Pajouhan Scientific Journal Volume 16, Issue 1, Autumn 2017, Pages: 1-9

Original Article

doi: 10.18869/acadpub.psj.16.1.1

Removal of Phenol in Aqueous Solutions Using UV Activated Periodate Process

Abdolmotaleb Seidmohammadi (PhD)[1], Gorban Asgari (PhD)[1,*], Mehdi Kamari (MSc)[2]

[1] *Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran*
[2] *Student Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran*

**** Corresponding Author:*** *Gorban Asgari, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. Email: asgari@umsha.ac.ir*

Received: 07/01/2017
Accepted: 05/03/2017

How to Cite this Article:
Seidmohammadi A, Asgari G, Kamari M. Removal of Phenol in Aqueous Solutions Using UV Activated Periodate Process. *Pajouhan Scientific Journal*. 2017; 16(1): 1-9. DOI: 10.18869/acadpub.psj.16.1.1

Abstract

Background and Objective: Phenol is extensively used in various industries and it is mainly discharged to the enviroment from their effluents. In this study, the effectivness of UV activated periodate for removal of phenol in aqueous solutions was investigated.

Materials and Methods: In this research, experimens were conducted in a bench scale stainless steel reactor equipped with a 55W Hg vapor lamp. The effects of operational parameters such as solution pH (3-10), initial phenol concentration (50-500 mg/L), periodate concentration (8-100 mmol/L) were evaluated. Further, ionic strengh was changed to study its impact on the performance. The final concentration of phenol and mineralization rate were determined using DR-6000 spectrophotometer (at thewavelenght of 500 nm) and COD analysis, respectively.

Results: The findings indicated that the removal of phenol was influenced by different operational parameters. The highest removal rate was obtained at acidic conditions (pH=3), initial periodate concentration of 20 mmol/Land contact time of 60 min, which more than 99.1% of phenol was removed under these optimal conditions. Also,the results showed that maximum COD removal rate was 69% in optimum conditions. It was found that different ionic strengths did not affect the phenol removal rate.

Conclusion: The results indicated that UV activated persulfate process in optimal condition can be used as an alternative technology for treatment of various industrial wastewaters containing phenol.

Keywords: Aqueous Solution; Periodate Activation; Phenol; Ultraviolet

Copyright © 2017 Pajouhan Scientific Journal. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (*http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/*) which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cite.

مقاله پژوهشی
doi: 10.18869/acadpub.psj.16.1.1

حذف فنل از محلول‌های آبی با استفاده از فرایند پریودات فعال‌شده با امواج فرابنفش

عبدالمطلب صید محمدی[۱]، قربان عسگری[۱،*]، مهدی کمری[۲]

[۱] دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
[۲] کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

* **نویسنده مسئول:** قربان عسگری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
ایمیل: asgari@umsha.ac.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۱۰/۱۸
تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۱۲/۱۵

تمامی حقوق نشر برای دانشگاه علوم پزشکی همدان محفوظ است.

چکیده

سابقه و هدف: فنل به طور گسترده در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته و از طریق پساب به محیط زیست وارد می‌شود. در این پژوهش اثربخشی فرایند پریودات فعال‌شده با امواج فرابنفش در حذف فنل از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه از یک راکتور از جنس استل ضد زنگ مجهز به یک لامپ بخار جیوه ۵۵ واتی استفاده شد. تاثیر پارامترهای بهره‌برداری از جمله زمان تماس، pH محلول (۳ تا ۱۰) ، غلظت پریودات (۸ تا ۱۰۰ میلی‌مول بر لیتر)، غلظت اولیه فنل (۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و تاثیر تغییرات شدت یونی مورد بررسی قرار گرفت. غلظت نهائی فنل با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۰۰ نانومتر و میزان معدنی سازی با اندازه گیری COD تعیین شد.

یافته‌ها: نتایج حاصل از این مطالعه حاکی از تاثیرگذاری پارامترهای مختلف بهره‌برداری در حذف ماده آلی بود. شرایط بهینه بهره‌برداری در محیط اسیدی (pH=۳)، غلظت اولیه پریودات برابر با ۲۰ میلی‌مول بر لیتر و طی زمان ۶۰ دقیقه بود که در این حالت بیشترین کارائی حذف به میزان ۹۹/۱ درصد حاصل شد. نتایج بیانگر حذف ۶۹ درصدی COD در شرایط بهینه بهره برداری بود. همچنین نتایج نشان داد که تغییرات شدت یونی در حذف ماده آلی بی‌تاثیر بود.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که استفاده از فرایند مذکور می‌تواند به عنوان یک روش مناسب در حذف فنل در محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: پرتو فرابنفش؛ فعال‌سازی پریودات؛ فنل؛ محلول‌های آبی

مقدمه

حفاظت از محیط‌زیست از بزرگترین مسائل فراروی بشر در قرن حاضر است که با توسعه شهرها، افزایش جمعیت و گسترش روز افزون صنایع اهمیت کنترل آلاینده‌های زیست-محیطی بیش از پیش احساس می‌شود. در این میان پساب‌های تولیدی از صنایع، عمدتا حاوی غلظت‌های گوناگی از ترکیبات آلی، معدنی و سمی هستند که می‌بایست پیش از تخلیه به محیط از پساب جداسازی شوند [۳-۱]. فنلیکی از ترکیباتی است که در صنایع مختلف از جمله پتروشیمی، داروسازی، پلاستیک سازی، صنایع تولید و فراوری چوب، صنایع رنگ و کاغذسازی مصرف فراوان داشته و از طریق پساب این صنایع وارد محیط‌زیست می‌شود [۴،۲]. خصوصیات فیزیکوشیمیائی فنل در جدول ۱ بیان شده است.

در صورت مواجهه‌ی انسان با این ماده از طریق پوست، گوارش و تنفس وارد بدن شده و بسته به میزان جذب و مدت زمان اثراتی از جمله تحریک مخاط، سوزش و سوختگی پوستی، تاثیر بر کبد، کلیه‌ها، ریه‌ها و سیستم عروقی، خستگی، بی‌قراری،

جدول ۱: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی فنل [۴]

ویژگی	اطلاعات
وزن مولکولی	۹۴/۱۱ (گرم بر مول)
رنگ	بی‌رنگ تا کمی صورتی
حالت فیزیکی	مایع جامد کریستالی (W٪ ۸H_2O)
نقطه ذوب	۴۳°C
نقطه جوش	۱۸۱/۸ °C
بو	آروماتیک شدید، تاحدی بیمار کننده، بوی تند و مطبوع
ضریب تفکیک	۱/۴۶

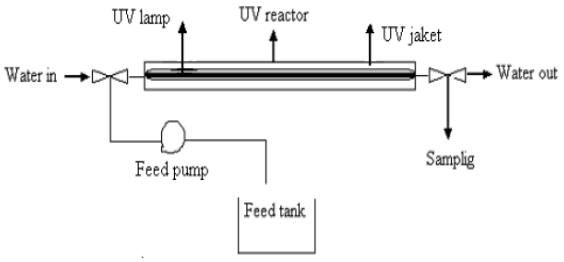
ضعف عضلانی، تهوع، کما و نهایتا مرگ را به همراه دارد [۶،۵]. اثرات فزاینده سمی و زیست‌محیطی فنل از یک سو و ایجاد طعم و مزه نامطبوع در منابع آب آشامیدنی از سوی دیگر سبب شده است که این آلاینده در گروه آلاینده‌های دارای اولویت طبقه-بندی شده و مقدار مجاز آن برای آب آشامیدنی و پساب تخلیه شده به محیط به ترتیب ۰/۰۰۱ و ۱ میلی گرم بر لیتر باشد [۷]. با هدف حذف فنل روش‌های مختلفی از جمله روش‌های بیولوژیکی، استفاده از فرایندهای غشائی، جذب و .... مورد استفاده محققین قرار گرفته شده است [۱۲-۹]. هر چند تاثیر عوامل محیطی از جمله pH، دما، بار آلی، بازدارنده‌های رشد میکروبی برای کارکرد فرایند، جداسازی تنها و عدم حذف کامل و ... از جمله معایب روش‌های مورد اشاره به شمار می رود.

طی چند دهه اخیر استفاده از فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی (AOPs) به دلیل سهولت کاربرد، اقتصادی بودن و کارایی بالا توجه زیادی را در میان محققین زیست محیطی به خود معطوف داشته است. در خلال این واکنش‌ها یک یا چند الکترون از ماده شیمیایی مورد نظر به ماده دیگر که اکسید کننده نامیده می‌شود، منتقل می‌گردد. حذف آلاینده‌ها در فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد با قدرت اکسیداسیون بالا با هدف تبدیل ترکیبات شیمیایی آلی به مواد معدنی انجام می‌شود [۱۰]. استفاده از امواج فرابنفش [۱]، امواج فراصوت [۱۳]، ازن [۱۰]، امواج مایکروویو [۱۴] از جمله روش‌های متداول در فرایند اکسیداسیون پیشرفته بشمار می‌روند. در این میان استفاده از امواج فرابنفش بدلیل خصوصیات منحصر بفرد آن از جمله ساده بودن نصب و راه اندازی، هزینه کم و ... بیش از سایر روش‌ها مورد توجه قرار گرفته است. در عین حال عیب عمده امواج فرابنفش در حذف ترکیبات آلی پایین بودن راندمان آن است که این عامل را با استفاده توام از امواج فرابنفش و عوامل اکسیدان از جمله پراکسید هیدروژن [۱]، پرسولفات [۱۵]، پریودات [۱۶] و عوامل معدنی نظیر آهن و منیزیم [۱۷] با هدف تاثیر گذاری بیشتر تقویت نموده اند. پریودات (IO_4^-) یکی از جدیدترین انواع اکسیدان‌های مورد استفاده در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است که در حذف ترکیبات آلی محلول در آب مورد استفاده قرار گرفته است. هر چند پتانسیل اکسیداسیون-احیای آن ۱/۶ ولت است اما انتخابی عمل کرده و در اکسیداسیون ترکیباتی که دارای گروه کربونیل یا گروه هیدروکسیل هستند، بطور موثری کاربرد دارد [۱۸،۱۶]. در حضور اشعه فرابنفش واکنش پریودات با مواد آلی بطور گسترده ای افزایش یافته و قابلیت انتخابی بودن فرایند را به دلیل تولید رادیکال‌های غیرانتخابی مانند رادیکال هیدروکسیل کاهش می‌دهد. در اثر فعال شدن پریودات توسط اشعه فرابنفش انواع مختلفی از رادیکال‌های بسیار قوی همچون OH^o، IO_4^o (پریدیل)، IO_3^o (آیدیل) و IO_3^- (آیدات) و انواع واسطه‌های غیر رادیکالی نظیر (H_2O_2 و O_3) تولید می‌شود. حضور چندین نوع رادیکال نشان دهنده برتری آن بر سایر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته‌ای است که تنها بر پایه رادیکال‌های خاص نظیر رادیکال سولفات، رادیکال هیدروکسیل، اکسیژن نوزاد و... عمل می‌کنند [۱۹]. با استفاده از این فناوری گستره وسیعی از ترکیبات را با غلظت کم می‌توان از بین برد، و از آن می‌توان برای حذف بسیاری از آلاینده‌ها استفاده نمود [۲۱،۲۰،۱۶]. لذا در این پژوهش امکان‌سنجی حذف فنل با استفاده از پریودات فعال شده با امواج فرابنفش و تاثیر پارامترهای مختلف بهره برداری مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

این مطالعه تجربی در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. تمامی آزمایشات در مقیاس آزمایشگاهی دریک راکتور استوانه ای بسته از جنس استیل ضد زنگ با حجم مفید ۲/۵ لیتر انجام گرفت. پرتو فرابنفش مورد استفاده در این مطالعه توسط لامپ بخار جیوه کم فشار ۵۵ وات ساخت شرکت فیلیپس هلند که بالغ بر ۹۰ درصد پرتو خروجی آن‌ها در ناحیه ۲۵۳/۷ nm قرار دارد، استفاده شده است. لامپ درون پوشش کوارتزی بسیار شفاف به قطر ۲ سانتی متر در امتداد طول راکتور و به صورت مرکزی در داخل آن قرار داده شد. شکل ۱ شمای کلی راکتور تابش پرتو فرابنفش و تجهیزات بکار رفته و جدول ۲ و۳ مشخصات راکتور و لامپ را نشان داده است.

فنل، پریودات سدیم، ۴-آمینوآنتی پرین، فروسیانات پتاسیم،



شکل ۱: شماتیک راکتور مورد استفاده

جدول ۲: مشخصات راکتور مورد استفاده

طول (cm)	۹۲
قطر (cm)	۷/۶
وزن (Kg)	۴
جنس بدنه	استیل ضد زنگ ۳۰۴
اندازه لوله ورودی و خروجی (in)	۰/۷۵
فشار قابل تحمل (bar)	۵
حجم مفید راکتور (L)	۲/۵
منبع تغذیه	ترانسفورماتور ۲۴۰-۲۱۰ ولت
سیستم هشدار دهنده	چراغ سیگنال

جدول ۳: مشخصات لامپ مورد استفاده

لامپ کم فشار بخار جیوه	۵۵W
طول عمر مفید لامپ (h)	۵۰۰۰
حداکثر ناحیه تابش (nm)	۲۵۳/۷
قطر پوشش کوارتز (cm)	۳
طول لامپ (mm)	۹۰۹
قطر لامپ (mm)	۲۶
وزن لامپ (gr)	۲۶
فرکانس (Hz)	۵۰-۶۰
شدت تابش (µws/cm)	۵۰۰۰۰
تعداد لامپ	۱

کلرید آمونیوم، مونوفسفات هیدروژن، دی فسفات هیدروژن و کلرید کلسیم با درجه خلوص ۹۸ درصد از شرکت مرک آلمان خریداری و بدون تصفیه مورد استفاده قرار گرفت. برای انجام این پژوهش تاثیر غلظت‌های اولیه فنل، غلظت اولیه پریودات، زمان تابش، pH، تاثیر ترت بوتانل بر واکنش، تاثیر افزایش شدت یونی بررسی گردید (مراحل انجام آزمایشات در ادامه بیان شده است). در تمامی مراحل از محلول استوک با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فنل استفاده شد. جهت تنظیم pH از هیدروکسید سدیم و اسیدسولفوریک ۰/۱ نرمال استفاده شد.

تاثیر تغییرات pH در کارایی فرایند UV/IO_4^-

جهت بررسی تاثیر pH بر روی فرایند در ناحیه اسیدی، خنثی و بازی، pHهای ۳، ۷ و ۱۰ انتخاب گردید. نمونه‌ها با غلظت ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیترفنل، غلظت پریودات برابر با ۸ میلی‌مول بر لیتر آماده شد و طی زمان ۶۰ دقیقه داخل راکتور قرارگرفت.

تاثیرتغییرات غلظت پریودات در کارایی فرایند UV/IO_4^-

برای تعیین تاثیر غلظت‌های مختلف پریودات، غلظت‌های ۸، ۲۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۰۰میلی مول‌پریودات بر لیتر در غلظت ثابت فنل برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH بهینه حاصل از مرحله قبل طی زمان ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.

تاثیرتغییرات غلظت اولیه فنلدرکارایی فرایند UV/IO_4^-

به منظوره بررسی تاثیر غلظت اولیه فنل، نمونه های حاوی غلظت های (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و۵۰۰ میلی گرم بر لیتر)فنل در pH و غلظت پریودات بهینه بدست آمده در مراحل قبلی طی زمان ۶۰ دقیقه درون راکتور تحت تاثیر امواج فرابنفش قرار گرفت.

تاثیر شدت یونی درکارایی فرایند UV/IO_4^-

جهت تعیین تاثیر شدت یونی بر کارایی حذف فنل، تحت شرایط بهینه بهره برداری و غلظت فنل برابر ۱۰۰میلی‌گرم بر لیتر، از کلرید کلسیم با غلظت‌های ۱، ۵ و۱۰ میلی‌مول بر لیتر استفاده و میزان حذف آلاینده طی زمان ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.

تاثیر پریودات و اشعه فرابنفش به تنهایی در حذف فنل

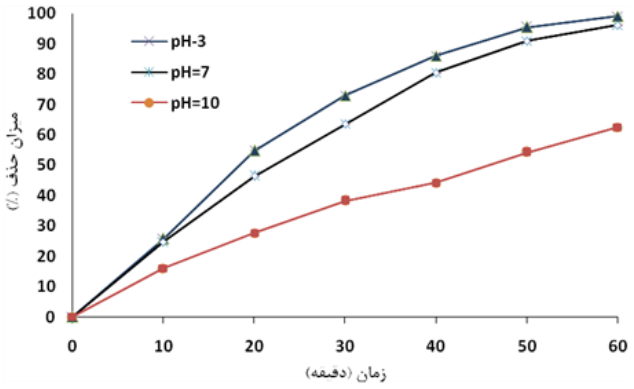
به منظور تعیین کارایی پریودات و اشعه فرابنفش هر یک به صورت مجزا، بعد از بدست آمدن شرایط بهینه نمونه‌ها با غلظت ثابت فنل برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، طی مدت ۶۰ دقیقه یکبار به تنهایی در معرض امواج فرابنفش و یکبار تنها در معرض پریودات قرار داده شد.

در نهایت و پس از انجام هر مرحله از انجام آزمایشات غلظت فنل باقیمانده بر اساس روش۵۵۳۰ رنگ سنجی موجود در کتاب استاندارد متد و توسط دستگاه Uv/Vis spectrometer-DR 5000 در طول موج ۵۰۰ نانومتر اندازه گیری گردید. همچنین جهت اندازگیری میزان کارایی فرایند در معدنی‌سازی بار آلی نمونه، مقدار کاهش COD در شرایط بهینه و بر اساس دستورالعمل کتاب استاندارد متد با روش ۵۲۲۰ اندازه گیری شد [۲۲].

یافته‌ها

نتایج تاثیر pH مختلف در فرایند UV/IO_4^-

نتایج تاثیر تغییرات pH در شرایط اسیدی، خنثی و قلیائی در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در این مرحله از انجام آزمایشات میزان حذف فنل پس از گذشت



شکل ۲: تاثیر pH در فرایند UV/IO_4^- (غلظت پریودات برابر ۸ میلی‌مول بر لیتر، غلظت فنل برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)

زمان ۶۰ دقیقه در حالت اسیدی (۳) = pH برابر با ۹۹/۱ درصد بوده است، این در حالی است کـه در محـیط خنثـی (۷) =pH ایـن مقـدار بـه ۹۶/۱۸ درصـد و در محـیط قلیـایی (pH=۱۰) ۱۰ =pH به ۶۲/۴۶ درصد کاهش یافته است. همچنین میـزان حذف ماده الی با گذشت زمان افزایش یافتـه و از ۲۵/۸ درصـد در زمان ۱۰ دقیقه در محیط اسیدی به ۹۹/۱ درصـد در زمـان ۶۰ دقیقه رسیده است.

نتایج تاثیرتغییرات غلظت پریودات در فرایند UV/IO_4^-

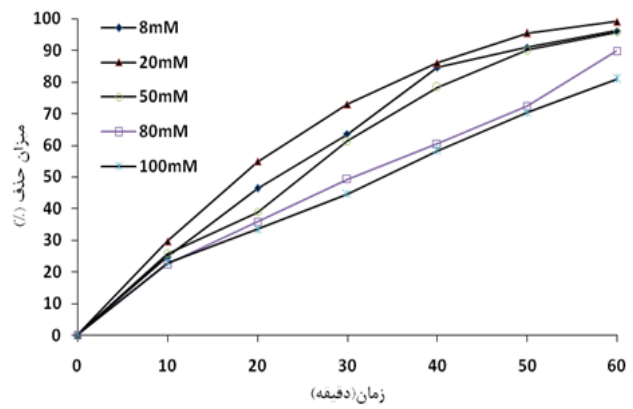
نتـایج تغییـرات غلظـت پریـودات در فراینـد UV/IO_4^- در زمـان‌هـای تـابش متفـاوت در شـکل ۳ نشـان داده شـده اسـت. بر اساس نتایج حاصل تغییـرات غلظـت مـاده اکسـید کننـده بـر کارائی حذف فنـل تـاثیر گـذار بـوده اسـت. در غلظـت ۸ میلـی-مول پریودات بر لیتـر میـزان حـذف فنـل بـا غلظـت اولیـه ۱۰۰ میلـی گـرم بـر لیتـر در مـدت زمـان ۶۰ دقیقـه و pH=۳ برابـر بـا ۹۶/۱۸ درصـد بـوده اسـت. بـا افـزایش غلظـت پریـودات بـه ۲۰ میلی مول بـر لیتـر در همـین شـرایط رانـدمان حـذف فنـل به ۹۹/۱ درصـد افـزایش یافتـه اسـت. ایـن در حالیسـت کـه بـا افـزایش غلظـت پریـودات بـه ۵۰ میلـی‌مـول بـر لیتـر رانـدمان حذف کاهش و به ۹۵/۸ درصـد رسـیده اسـت کـه بیـانگر تـاثیر منفی در مقادیر بالای پریودات بر حذف فنل می‌باشد.

نتایج تاثیر تغییرات غلظت فنل در فرایند UV/IO_4^-

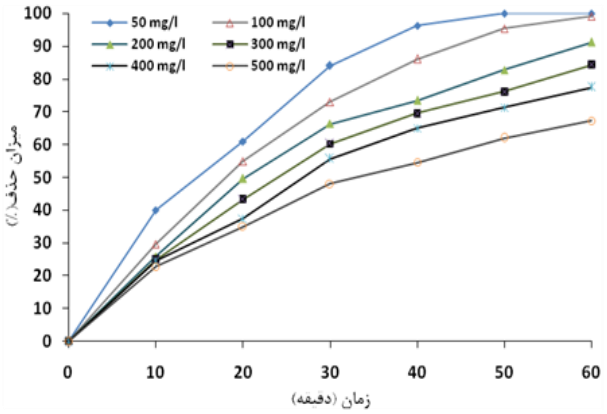
نتایج بررسی تاثیر غلظت‌های متفاوت فنل در مقادیر ۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان‌های مختلف تابش در شکل ۴ نشان داده شده است. بر اساس نتایج این مرحله از انجـام آزمایشات با افزایش غلظت فنل میزان حذف آن کاهش یافته است. بر این اساس و در زمان ۶۰ دقیقه از انجام آزمایشـات به ترتیب ۹۹/۹۹، ۹۱/۲، ۸۴/۳۷ ، ۷۷/۳۸ و ۶۷/۲ درصد در مقدار اولیه غلظت فنل برابر با ۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر حذف شده است.

نتایج بررسی کارایی رئاکتور UV و پریوداتبه تنهایی در حذف فنل

نتایج ارائه شده در شکل ۵ بیانگر میزان حذف فنل با استفاده از اشعه فرابنفش و پریودات به تنهائی در محیط اسیدی و در زمان ۶۰ دقیقه می‌باشد. بر این اساس کارایی حذف فنل توسط پریودات در شرایط بهینه راهبری و در شرایطی که پرتو فرابنفش در محیط حضور نداشت در مدت زمان ۶۰ دقیقه ۱۳/۷۷ درصد بود. این در حالی است که ماده آلی فنل توسط پرتوی فرابنفش به میزان ۴۰/۶ درصد و استفاده توام از امواج فرابنفش و پریودات در زمان مشابه ۹۹/۱ درصد بود.



شکل ۳: تاثیر غلظت‌های متفاوت پریودات در فرایند UV/IO_4^- (pH=۳)، غلظت فنل برابر با ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر)



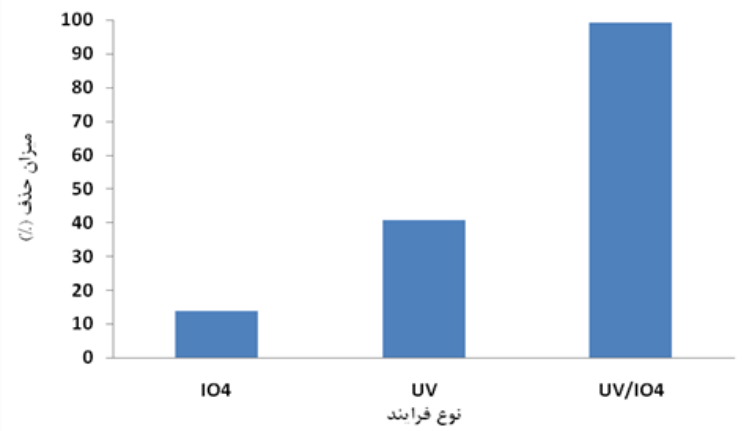
شکل ۴: تاثیر غلظت‌های اولیه فنل در فرایند UV/IO_4^- (pH= ۳)، غلظت پریودات برابر با ۲۰ میلی مول بر لیتر)

نتایج تاثیر شدت یونی حاصل از کلرید کلسیم

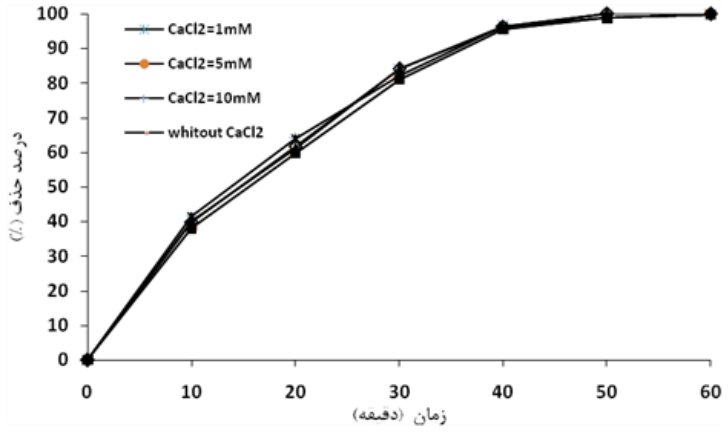
نتایج حاصل از تاثیر شدت یونی حاصل از کلرید کلسیم در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج این مرحله از انجام آزمایشات بیانگر آن بود که تغییرات شدت یونی تاثیری در کاهش یا افزایش راندمان حذف فنل توسط فرایند فعال سازی پریودات توسط امواج فرابنفش نداشته است.

نتایج میزان حذف COD در فرایند UV/IO_4^-

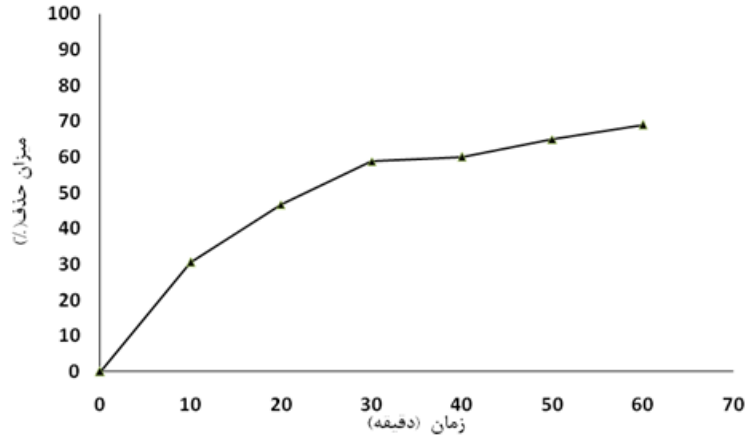
نتایج حاصل از میزان معدنی سازی فرایند در شرایط بهینه بهره برداری در شکل ۷ نشان داده شده است. بر اساس نتایج نشان داده شده در شکل ۷ مقدار حذف COD در شرایط بهینه بهره برداری در زمان های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰،۵۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب برابر با ۳۱، ۴۶، ۵۸، ۶۰، ۶۵ و ۶۹ درصد بوده است.



شکل ۵: مقایسه کارایی حذف فنل در فرایند UV/IO_4^-، پریودات و پرتو فرابنفش تنهایی (pH=۳، غلظت پریودات برابر با ۲۰ میلی‌مول بر لیتر و غلظت اولیه فنل ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)



شکل ۶: مقایسه کارایی حذف فنل در فرایند UV/IO_4^- در مقادیر متفاوت کلرید کلسیم



شکل ۷: کارایی حذف COD در شرایط بهینه بهره‌برداری در فرایند UV/IO_4^-

بحث

سرعت واکنش‌های شیمیایی به pH محیط وابسته بوده و pH بصورت مستقیم و غیر مستقیم بر اکسیداسیون مواد آلی تاثیر گذار است. در واکنش‌های اکسیداسیون فتوشیمیایی نیز pH از طریق تاثیر بر تولید رادیکال‌ها بر راندمان اکسیداسیون تاثیرگذار است [۱]. نتایج ارائه شده در شکل ۲ بیانگر تاثیر pH بر عملکرد فرایند بوده است. بر اساس روابط ۱ تا ۶، فرایند فتواکسیداسیون در حضور پریودات از دو مسیر در تولید رادیکال های پریدیل (IO_4) و آیدیل (IO_3) تاثیر گذار است. لازم به ذکر است که در این بین رادیکال هیدروکسیل و واسطه های غیر رادیکالی نظیر ازن نیز حاصل می‌شود. در pH ۱ تا ۸ عامل اصلی اکسیداسیون پریودات (IO_4^-) است، تجزیه کندتر پریودات در pH=۷ نسبت به pH=۳ منجر به تولید مجدد پریودات می‌شود. در این میان رادیکال پریدیل (IO_4) و آیدیل (IO_3) می‌تواند مجدداً به پریودات و آیدات احیا شوند [۱۹،۱۸].

رابطه ۱ $IO_4^-(I^{VII}) + hv \rightarrow IO_3^{\circ}(I^{VI}) + O^{\circ -}$

رابطه ۲ $IO_4^-(I^{VII}) + hv \rightarrow IO_3^-(I^{V}) + O[^3P]$

رابطه ۳ $O_2 + O[^3P] \rightarrow O_3$

رابطه ۴ $O_2 + O[^3P] \rightarrow O_3$

رابطه ۵ $I_2O_8 + H_2O \rightarrow IO_3^- + IO_4^- + 2H^+ + O_2$

رابطه ۶ $I_2O_6 + H_2O \rightarrow IO_4^- + IO_3^- + 2H^+$

با افزایش pH از ۳محیط اسیدی به خنثی و بر اساس روابط فوق الذکر کاهش رادیکال‌های موجود در محیط واکنش اتفاق افتاده و موجبات افت کارائی تجزیه فنل می‌شود. علاوه بر علت فوق، کاهش قابل توجه راندمان تجزیه فنل در pH=۱۰ را می‌توان به حضور ترکیبات غالب $H_3IO_6^{-2}$ و $H_4I_2O_{10}^{-4}$ در شرایط قلیایی نسبت داد، که در مقایسه با pHهای ۳ و ۷ دارای مکانیسم فتولیز و جذب پرتو متفاوت می باشند [۱۸،۱۶]. در مطالعه ای که Tang و همکاران در حذف TOC ناشی از عوامل شیمیایی ناشی از جنگ توسط فرایند فعالسازی نوری پریودات انجام دادند به این نتیجه دست یافتند که pH نقش مهمی در حذف TOC دارد و با کاهش pH راندمان حذف افزایش می یابد که با نتایج تحقیق حاضر مطابقت دارد [۲۳]. تغییرات غلظت ماده اکسید کننده از جمله عوامل تاثیر گذار در فرایند اکیسداسیون پیشرفته است. در این راستا تغییرات غلظت پریودات در مقادیر ۸ تا ۱۰۰ میلی‌مول بر لیتر در کارائی حذف ماده آلی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۴ بیان شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت از ۸ به ۲۰ میلی‌مول بر لیتر راندمان حذف افزایش یافته است. این در حالیست که با افزایش غلظت پریودات به ۵۰ میلی‌مول بر لیتر راندمان حذف کاهش و به ۹۵/۸ درصد رسیده است. در غلظت‌های کم پریودات، فتولیز پریودات افزایش می‌یابد که منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر می‌شود، که در نهایت با فنل واکنش داده و سبب افزایش راندمان حذف آن می‌شود. اما با افزایش غلظت پریودات در محیط، راندمان حذف به دلیل درگیر شدن پریودات در واکنش‌های رقابتی با خود طبق رابطه ۴ کاهش می‌یابد، از این رو پریودات می‌تواند به عنوان یک واکنش مختل کننده در تولید رادیکال ئیدروکسیل عمل کند [۱۸،۱۹]. در همین رابطه، در مطالعه‌ای که Changha Lee و همکاران در حذف رنگ با استفاده از فرایند فعال سازی نوری پریودات انجام دادند، مشخص گردید که حذف رنگ با افزایش غلظت پریودات بطور خطی افزایش می‌یابد. اما تا زمانی که پریودات خود به عنوان مختل کننده رادیکال ئیدروکسیل نباشد [۱۹].

نتایج بررسی تاثیر غلظت‌های مختلف فنل در فرایند UV/IO_4^- نیز بیانگر تاثیر گذاری غلظت اولیه فنل در کارائی حذف آن بوده است به نحوی که با افزایش غلظت ماده اولیه فنل راندمان حذف آن کاهش می‌یابد. تولید محصولات جانبی واکنش پذیرتر از فنل با رادیکال‌های موجود در واکنش و کاهش احتمال برخورد مولکول‌های فنل با عوامل اکسیدکننده در اثر افزایش غلظت فنل دو دلیل اصلی کاهش سرعت واکنش در غلظت‌های بالای فنل و در نهایت کاهش تجزیه فنل در مدت زمان ۱ ساعت می‌باشد [۲۴،۲۳]. همچنین نتایج تاثیر اشعه فرابنفش و پریودات در شرایط بهینه بهره‌برداری بیانگر عدم کارائی این دو پارامتر بصورت مجزا در حذف فنل بوده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۵ به ترتیب ۴۰/۶ و ۱۳/۸ درصد فنل در مدت زمان ۶۰ دقیقه حذف شده است. تولید کم رادیکال هیدروکسیل ناشی از تاثیر امواج فرابنفش دلیل اصلی کم بودن کارائی حذف فنل در حضور امواج فرابنفش می‌باشد. این نتایج با مطالعه موحدیان و همکاران که میزان حذف ۴-کلروفنل را در حضور اشعه فرابنفش ۴۰ درصد بیان نموده اند مطابقت دارد [۱].

آب‌های طبیعی و تمامی فاضلاب‌ها همگی محتوی ترکیبات و یون‌های متفاوتی هستند که درصورت ایجاد پلالکتریکی دراین محیط‌های آبی، یون‌های موجود مسبب انتقال جریان الکتریکی بین اینپلمی‌گردند. هر چقدر قدرت یونی اینگونه ها بزرگتر باشد، انتقال جریان افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۶ طی مدت ۶۰ دقیقه و در شرایط بهینه بهره-برداری، در غلظت های مختلف کلریدکلسیم راندمان حذف فنل در فرایند بدون تغییر بود. لذا نتایج بیانگر آن بود که تغییرات شدت یونی تاثیری درفرایند حذف فنل نداشته است. نتایج حاصل با نتایج ارائه شده توسط صیدمحمدی و همکاران در سال ۲۰۱۴ و ۲۰۱۶ که بر روی حذف ۲و۴دی‌کلروفنل با استفاده از امواج فراصوت و اشعه فرابنفش انجام دادند، مطابقت دارد [۲۶،۲۵].

جهت بررسی کارایی فرایند در مقیاس محیطی علاوه بر

حذف آلاینده مورد نظر، کاهش میزان بارآلودگی آلی نیز مطرح است. آزمایشات مختلفی در این راستا وجود داردکه تعیین کننده میزان معدنی سازی فرایند می‌باشد. از آزمایشات سریع، ارزان و نسبتا دقیق، تعیین میزان معدنی سازی و آزمایش کاملتر دراین زمینه اندازگیری COD می‌باشد. همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، در فرایند فعال‌سازی پریودات توسط امواج فرابنفش و در شرایط بهینه بهره برداری در زمان ۶۰ دقیقه ۶۹ درصد COD کاهش یافته است. علت اینکه میزان کاهش COD با کارایی حذف فنل در شرایط یکسان بهره برداری برابر نیست، این است که طی فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی فنل به طور کامل به آب و دی اکسیدکربن تبدیل نمی‌شود بلکه ابتدا به کتکول تبدیل شده و سپس به آب و دی اکسیدکربن تبدیل می‌شود. به این ترتیب ماده واسط کتکول مصرف کننده اکسیژن است و موجب افزایش COD محلول می‌شود [۲۷].

نتیجه‌گیری

این پژوهش به منظور بررسی کارایی فرایند فعالسازی پریودات در حضور اشعه فرابنفش در حذف فنل و تاثیر شرایط بهره‌برداری انجام شد که نتایج کلی این پژوهش بدین شرح می باشد. اولا نتایج این مطالعه از تاثیر گذاری pH محلول در حذف ماده آلی حکایت داشت، به نحوی که بیشترین کارائی حذف در محیط اسیدی حاصل شد. ثانیا غلظت عامل اکسید کننده یکی دیگر از عوامل موثر بر کارکرد فرایند در حذف ماده آلی بود هر چند با افزایش غلظت ماده اکسید کننده بیش از مقدار بهینه کارائی حذف کاهش یافت. ثالثا میزان حذف ماده آلی به غلظت اولیه ماده آلی بستگی داشت و با افزایش ماده آلی راندمان حذف تدریجا کاهش یافت. همینطور تاثیر تغییرات شدت یونی ناشی از حضور کلرید کلسیم بر روی کارایی حذف فنل توسط فرایند بی‌تاثیر بود. نهایتا، میزان معدنی‌سازی در این فرایند ۶۹ درصد بود در حالی که میزان حذف ماده آلی ۹۹/۱ درصد در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فنل بود.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

تضاد منافع

این مطالعه برای نویسندگان هیچ گونه تضاد منافعی بهمراه نداشته است.

REFERENCES

1. Movahedyan H, Seid Mohammadi AM, Assadi A. Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-chlorophenol in aqueous solution. Iranian Journal of Environmental Health Science Engineering. 2009; 6(3):153-60.
2. Seid Mohammadi A, Asgari Gh, Movahedian Attar H, Sharifi Z. Application of several advanced oxidation processes for degradation of 4-chlorophenol from aqueous solution. International Journal of Environmental Health Engineering. 2013; 2(3): 1-8. DOI: 10.4103/2277-9183.122423
3. Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L.Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recentdevelopments. Journal of Hazardous Material. 2008; 160 (2-3): 265-88. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.03.045
4. Silva PJ. Inductive and Resonance Effects on the Acidities of Phenol, Enols, and Carbonyl α-Hydrogens.Journal of Organic Chemical.2009; 74 (2): 914–6. DOI:10.1021/jo8018736
5. Lin TM, Lee SS, Lai CS, Lin SD. Phenol burn- Burns. Journal of the International Society for Burn Injuries. 2006; 32 (4): 517–21. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.burns.2005.12.016
6. Berlon N, Qi R, Sharma-Kuinkel B, Joo HS, Park LP, George D et al. Clinical MRSA isolates from skin and soft tissue infections show increased in vitro production of phenol soluble modulins. Journal of Infection. 2015; 71(4): 447-457. DOI:10.1016/j.jinf.2015.06.005
7. United States Environmental Protection Agency. National Recommended Water Quality Criteria. 2005.
8. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality, fourth edition. 2011.
9. Asgari Gh, Seid Mohammadi A, Ebrahimi A. Adsorption of phenol from aqueous solution by modified zeolite with $FeCl_3$. International Journal of Environmental Health Engineering. 2012; 1(7): 1-8. DOI: 10.4103/2277-9183.107915
10. Qu X, Zheng J, Zhang Y. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. Journal of Colloid Interface Sciences. 2007; 309(2): 429-34. DOI:10.1016/j.jcis.2007.01.034
11. Hasanoğlu A. Removal of phenol from wastewaters using membrane contactors: Comparative experimental analysis of emulsion pertraction. Desalination. 2013; 309: 171-80. DOI: 10.1016/j.desal.2012.10.004
12. Pradeep NV, Anupama S, Navya K, ShaliniHN, Idris M, Ampannavar US. Biological removal of phenol from wastewaters: a mini Rreview. Applied Water Science. 2015; 5 (2): 105-12. DOI 10.1007/s13201-014-0176-8
13. Seidmohammadi A, Asgari Gh, Torabi L. Removal of Metronidazole using ozone activated persulfate from aqua solutions in presence of ultrasound. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 2016; 26 (143): 160-73. (Peraian)
14. Asgari Gh, Seidmohammadi A, Chavoshani A. Pentachlorophenol removal from aqueous solutions by microwave/persulfate and microwave/H_2O_2: a comparative kinetic study. Journal of Environmental Health Science & Engineering. 2014; 12: 94. doi: 10.1186/2052-336X-12-94
15. Seid-Mohammadi A, Asgari G, Poormohammadi A, Ahmadian M, Rezaeivahidian H. Removal of phenol at high concentrations using UV/Persulfate from saline Wastewater. Desalination and Water Treatment. 2016; *57*(42): 19988-19995.http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1102770
16. Seid-Mohammadi A, Asgari Gh, Poormohammadi A, Ahmadian M. Oxidation of phenol from synthetic wastewater by a novel advance oxidation process: Microwave-assisted periodate. Journal of Scientific and Industerial Research. 2016; 75: 267-72.
17. Sharifi Z, Samadi MT, Seid-Mohammadi A, Asgari Gh. Removal of p-chlorophenol from aqueous solution using ultraviolet/zerovalent-iron (UV/ZVI)/persulfate process. Journal of Advanced Environmental Health Research. 2016; 4(1): 1-8. DOI: 10.22102/jaehr.2016.40218
18. Chia LH, Tang X, Weavers LK. Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in

acidic solution. Environmental Science Technollogy. 2004; 38(24): 6875-80. DOI: 10.1021/es049155n
19. Lee C, Yoon J. Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2004; 165(1–3): 35-41. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.018
20. Vlessidis AG, Evmiridis NP. Periodate oxidation and its contribution to instrumental methods of micro-analysis—A review. Analytica Chimica Acta. 2009; 652 (1–2): 85-127. https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.065
21. Chemin M, Rakotovelo A, Ham-Pichavant F, Chollet G, Silva Perez D, Michel P et al. Periodate oxidation of 4-O-methylglucuronoxylans: Influence of the reaction conditions Original Research Article. Carbohydrate Polymers. 2016; 142 (20): 45-5*0*. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.025
22. APHA. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington DC: American public health association; 2005.
23. Tang X, Weavers LK. Using photoactivated periodate to decompose TOC from hydrolysates of chemical warfare agents. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2008; 194(2–3): 212-19. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.08.014
24. Cao MH, Wang BB, Yu HS, Wang LL, Yuan SH, Chen J. Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in aqueous periodate with VUV and UV light irradiation. Journal of Hazardous Materials. 2010; 179 (1–3): 1143-1146. DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.02.030
25. Sidmohammadi A, Asgari G, Almasi H.Removal of 2,4 Di-Chlorophenol Using Persulfate Activated with Ultrasound from Aqueous Solutions. Journal of Environmental Health Engineering. 2014; 1 (4) :259-70. (Persian)
26. Sidmohammadi A, Asgari G, Chavoshi. The investigation of the UV-LED/TiO_2 removingof 2, 4 di-chlorophenol from aqueous solution. Journal of water and wastewater. (In Press).
27. Chiou CH, Juang RS. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO_2 nanoparticles. Journal of Hazardous Materials. 2007;149(1):1-7. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.03.035