افزایش یافته است. با توجه به نتایج، دبی بهینه ژنراتور اکسیژن ml/O₂ ۵ تعیین گردید که در این شرایط غلظت ازن محلول در راکتور ۰/۴۹ میلی گرم بر دقیقه تعیین گردید. بررسی تاثیر خاصیت تشدیدکنندگی آلومینا در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری: جهت تعیین تاثیر تشدیدکنندگی آلومینا در COP، آزمایشات مربوط به جذب به منظور تعیین تاثیر آلومینا به عنوان جاذب در مدت ۶۰ دقیقه انجام شد. نتایج نشان دهنده افزایش کارایی فرآیند می‌باشد (شکل ۵).

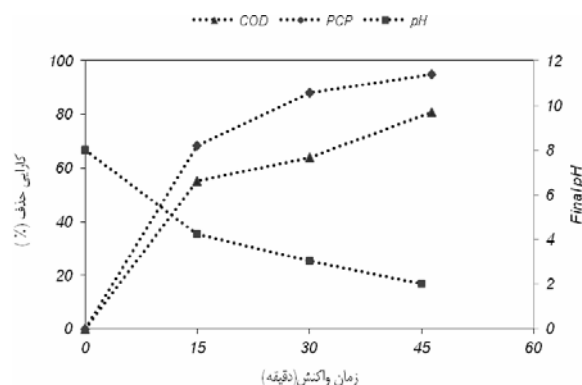


شکل ۵: بررسی تاثیر تشدیدکنندگی آلومینا در فرآیند

ازن زنی کاتالیزوری

غلظت اولیه PCP ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، دز کاتالیست: ۰/۷۵ گرم در ۴۰۰ میلی لیتر، pH = ۸، غلظت ازن محلول ۰/۴۹ میلی گرم در دقیقه

بررسی تاثیر فرآیند ازن زنی ساده و کاتالیزوری در حذف COD در شرایط بهینه: نتایج حاصل از تاثیر SOP و COP در حذف COD در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶: حذف COD و PCP در فرآیند COP

زمان تماس ۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه، دز کاتالیزور ۰/۷۵ گرم در ۴۰۰ میلی لیتر، pH = ۸، غلظت ازن محلول ۰/۴۹ میلی گرم در دقیقه

همکارانش در رابطه با ترکیبات حلقوی ایجاد شده در طی فرآیند ازن زنی PCP صورت گرفت، TCHQ، TCBQ و TCCA به عنوان سه ترکیب واسط عمده در طی ازن زنی PCP معرفی شده که تولید این ترکیبات با نسبت مولی ازن ارتباط داشت. به طوری که افزایش این نسبت (<1)، میزان سه ترکیب مذکور در محلول را افزایش و کاهش آن (>1)، میزان TCHA و TCBQ را در محلول کاهش می داد (۳۲) با توجه به نتایج تحقیقات انجام شده و شناسایی سه پیک عمده علاوه بر پیک PCP در مطالعه حاضر، می توان نتیجه گرفت که پیک های فرعی مشاهده شده، همان ترکیبات واسط مشخص شده (TCHQ، TCBQ و TCCA) در بررسی های قبلی می باشند.

در بررسی تاثیر مقدار کاتالیست در حذف PCP در COP، نتایج نشان داد که با افزایش مقدار کاتالیزور کارایی حذف افزایش می یابد. این افزایش تجزیه در فرآیند ازن زنی کاتالیستی در نتیجه افزایش تجزیه ازن که در سطح اکسید آلومینیوم اتفاق می افتد، می باشد که منجر به افزایش غلظت رادیکال ها در سطح و در حجم مایع می شود. کیو ای و همکارانش به بررسی ارتباط بین فعالیت کاتالیستی اکسید آلومینیوم و چگالی گروه های هیدروکسیل موجود در سطح آن پرداختند. نتایج حاصله نشان داد که گروه های هیدروکسیل موجود در سطح اکسیدهای جامد فلزی، جایگاه های فعال در فرآیند ازن زنی کاتالیستی می باشند و با افزایش این گروه ها (گروه های هیدروکسیل موجود در سطح)، کارایی فرآیند ازن زنی افزایش می یابد. بنابراین با افزایش دز کاتالیست، گروه هیدروکسیل افزایش یافته و ازن بیشتری تجزیه می گردد (۳۰). همچنین موسوی و همکاران در سال ۲۰۰۹ مطالعه ای را در زمینه مقایسه کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیستی با کربن فعال با ازن زنی کاتالیستی توام با فرآیند بیولوژیکی جهت حذف فنل از فاضلاب های شور انجام داده و نتایج مطالعه آنان نشان داد که کارایی حذف فنل در مدت ۵ دقیقه، در حضور میزان ۲/۵ تا ۲۰ گرم بر لیتر از کاتالیست کربن فعال، از ۵۰٪ به ۹۷٪ افزایش یافته است. در این مطالعه مقدار بهینه کاتالیزور برابر با ۲۰ گرم بر لیتر تعیین شد (۳۳).

نتایج بدست آمده از این پژوهش نشان داد که با افزایش دبی ژنراتور اکسیژن، میزان ازن محلول و در نتیجه

نمودار تاثیر pH، مشاهده کردند که در یک نقطه از نمودار، انحنا خاصی وجود دارد. این انحنا زمانی نمایان می شد که pH محلول به محدوده ۸/۲۷ می رسید. نقطه انحنا در نمودار، بیانگر بیشترین تاثیر کاتالیست بر فرآیند در دامنه pH مورد نظر بوده که این نقطه همان pH_{zpc} کاتالیست می باشد. آنها به این نتیجه رسیدند که هر چه pH محلول به pH_{zpc} کاتالیست نزدیک تر باشد، آلومینا تاثیر بیشتری بر تجزیه ازن می گذارد (۳۰). بر این اساس در مطالعه حاضر با توجه به pH_{zpc} آلومینا (۸/۶) و همچنین با توجه به مسائل اقتصادی ناشی از افزایش pH، ادامه آزمایشات در $pH=8$ انجام پذیرفت.

همچنین نتایج حاصل از تاثیر pH های مختلف (۳، ۸ و ۱۰) در این مطالعه، تغییرات شدید رنگ محلول PCP را در طی ازن زنی مشخص نمود، که این نتایج با یافته های هونگ و همکارانش که در سال ۲۰۰۲ تجزیه PCP را توسط فرآیند ازن زنی و تجزیه پذیری بیولوژیکی ترکیبات واسط مورد بررسی قرار دادند، مطابقت دارد. آنها اعلام نمودند که در طی ۷ دقیقه اول ازن زنی، رنگ محلول PCP به علت تولید ترکیبات کینون و کتون از زرد به قرمز تغییر می یابد و سپس در طی ۴۵ دقیقه، به آرامی از شدت رنگ محلول کاسته می شود. آنها همچنین تغییرات رنگ محلول را توسط تغییرات جذب طیف نوری مشخص کرده و اظهار نمودند که طیف نوری و تغییرات جذب آن در طی ازن زنی در pH های مختلف کاملاً متفاوت بوده و این خود ناشی از تولید محصولات جانبی و تعادل اسیدهای آلی در pH های متفاوت است (۳۱).

همانطور که در نتایج این مطالعه مشاهده شد، در بین کروماتوگراف های PCP بعد از ازن زنی، علاوه بر پیک PCP، سه پیک دیگر نیز قبل از پیک اصلی قابل تشخیص است. این سه پیک بیانگر محصولات واسط تولیدی در طی فرآیند ازن زنی می باشند. این یافته ها با نتایج تحقیقات هونگ و بتنیز و همکارانشان در سال ۲۰۰۳ مطابقت دارد. آنها اعلام کردند که ازن زنی PCP موجب تولید TCHQ، TCBQ و TCCA شده که با ادامه ازن زنی به کتونها و اسیدهای آلی تبدیل می شوند و از طرفی غلظت این ترکیبات در شرایط اسیدی بیشتر می باشد (۲۳، ۲۴). در تحقیق دیگری که توسط سانگ و

بررسی حذف پنتاکلروفنل توسط فرآیند ازن زنی، تولید ترکیبات واسط از جمله اسیدهای آلی در طی فرآیند ازن زنی PCP و کاهش pH نهایی محلول را گزارش کردند (۳۱).

نتیجه نهایی:

در این مطالعه قابلیت SOP و COP توسط آلومینای فعال جهت حذف PCP از محیط های آبی و همچنین تولید ترکیبات واسط در طی فرآیند ازن زنی مورد بررسی قرار گرفت و اثرات برخی متغیرهای کاربردی بر عملکرد هر دو فرآیند جهت تعیین شرایط بهینه آزمایشات ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که افزایش میزان کاتالیزور، زمان تماس، pH و غلظت ازن محلول باعث افزایش کارایی حذف PCP و COD می گردد. همچنین نتایج بیانگر این است که COP نسبت به SOP تاثیر بیشتری در حذف PCP دارد بطوریکه در COP طی مدت زمان ۱۵ دقیقه غلظت PCP و COD از ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب به ۳۵/۲ و ۱۸۰ میلی گرم در لیتر رسیده است. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده، فرآیند ازن زنی کاتالیستی توسط آلومینای فعال یک تکنولوژی امیدوار کننده و اقتصادی در جهت حذف پنتاکلروفنل و ترکیبات مشابه از محیط های آبی می باشد.

سپاسگزاری:

این مقاله برگرفته از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط مصوب دانشگاه علوم پزشکی همدان می باشد. نویسندگان از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه که این طرح را از لحاظ مالی حمایت نموده اند، تشکر و قدردانی می نمایند.

منابع:

1. Busca G, Berardinelli S, Resini C. Technologies for the removal of phenol from fluid stream: a short review of recent developments. *J Hazard Mater* 2008; 160(2-3): 265-288.
2. Chaichanawong J, Yamamoto T, Ohmori T. Enhancement effect of carbon adsorbent on ozonation of aqueous phenol. *J Hazard Mater* 2010; 175(1-3): 673-679.
3. Manojlovic D, Ostojic DR. Removal of phenol and chlorophenols from water by new ozone generator. *Desalination* 2007; 213: 116-122.
4. Navarro AE, Cuizano NA. Comparative study of the removal phenolic compounds by biological and non biological adsorbents. *J Hazard Mater* 2009; 164(2-3): 1439-1446.
5. Rahman RA, Nurina A. Pentachlorophenol removal

کارایی حذف PCP افزایش می یابد. بطوری که راندمان حذف در SOP و COP به ترتیب ۲ و ۲/۵ برابر، افزایش یافت. با بیشتر شدن میزان ازن محلول، تولید رادیکال های هیدروکسیل افزایش و در نتیجه مولکولهای بیشتری در تماس با رادیکالهای OH[°] قرار گرفته و اکسیده می شوند (۳۱).

همانطور که نتایج نشان می دهد اثر تشدید کنندگی در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با آلومینای فعال جهت حذف PCP قابل تشخیص است. به عنوان مثال، کارایی حذف در COP در ۶ و ۱۵ دقیقه به ترتیب ۲۴٪ و ۲۹٪ بیش از مجموع راندمان های حذف در فرآیند جذب توسط آلومینا و SOP می باشد.

در تحقیق موسوی و همکاران در زمینه مقایسه کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیستی با کربن فعال با ازن زنی کاتالیستی توام با فرآیند بیولوژیکی جهت حذف فنل از فاضلاب های شور تاثیر تشدید کنندگی کربن فعال را در COP مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصله نشان داد که کارایی حذف در COP در ۲/۵ و ۵ دقیقه به ترتیب ۵۶٪ و ۳۲٪ بیش از مجموع راندمان های حذف در فرآیند جذب توسط کربن فعال و SOP می باشد (۳۳).

همچنین نتایج نشان داد که کارایی حذف COD در ۱۵ دقیقه اول، ۵۵٪ و بعد از گذشت ۳۰ دقیقه ۸۱٪ بوده است. با توجه به نتایج بدست آمده حذف COD اندکی آهسته تر از حذف PCP صورت گرفته و pH نهایی محلول بعد از ازنی در زمانهای مختلف، کاهش محسوسی پیدا کرده است که این پدیده با نتایج تحقیق سانتوز و همکارانش مطابقت دارد. آنان در بررسی حذف فنل، مشاهده کردند که حذف COD اندکی آهسته تر از حذف PCP صورت گرفته و علت این پدیده را اینطور توجیه کردند که در ابتدای فرآیند ازن زنی، فنل به برخی ترکیبات آلی واسط مانند کتکول، بنزوکینون و استیک فرمیک اسید تبدیل می شود. به همین علت فنل در طی فرآیند ازن زنی کاهش پیدا کرده و ترکیبات واسط تولیدی باعث افزایش COD می گردند (۳۴) همچنین این نتایج با مطالعه موسوی و همکارانش در خصوص حذف فنل توسط فرآیند ازن زنی کاتالیستی/ بیولوژیکی مطابقت دارد، بطوریکه میزان حذف فنل بیشتر از حذف COD و pH نهایی محلول نیز کمتر از pH اولیه گزارش گردید (۳۳). هونگ و همکارانش در

- via adsorption and biodegradation. *World Acad Sci Eng Technol* 2009; 31:190-195.
6. Melim ES, Ferguson JF. Pentachlorophenol biodegradation kinetics of an oligotrophic fluidized-bed enrichment culture. *Appl Microbiol Biot* 1997; 47: 675-682.
 7. Ling N, Annchapman M. Effects of temperature and chemical formulation on the acute toxicity of pentachlorophenol to simocephalus virtuous. *Mar Freshwater Res* 1995; 29: 289-294.
 8. Schulz C, Butt W, Jiang H. Substance monograph: Pentachlorophenol Reference: Values and human. *Hyg Environ Health* 1997; 49: 212-222.
 9. Bi X, Wang P. Catalytic activity of CuO_n-La₂O₃/Al₂O₃ for microwave assisted ClO₂ catalytic oxidation of phenol wastewater. *J Hazard Mater* 2008; 154(1-3): 543-49.
 10. Jamshidi N, Torabian A, Azimi a. [Investigation of phenol removal in aqueous solution: Using advanced photochemical oxidation (AOP)]. *J Water Wastewater* 2009; 4: 24-29. (Persian)
 11. Daneshvar N, Salari D, Khataeel AR. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Photochem Photobiol* 2004; 62: 317-322.
 12. Azbar N, Yonar T. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* 2004; 55: 35-43.
 13. Al-Momeni F, Touraud E. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by UV photolysis. *Photochem* 2002; 135: 191-197.
 14. Neppolian B, Chio HC, Sakthivel S. Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere* 2002; 46: 1173-1181.
 15. Asadi A, Mehrvar M. Degradation of aqueous methyl tert-butyl ether by Photochemical, biological and their combined processes. *Photoenergy* 2006; 1-7.
 16. Dong Y, He K. Catalytic ozonation of azo dye active red X-3B in water with natural mineral brucite. *Catal Commun* 2007; 8: 1599-1603.
 17. Yang L, Hu Y. Catalytic ozonation of selected pharmaceuticals over mesoporous alumina-supported manganese oxide. *Environ Sci Technol* 2009; 43: 2525- 2529.
 18. Pocostales P, Álvarez P, Beltrán FJ. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceuticals compounds from water. *Chem Eng* 2011; 168: 1289-1295.
 19. Rosal R, Gonzalo M. Catalytic ozonation of atrazin and linuron on MnO_x/Al₂O₃ and MnO_x/SBA-15 in a fixed bed reactor. *Chem Eng* 2010; 165: 806-812.
 20. Al Hayek N, Legube B, Dore M. Ozonation catalytique (Fe(III)/Al₂O₃) du phénol et de ses produits d'ozonation. *Eviron Tech Letter* 1989; 10: 416-426.
 21. Beltran FJ, Rivas FJ. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts 2. Heterogeneous catalytic ozonation. *Eng Chem Res* 2003; 42: 3218-3224.
 22. Udrea I, Bradu C. Ozonation of substituted phenols in aqueous solutions over CuO/Al₂O₃ catalyst. *Ozon Sci Eng* 2003; 25: 335-343.
 23. Hong PK, Zeng Y. Degradation of pentachlorophenol by ozonation and biodegradability of intermediates. *Water Res* 2002; 36: 4243-4254.
 24. Betniz FJ, Acero FJ, Real J, Garcia J. Kinetics of photodegradation and ozonation of pentachlorophenol. *Chemosphere* 2003; 51: 651-662
 25. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. Geneva: WHO, 2004.
 26. Glesceria LA, Greenberg E, Eaton AD. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. 1998.
 27. Dastgheib SA, Karanfil T, Cheng W. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. *Carbon* 2003; 42: 547-557.
 28. Zhang T, Ma J. Catalytic ozonation with metal oxides: an option to control THM formation potential. *Water Sci Technol* 2006; 6: 63-70.
 29. Kasprzyk H. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment-a review. *Adv Colloid Interface Sci* 2004; 110.
 30. Qi f, Xuc B. Influence of aluminum oxides surface properties on catalyzed ozonation of 2,4,6-trichloroanisole. *Sep Purif Technol* 2009; 66: 405-410.
 31. Hong PK, Zeng Y. Degradation of pentachlorophenol by ozonation and biodegradability of intermediates. *Water Res* 2002; 36: 4243-4254.
 32. Sung M, Lee SZ, Chan HL. Kinetic modeling of ring byproducts during ozonation of pentachlorophenol in water. *Sep Purif Technol* 2012; 84: 125-131.
 33. Moussavi, G, Khavanin A, Alizadeh R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters. *J Hazard Mater* 2009; 171(1-3):175-181.
 34. Santos A, Yustos P. Catalytic wet oxidation of phenol on active carbon: stability, phenol conversion and mineralization. *Catal Today* 2005; 102: 213-218.

Original Article

Evaluation of Performance Catalytic Ozonation with Activated Alumina in the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions and Study of the Intermediates

A.R. Rahmani, Ph.D.^{*} ; Gh. Asgari, Ph.D.^{**} ; F. Samiee, M.Sc.^{***}

Received: 14.8.2012 Accepted: 1.1.2013

Abstract

Introduction & Objective: Pentachlorophenol (PCP) is a refractory phenolic compound. Owing to its high poisonous and carcinogenic nature, PCP is on the US EPA's list of priority pollutants. As a result, it is one of the important pollutants that need to be removed during water and wastewater reclamation processes. The efficiency of the catalytic ozonation process (COP) was assessed based on the removal of PCP from the aqueous solutions and its intermediates were studied.

Materials & Methods: In this experimental study, catalytic ozonation process was applied to remove PCP in aqueous solution and its intermediate was studied. The influence of several variables was examined, including pH of solution, contact time, dissolved ozone concentration and dosage of γ -Al₂O₃ in semi batch reactor. The determination of PCP concentrations in solutions was analyzed by HPLC using the UV detector (254nm).

Results: Our results showed that the removal effectiveness of PCP has been increased by rising pH, contact time, catalyst dosage and dissolved ozone concentration. Removal efficiency of PCP was determined 89% and 100% in SOP and AOP after 60 minutes, respectively. The pH_{zpc} of alumina was determined 8.6.

Conclusion: Due to high performance of γ -Al₂O₃ as catalyst in catalytic ozonation and increasing the PCP removal, it is thus concluded that the integrated catalytic ozonation is a promising and economically affordable technology for the treatment of wastewater containing pentachlorophenol and other similar compounds.

(*Sci J Hamadan Univ Med Sci* 2013; 20 (1):77-85)

Keywords: Aluminum Oxide / Ozone / Pentachlorophenol / Water Pollution

^{*} Professor of Environmental Health, Research Center for Health Sciences
Hamadan University of Medical Sciences & Health Services, Hamadan, Iran.

^{**} Assistant Professor, Department of Environmental Health, School of Health
Hamadan University of Medical Sciences & Health Services, Hamadan, Iran.

^{***} M.Sc. in Environmental Health, School of Health

Hamadan University of Medical Sciences & Health Services, Hamadan, Iran. (samiee_fateme@yahoo.com)