

Evaluation of Rapid Purification of High Concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in Wastewater Using Catalytic Ozonation with Carboneus Nanocomposite

Yousef Dadban Shahamat¹,
Mohammad Ali Zazouli²,
Hossein Ali Asgharnia³,
Emad Dehghanifard⁴

¹ Assistant Professor, Environmental Health Research Center, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

² Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

³ Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

(Received September 12, 2015 Accepted January 3, 2015)

Abstract

Background and purpose: 2, 4-dinitrophenol (DNP) are carcinogenic and non-biodegradable pollutants that exist at high concentration in wastewater of chemical industries. In this study, treatment and removal of organic materials (COD) in wastewater was carried out by catalytic ozonation process (COP) using carbon Nano-composite catalysts.

Materials and methods: This study was conducted in cylindrical 250 mL semi-continuous reactor and the effects of several parameters including pH of the solution (4-10), the amount of catalyst concentrations (0 to 4 g/L), reaction time (0 to 60 min), and saturated catalyst was studied on treatment of high concentration of DNP and the COD removal efficiency. Also, the kinetics were compared with single ozonation (SOP).

Results: Removal efficiency of high concentrations of DNP (1500 mg/L) and kinetics of the COP process catalyst concentration of 4 g/L was 83% (0.0241 min^{-1}) while the results in SOP were 50% (0.0108 min^{-1}). The optimum pH was 6 with the reaction time of 60 min. However, the removal efficiency of COD at initial concentration of 610 mg/L in the SOP process was 61% which increased to 92% after addition of the catalyst. The main mechanism of process was chemical oxidation and a small share (3%) was due to adsorption.

Conclusion: The results showed that COP and this new catalyst effectively and quickly removed high concentrations of DNP and COD. This method is believed to be economic due to the short time of ozonation, recovery and reuse of the catalyst.

Keywords: Catalytic ozonation, Nano-carbon composite, wastewater, dinitrophenol

J Mazandaran Univ Med Sci 2015; 26(133): 138-149 (Persian).

بررسی تصفیه سریع غلظت های بالای ۲ و ۴- دی نیترو فنل از فاضلاب توسط روش نوین از ناسیون کاتالیزوری با نانوکامپوزیتی کربنی

یوسف دادبان شهامت^۱محمد علی ززولی^۲حسینعلی اصغر نیا^۳عماد دهقانی فرد^۴

چکیده

سابقه و هدف: ۲ و ۴ دی نیترو فنل (DNP) از آلاینده های تجزیه ناپذیر و کارسینوژنی می باشد که با غلظت بالایی در فاضلاب های صنایع شیمیایی وجود دارد. در این تحقیق تصفیه و حذف مواد آلی (COD) این نوع فاضلاب ها با استفاده از فرآیند از ناسیون کاتالیزوری (COP) توسط کاتالیست نانو کامپوزیت کربنی انجام شده است.

مواد و روش ها: این تحقیق در راکتور استوان های ۲۵۰ mL با جریان نیمه پیوسته انجام شد و تاثیر چندین پارامتر نظیر: pH اولیه محلول (۱۰-۴)، مقدار غلظت کاتالیست (۰ تا ۴ گرم بر لیتر)، زمان واکنش (۰ تا ۶۰ دقیقه) و کاتالیست اشباع شده بر تصفیه غلظت بالای DNP و حذف COD آن بررسی شد و راندمان و سینتیک آن با فرآیند ازن زنی تنها (SOP) مقایسه گردید.

یافته ها: راندمان حذف غلظت بالای DNP (۱۵۰۰ mg/L) و سینتیک آن در فرآیند COP با غلظت کاتالیست ۴g/L، به ترتیب به معادل ۸۳ درصد و (0.0241 min^{-1}) بوده، که این مقادیر در فرآیند ازن زنی تنها SOP به ترتیب معادل ۵۰ درصد و (0.0108 min^{-1}) در زمان واکنش ۶۰ دقیقه و pH بهینه معادل ۶ بوده است. این در حالی است که راندمان حذف COD با غلظت اولیه ۶۱۰ mg/L در فرآیند SOP معادل ۶۱ درصد می باشد که با افزودن کاتالیست به ۹۲ درصد افزایش می یابد. عمده ترین مکانیسم جذب فرآیند اکسیداسیون شیمیایی می باشد و سهم اندکی (۳ درصد) به واسطه جذب سطحی می باشد.

استنتاج: نتایج نشان دادند که فرآیند از ناسیون کاتالیزوری با این کاتالیست نوظهور به طور موثری غلظت های بالای DNP و مواد آلی آن را در مدت زمان کوتاهی حذف می نماید و با توجه به مدت زمان اندک ازن زنی، بازیابی و قابلیت استفاده مجدد کاتالیست، از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه به نظر می رسد.

واژه های کلیدی: از ناسیون کاتالیزوری، نانو کامپوزیت کربنی، فاضلاب، دی نیترو فنل

مقدمه

ترکیبات نیترو فنل یکی از انواع مواد آلی پر مصرف در صنایع می باشد. این مواد به عنوان مداخله کننده در تولید مواد انفجاری، دارویی، آفت کش ها، رنگ، محافظ چوب و مواد شیمیایی پاک کننده می باشد (۱).

E-mail: ydadban@gmail.com

مؤلف مسئول: یوسف دادبان شهامت- گرگان: دانشگاه علوم پزشکی گلستان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

۱. استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران

۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۳. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران

۴. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۶/۲۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۱۰/۱۲ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۱۰/۱۳

مواد نیتروفل به دلیل سمیت و مقاومت به تجزیه میکروبی، به عنوان یکی از آلاینده های مهم محیط زیست در نظر گرفته شده اند (۲). بنابراین، این ترکیبات به عنوان آلاینده های دارای تقدم در طبقه بندی سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا در نظر گرفته شده اند و استاندارد غلظت آن ها در آب های طبیعی باید کم تر از ۱۰ ng/L باشد (۳). دی نیتروفل (مخلوط تجاری ایزومر ۲ و ۳ و ۲ و ۶ و به طور عمده ایزومر ۲ و ۴) مهم ترین ترکیب نیتروفل است که به طور وسیعی در صنایع شیمیایی به منظور تولید رنگ های نیتروز و مشتقات آن، اسید پیکریک، اسید پیکرامیک، دی آمینوفنل دی هیدروکلراید، چسب مواد نگهدارنده چوب، پلاستی سائزرها، حلال ها، مواد قابل انفجار، آفت کش هایی نظیر پاراتیون، نیتروفن و تری اولیت استفاده می گردد. هم چنین به عنوان بازدارنده پلیمریزاسیون در فرآیند تولید ترکیبات وینیل آروماتیک کاربرد دارد (۴). این ماده از مواد بسیار سمی بوده که تماس طولانی مدت با این ماده در انسان و حیوان از طریق استنشاق یا جذب پوستی با تاثیر بر مغز استخوان، سیستم اعصاب مرکزی و سیستم قلبی - عروقی باعث ایجاد کاتاراکت، تورم غدد لنفاوی، آگزما، از بین رفتن ناخن ها، افزایش نرخ متابولیسم، افزایش دمای بدن، سردرد، تعریق شدید، تشنگی و خستگی می گردد. LC₅₀ این آلاینده در زمان ۴ و ۲۴ ساعت برای دافنیامگنا، به ترتیب برابر ۴/۱ و ۴/۵ میلی گرم در لیتر می باشد (۲)، که با توجه به اثرات سمی و زیست محیطی شدید آن و لزوم حذف و یا کاهش غلظت آن ها در پساب های صنایع، روش های مختلف تصفیه و حذف این آلاینده بررسی گردیده است. در حال حاضر روش های مختلفی برای تصفیه فاضلاب حاوی ترکیبات حاوی نیتروفل به کار می رود که شامل جذب، اکسیداسیون شیمیایی، ترسیب، تغلیظ، تبخیر و سوزاندن می باشد (۵)، که از مشکلات این روش ها می توان به ترتیب به انتقال آلاینده از فاز دیگر، مصرف مواد شیمیایی و هزینه های بالا، روند کند فرآیند

تصفیه و آلودگی هوا را نام برد. هم چنین تاکنون مطالعات زیادی در خصوص استفاده از روش های بیوتکنولوژی در زمینه حذف این ترکیبات با بهره گیری از ارگانیسم های مختلف نظیر باکتری ها و قارچ ها نیز انجام شده است (۶). علی رغم مزایای روش های تجزیه بیولوژیکی ترکیبات آلی نظیر کاهش آلودگی محیط، فناوری ساده و هزینه کم تر آن نسبت به سایر روش ها، نیاز به زمان طولانی، سرعت کم و قابلیت دسترسی کم میکروارگانیسم ها به آلاینده های مورد نظر از مشکلات این روش ها است که کاربرد این روش را برای حذف آلاینده های آلی با مشکل مواجه نموده است. روش اکسیداسیون با ازن از دیگر فرآیندهای اکسیداسیون سنتی است که می تواند از طریق دو مکانیسم: الف) واکنش های مستقیم با ازن ملکولی و ب) واکنش های غیر مستقیم توسط رادیکال های تولید شده از تجزیه ازن تشریح شود. از ناسیون مستقیم، ملکول های آلی را به روش های مختلفی از قبیل a) شکستن پیوند دوگانه مواد و تشکیل آلدئیدها و کتون ها، b) افزودن اکسیژن اتمی به حلقه های بنزنی و c) واکنش با الکل ها برای تشکیل اسیدهای آلی تخریب می نماید. در حالی که در ازن زنی غیر مستقیم، تجزیه ازن به رادیکال های هیدروکسیل می تواند سبب افزایش چشمگیر راندمان حذف آلاینده گردد (۸،۷). مشکلات ازن زنی، حلالیت پایین و پایداری اندک در آب، سینتیک واکنش و انتقال جرم اندک و در نتیجه راندمان پایین می باشد؛ که هزینه بالای تولید ازن و راندمان پایین برای بعضی آلاینده ها استفاده از آن را غیر اقتصادی می نماید (۹). برای افزایش کارایی از ناسیون، تحقیقات زیادی صورت گرفته است که از بین آن ها می توان به ساخت کاتالیست های مختلف برای کاهش مدت زمان واکنش، معدنی سازی موثر اشاره نمود که در نهایت موجب کاهش هزینه ها می گردد (۱۰). اگر چه فلزات واسطه و اکسیدهای فلزی، کاتالیزورهای رایج در فرآیند ازن زنی می باشند، ولی اخیراً کربن فعال نیز به عنوان یک جایگزین جالب و

مواد و روش ها

- مواد شیمیایی مصرفی

در این مطالعه از کریستال پودری DNP (خلوص بالای ۹۸ درصد، CAS NO.: 51-28-5) ساخت شرکت مرک، برای تهیه محلول استوک DNP استفاده شد. سپس محلول‌های استاندارد با استفاده از آب مقطر دیونیزه از آن تهیه شده و در تاریکی و دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شد. به استثناء محلول متانل، استونیتریل و آب مقطر دیونیزه که دارای درجه خلوص HPLC بود، بقیه مواد شیمیایی از قبیل: یدید پتاسیم، هیدروکسید سدیم، تیوسولفات سدیم، سولفیت سدیم، بافر دی‌هیدروژن سدیم فسفات، کلرید آهن (III) ۶ آبه، کلرید آهن (II) ۴ آبه، آمونیاک ۲۵ درصد، اسید سولفوریک و اسید نیتریک دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بودند. کربن فعال پودری (خلوص ۹۹/۹۹ درصد، CAS NO.: 1.02183) به عنوان ماده اولیه سنتز کاتالیست نیز از شرکت مرک آلمان تهیه شد که مشخصات آن و کاتالیست سنتز شده در بخش نتایج ارائه شده است.

- مشخصات راکتور و کاتالیست

راکتور مورد استفاده در این تحقیق از جنس شیشه‌ای ایمپنجر و به حجم ۲۵۰ میلی لیتر بود. از آنجائی که سیستم راکتور به صورت نیمه پیوسته طراحی شده بود، گاز ازن از پایین و به صورت پیوسته و جریان پساب سنتتیک به صورت منقطع وارد راکتور می‌گردید. جریان هوای حاوی گاز ازن پس از تماس با محلول از بالای راکتور خارج و پس از به دام افتادن گاز ازن مازاد در دو گازشوی حاوی یدید پتاسیم (۲۰ درصد)، از سیستم خارج می‌گردید. برای اتصالات بین اجزای راکتور از شیلنگ با جنس سیلیکون، که مقاوم به تاثیر توسط ازن می‌باشند، استفاده گردید. ازن تولیدی از دستگاه ازن ژنراتور خریداری شده از شرکت شکوفان توسعه بود که توسط سنگ بستر سرامیکی ازن را به

مناسب برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ و یا سایر آلاینده‌های آلی مانند اسیدهای کربوکسیلیک مورد توجه قرار گرفته است؛ زیرا ویژگی‌های شیمیایی سطح کربن فعال و گروه‌های سطحی اکسیژن دار نقش مهمی در مکانیسم واکنش دارند (۱۲،۱۱). از خصوصیات استفاده از کربن فعال به عنوان کاتالیزور می‌توان به عدم تاثیر درجه حرارت در عملکرد فرآیند، مصرف کم تر و استفاده بهینه ازن، عدم تاثیر عوامل رباينده رادیکال‌ها مثل بی‌کربنات که یکی از عوامل اصلی مداخله گر در فرآیندهای تصفیه پیشرفته می‌باشد و هم‌چنین عدم تاثیر pH در فرآیند اشاره کرد (۱۳). از مشکلات استفاده از کربن فعال پودری، جداسازی آن پس از واکنش و امکان بازیافت و برگشت آن به سیستم می‌باشد. از آنجائی که کاربرد اکسیدهای فلزی مانند آهن خود به عنوان کاتالیست در فرآیند ازن زنی مطرح می‌باشد (۱۵،۱۴)، با نشان دادن نانوذرات Fe_3O_4 ذرات سوپر پارامگنتیک یا کربن فعال مغناطیسی تهیه خواهد شد؛ بدین صورت که ذرات سنتز شده، به شدت جذب آهن‌ربا خواهند شد، ولی پس از جدا شدن از آن، خاصیت آهن‌ربایی در آن‌ها القا نگردیده و دلمه نمی‌شوند و به راحتی در محیط آبی پخش می‌شوند. در این صورت امکان وجود اثر سینرژیستی کاتالیست و تاثیر بیش‌تر آن و بازیافت آسان آن برای استفاده‌های مکرر فراهم خواهد آمد، که در این صورت مشکلات بازیافت و اثربخشی موجود در کاتالیست‌های قبل نیز بر طرف خواهد شد. این کاتالیست برای اولین بار برای حذف این آلاینده مورد استفاده قرار گرفته است و مهم‌ترین مزیت آن نسبت به سایر کاتالیست‌های هموژن، هتروژن بودن و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد آن می‌باشد. هدف از این تحقیق، تعیین کارایی کاربرد این کاتالیست در فرآیند تصفیه و شناسایی عوامل بهره‌برداری بر رانمان حذف DNP و حذف مواد آلی ناشی از آن است.

راکتور تزریق می گردید و گاز ازن با استفاده از کپسول اکسیژن خلوص بالا (۹۹/۹ درصد) و یک دستگاه ازن ژنراتور مدل ARDA-COG 1A ساخت کشور فرانسه و با ظرفیت اسمی ۵ گرم در ساعت تولید می گردید. جریان گاز ورودی به راکتور توسط روماتر نصب شده در قسمت انتهایی فلودیگرام پایلوت (با ظرفیت اسمی ۳/۵ لیتر در دقیقه) با جریان ۰/۵ لیتر در دقیقه تنظیم شد، به طوری که با استفاده از روش یدید پتاسیم (۱۶) مقدار ازن ورودی به راکتور بر روی $33 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$ تنظیم گردید. کاتالیست مورد استفاده نیز مطابق روش همرسویی از کربن فعال پودری PAC سنتز گردید. بدین صورت که پس از اختلاط ۸ گرم کلرید آهن III و ۲/۵ گرم سولفات آهن II در ارلن حاوی ۴۰۰ سی سی آب مقطر و ورود گاز نیتروژن خالص به آن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و ۲۵ سی سی محلول آمونیوم ۲۵ درصد، نانوذرات Fe_3O_4 بر روی کربن فعال وارد شده در آن تشکیل می گردد؛ به طوری که مشخصات آن در جدول شماره ۱ آورده شده است (۱۷).

جدول شماره ۱: مشخصات کاتالیست نانو کامپوزیت کربنی و ماده اولیه آن (۱۷)

مشخصات	PAC	نانو کامپوزیت
سطح ویژه (m^2/g)	۹۰۷	۸۱۴
حجم خلل و فرج (cm^3/g)	۰/۴۲	۰/۲۶
pH _{zpc}	۸/۹۲	۷/۷۱
میانگین اندازه نانو ذرات Fe_3O_4 (nm)	-	۲۴-۳۱
درصد کربن (%)	۹۹/۹۹	۸۹/۲
رنگ	سیاه	سیاه
مد اجزای کاتالیست	O	Fe
	۶/۴۷	۱۸/۳۹
درصد وزنی	C	Fe
	۷۵/۱۴	۱۸/۳۹
درصد اتمی	C	Fe
	۸۹/۲۰	۵/۰۴

- روش انجام کار

این مطالعه تجربی در مقیاس پایلوت در آزمایشگاه دانشکده بهداشت گلستان انجام شد. به طور کلی مراحل آزمایش از رسم منحنی استاندارد DNP و COD آن شروع گردید و در مراحل بعدی به تعیین اثر پارامترهای مختلف بهره برداری، مانند pH اولیه، غلظت کاتالیست و زمان ماند بر راندمان حذف ۲ و ۴- دی نیترو فیل و

COD آن مورد بررسی قرار گرفتند. پس از تعیین مکانیسم و سینتیک فرآیند در شرایط بهینه، سهم تاثیر جذب توسط کاتالیست با کاربرد کاتالیست اشباع شده از آلاینده مورد سنجش قرار گرفت. غلظت DNP در نمونه های اولیه و تصفیه شده توسط دستگاه HPLC مدل Cecil CE4100، ساخت کشور انگلستان و با طول موج ۲۶۰ نانومتر، سنجش گردید. فاز متحرک نیز حاوی مخلوط آب مقطر دیونیزه و متانل با نسبت ۵۰:۵۰ و مقدار جریان ۱ میلی لیتر بر دقیقه بود. به این صورت که کاتالیست موجود در نمونه توسط آهن برای قوی (۱) تسلا) و فیلتر سرسرنگی $0.22 \mu\text{m}$ از جنس PTFE حذف می گردید و مقدار ۲ میلی لیتر آن به سرعت وارد ظرف حاوی ۱۰۰ میکرولیتر محلول ۰/۱ مولار سولفیت سدیم، برای حذف ازن محلول باقیمانده، می گردید. سپس ۶۰ میکرولیتر از آن، برای سنجش DNP، توسط سرنگ هاملتون ۱۰۰ میکرولیتری به دستگاه HPLC دارای ستون C18، فاز متحرک استونیتریل / بافر فسفات (۵۰/۵۰)، مقدار جریان $1 \text{ mL}/\text{min}$ و دتکتور با طول موج 254 nm در دمای اتاق ($25 \pm 2^\circ \text{C}$) تزریق می گردید. برای سنجش راندمان حذف مواد آلی از آزمایش COD با استفاده از روش تقطیر برگشتی و بر اساس روش شماره ۵۲۲۰C کتاب استاندارد انجام شد (۱۶). حجم نمونه ها شامل ۵۹ نمونه DNP و ۲۰ نمونه COD است که شرایط پارامترهای مختلف بر اساس طراحی آزمایش بر مبنای "One factor at a time" است که در جدول شماره ۲ نشان داده شده است.

جدول شماره ۲: مراحل و شرایط عملیاتی انجام مطالعه

ردیف	مراحل آزمایش	شرایط آزمایشگاهی
۱	رسم منحنی استاندارد DNP و COD آن	۱۵۰۰-۰
۲	تاثیر pH اولیه بر راندمان و سینتیک	۵۰۰ ۴-۱۰
۳	تاثیر غلظت کاتالیست بر راندمان و سینتیک	۱۵۰۰ ۰-۴
۴	تاثیر کاربرد کاتالیست اشباع شده در COP	۵۰۰ ۰-۴
۵	سینتیک و راندمان حذف COD در COP	۵۰۰ ۰-۴

^a شرایط بهینه pH به دست آمده در فاز ۲

^b غلظت بهینه کاتالیست به دست آمده برای غلظت اولیه آلاینده $50.0 \text{ mg}/\text{L}$

^c همین شرایط آزمایش برای فرآیند SOP نیز تکرار گردید.

یافته ها

در ابتدای مطالعه نسبت به رسم منحنی‌های استاندارد DNP و COD آن اقدام شد که نتایج آن در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است؛ که R^2 خط رگرسیون خطی در نمودارها نشان دهنده دقت بالای سنجش پارامترها می‌باشد.

- تعیین اثر pH اولیه

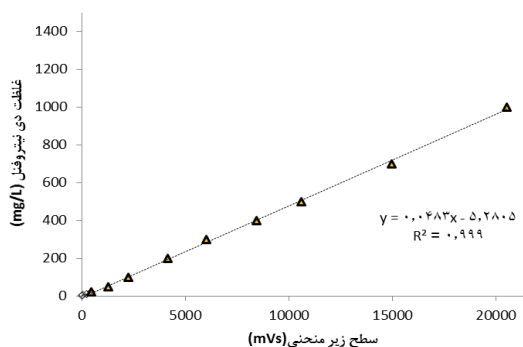
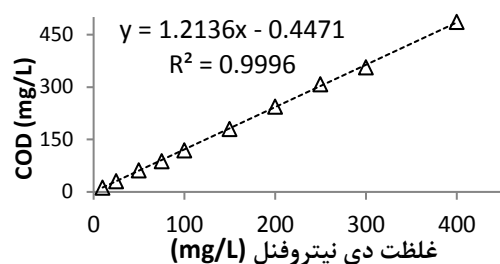
مطابق تصویر شماره ۲، نتایج نشان می‌دهد که در فرآیند COP با افزایش pH راندمان حذف DNP از pH=۴ (۶۷ درصد) تا pH=۱۰ (۷۷ درصد) در مدت زمان واکنش ۱۵ دقیقه، حدود ۱۰ درصد افزایش یافته است؛ در حالی که بیشترین راندمان حذف DNP در فرآیند COP در pH=۶ (۸۶ درصد) صورت گرفت. هم‌چنین سینتیک فرآیند از درجه اول تبعیت می‌کند که کمترین آن برای pH=۴ (0.03 min^{-1}) و بیشترین آن در pH=۶ (0.072 min^{-1}) مشاهده گردید.

- تعیین اثر غلظت کاتالیست

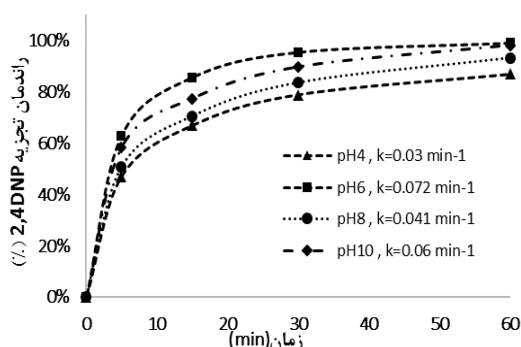
نتایج تصویر شماره ۳ نشان می‌دهد کمترین راندمان حذف غلظت ۱۵۰۰ mg/L DNP در انتهای زمان واکنش ۶۰ دقیقه مربوط به فرآیند SOP می‌باشد (۵۰ درصد) که با افزایش کاتالیست تا ۴ g/L (۸۳ درصد) روند افزایشی ۳۳ درصدی می‌یابد. هم‌چنین نتایج نشان می‌دهد که سرعت تجزیه DNP با افزایش غلظت کاتالیست از صفر گرم بر لیتر (min^{-1}) تا ۴ g/L (0.0241 min^{-1}) نیز افزایش یافته است.

- تعیین سهم جذب در فرآیند

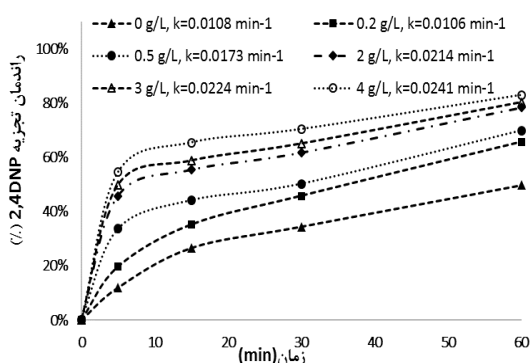
همان‌طوری که نتایج در تصویر شماره ۴ نشان می‌دهد، در دقایق اولیه فرآیند، راندمان حذف DNP با کاتالیست تازه، ۶۳ درصد است که در مقایسه با کاتالیست اشباع به کار رفته (۵۴/۲ درصد)، حدود ۸/۸ درصد افزایش راندمان دارد. این در حالی است که در



تصویر شماره ۱: الف) نمودار COD مقادیر مختلف DNP؛ ب) نمودار منحنی استاندارد DNP در جذب طول موج ۲۶۰ nm دستگاه HPLC



تصویر شماره ۲: اثر pH اولیه در راندمان و سینتیک تجزیه DNP؛ غلظت اولیه آلاینده ۵۰۰ mg/L، غلظت کاتالیست ۲ g/L.



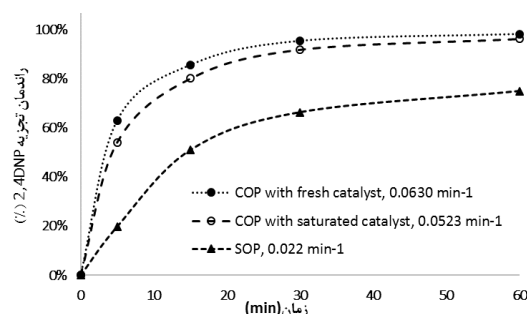
تصویر شماره ۳: اثر غلظت‌های کاتالیست در راندمان و سینتیک تجزیه DNP؛ غلظت اولیه آلاینده ۱۵۰۰ mg/L، pH = ۶

بحث

- مشخصات کاتالیست نانوکامپوزیتی Fe_3O_4 تثبیت شده بر روی کربن فعال

راندمان فرآیند ازن زنی کاتالیزوری به عوامل مختلفی از قبیل نوع و خصوصیات سطحی و شیمیایی کاتالیست و همچنین pH محلول بستگی دارد. ویژگی های سطحی و ترکیبات شیمیایی یک کاتالیست از مهم ترین خصوصیات آن است که در تبدیل ازن به رادیکال های فعال نقش دارد (۱۸). با توجه به نتایج آزمایشات مخالف صورت گرفته توسط Dadban و همکارانش بر روی کاتالیست که نتیجه آن در جدول شماره ۱ نشان داده شده است، ترکیب شیمیایی کاتالیست از کربن، آهن و اکسیژن تشکیل شده است که درصد اتمی آن ها به ترتیب ۸۹/۲۰ درصد، ۵/۰۴ درصد و ۵/۷۶ درصد می باشد و هیچ ناخالصی دیگری در آن دیده نمی شود (۱۷). همچنین نوع ترکیب آهن دار موجود در کاتالیست پایه کربنی را ذرات Fe_3O_4 در اندازه حدود ۲۵-۳۰ nm شناسایی نموده اند که دارای خاصیت سوپر پارامگنتیک می باشد. به این معنی که جذب آهن را می گردد؛ ولی خاصیت پایدار مغناطیسی در آن به وجود نمی آید. همچنین سطح ویژه کربن فعال به عنوان ماده اولیه این کاتالیست معادل $907 \text{ m}^2/\text{g}$ سنجش گردید که با توجه به سطح ویژه کاتالیست که معادل $814 \text{ m}^2/\text{g}$ اندازه گیری شد، به اندازه ۱۰ درصد کاهش سطح به علت پر شدن حفره های کربن توسط نانوذرات Fe_3O_4 می باشد که تقریباً ناچیز می باشد. به طور کلی این مقدار سطح ویژه در مقایسه با سایر کاتالیست هایی که در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفته اند، بسیار بالا می باشد؛ که این یکی از مهم ترین مزیت های این کاتالیست می باشد. پر واضح است که فرآیند ازن زنی سبب تغییرات فیزیکی و شیمیایی کاتالیست می گردد. برای مثال افزودن گروه های عملیاتی اکسیژن دار به سطح کاتالیست در فرآیند ازن زنی سبب اصلاح آن شده (۱۹) و سطح ویژه حفرات را

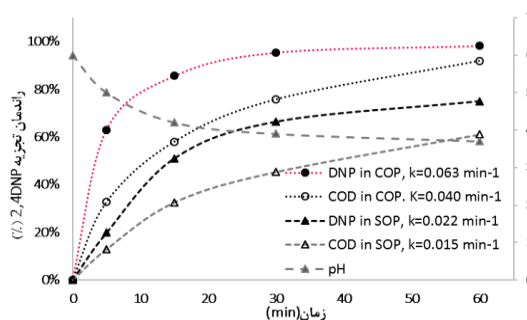
انتهای زمان واکنش، راندمان کاتالیست تازه (۹۸/۲ درصد) تنها ۱/۸ درصد نسبت به کاتالیست اشباع (۹۶/۴ درصد) افزایش راندمان نشان می دهد. همچنین سینتیک واکنش کاتالیست اشباع (0.0523 min^{-1}) تنها ۱۶ درصد از سینتیک واکنش کاتالیست تازه (0.0630 min^{-1}) کم تر می باشد.



تصویر شماره ۴: تاثیر کاتالیست اشباع شده با آلاینده در سینتیک و راندمان تجزیه DNP؛ غلظت اولیه آلاینده 150 mg/L ، غلظت کاتالیست 2 g/L ، $\text{pH} = 6$.

- سینتیک و راندمان حذف COD

مطابق نتایج ارائه شده در شکل شماره ۵، راندمان حذف DNP برای فرآیند COP و SOP در انتهای زمان واکنش به ترتیب ۷۵ درصد و ۹۸ درصد با سینتیک های واکنش (0.022 min^{-1}) و (0.063 min^{-1}) اندازه گیری گردید. این در حالی است که راندمان حذف COD در فرآیند SOP معادل ۶۱ درصد می باشد که با افزودن کاتالیست راندمان حذف حدود ۳۱ درصد افزایش می یابد (۹۲ درصد).



تصویر شماره ۵: تاثیر کاربرد کاتالیست در سینتیک و راندمان تجزیه DNP و حذف COD؛ غلظت اولیه آلاینده 50 mg/L ، COD اولیه 610 mg/L ، غلظت کاتالیست 2 g/L ، $\text{pH} = 6$.

به طور چشمگیری افزایش می‌دهد (۲۰). با این حال در بعضی از مطالعات گزارش گردید زمانی که کربن فعال ازن زنی شد، سطح ویژه آن کاهش یافته است (۲۱). بنابراین همان‌طور که پیدا است، اثر ازن بر کاتالیست‌های پایه کربنی به ویژگی‌ها و ساختار آن‌ها بستگی دارد و از مهم‌ترین کاتالیست‌های استفاده شده در فرآیندهای ازن زنی کاتالیزوری اکسیدهای فلزی می‌باشند و یکی از مهم‌ترین آن‌ها ذرات Fe_3O_4 می‌باشند (۱۴). این ذرات در نقش سایت‌های فعال در تجزیه ازن و هم‌چنین در تشکیل گروه‌های عاملی در سطح کربن فعال نقش دارند و هنگامی که در آب قرار گیرند، با ملکول‌های تجزیه شده آب پوشیده می‌شوند و تشکیل گروه‌های عاملی متالیکی در سطح کربن فعال را می‌دهند (۲۲).

- تاثیر pH اولیه محلول

بر اساس بیش‌ترین راندمان حذف DNP در فرآیند COP، در $\text{pH}=6$ معادل ۸۶ درصد، به‌طوری که این راندمان حتی بالاتر از $\text{pH}=10$ که ۷۷/۳ درصد است، بوده است. هم‌چنین افزودن کاتالیست به فرآیند ازن زنی، تنها سبب افزایش سرعت تجزیه DNP تا حدود ۱/۵ برابر در شرایط اسیدی و قلیایی و تا ۳/۲ برابر در شرایط pH اپتیمم (۶) افزایش یافته است. این پدیده می‌تواند به علت ویژگی‌های سطح کاتالیست باشد (۹، ۲۳). در فرآیند COP، تغییرات pH می‌توانند سبب تغییر در مقدار یون‌های محلول، حالت یونیزه DNP و ویژگی‌های سطح کاتالیست گردند. هم‌چنین pH محلول به طور مستقیم بر شکل ملکول‌های آلاینده تاثیر می‌گذارند. با توجه به این که ثابت اسید و باز DNP (pK_a) معادل ۴/۱۱ است، یا به عبارتی در pH بالاتر از این مقدار، DNP به صورت آنیون‌های ۲ و ۴- دی نیترو فونو کسی می‌باشد (۲۴)، بهترین pH برای این که فنل جذب کاتالیست شود، محدوده بین pH_{zpc} تا pK_a یا ۷/۷۱ تا ۴/۱۱ یا همان pH معادل ۶ می‌باشد. به عبارت دیگر DNP به صورت خنثی و یا دارای بار منفی بوده و سطح کاتالیست دارای بار مثبت می‌باشد و این دو همدیگر را به شدت جذب می‌کنند.

هم‌چنین در این pH ، ازن شدیدتر به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌گردد و سبب افزایش راندمان تصفیه می‌گردد (۲۵). مطالعات نشان داده است که در این روش اصلاح کربن، گروه‌های عملیاتی عمده در سطح کاتالیست، گروه‌های هیدروکسیلیک و فنلیک می‌باشند و در نتیجه افزایش تجزیه ازن و تولید رادیکال‌های فعال در سطح کاتالیست شده‌اند و افزایش راندمان حذف آلاینده را به دنبال داشته‌اند (۲۵). در این زمینه، در سایر مطالعات نیز نتایج مشابه به دست آمده است. به طور مثال Zhao و همکارانش (۲۶) دریافتند که با افزایش pH از ۳ به ۱۱، در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با کریستال‌های منگنز، راندمان حذف نیترو بنزن افزایش می‌یافت. از طرفی دیگر بعضی مطالعات، کاهش معدنی سازی ترکیبات فنی را در COP با کاتالیست‌های Mn-Ce-O با افزایش pH از ۳ به ۱۰ را گزارش نموده‌اند (۲۷). هم‌چنین گزارش شده است که مناسب‌ترین pH برای رنگ‌زدایی و معدنی‌سازی یک رنگ آزو در COP با نانوذرات اکسید منیزیم در شرایط قلیایی و pH بالای ۸ می‌باشد (۱۰). روی هم رفته، این‌طور نتیجه‌گیری می‌شود که pH محلول، بر تجزیه آلاینده در COP موثر بوده و بستگی به هم ساختار و نوع ترکیبات آلاینده و هم ویژگی‌های سطح کاتالیست دارد. از این رو انتخاب مناسب‌ترین pH برای COP بر اساس شرایط ویژه هر آزمایش تعیین می‌شود.

- تاثیر غلظت کاتالیست

در این بخش تجزیه DNP در فرآیند ازن زنی تنها و ازن زنی کاتالیزوری در محدوده غلظت کاتالیست صفر تا ۴ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. به‌طوری که در تصویر شماره ۳ دیده می‌شود، تجزیه DNP تابع غلظت کاتالیست می‌باشد و با افزایش آن، میزان تجزیه و سرعت آن، مخصوصاً در زمان‌های اولیه فرآیند افزایش می‌یابد که بیان گر نقش موثر کاتالیست در تجزیه ازن در زمان کوتاه می‌باشد. برای نمونه مقدار راندمان و ثابت سرعت تجزیه برای غلظت اولیه بالای آلاینده 1500 mg/L ، با مقدار کاتالیست صفر گرم در لیتر در ۵ دقیقه اول، معادل

به ترتیب ۱۲ درصد با ثابت سرعت (0.0108 min^{-1}) بود که این مقادیر در غلظت کاتالیست ۴ گرم در لیتر در زمان مشابه معادل ۵۵ درصد و با ثابت سرعت (0.0241 min^{-1}) سنجش شده است و مقدار راندمان و سرعت تجزیه DNP به ترتیب تقریباً $4/5$ و $2/2$ برابر افزایش یافته است که علت این پدیده را می توان در افزایش سطح کاتالیست برای واکنش سایت های فعال سطحی آن با ازن و تولید رادیکال های آزاد (۲۸) و هم چنین ازن با ملکول های DNP با سطح کاتالیست جستجو نمود (۲۹). از دیگر علت های این که کم ترین راندمان حذف DNP در غلظت های پایین کاتالیست اتفاق می افتد، این است که به علت سطح محدود کاتالیست و گروه های عامل اکسیژن دار فعالی که در سطح کاتالیست می باشد و هم چنین اختلاف پتانسیل الکتریکی سطح کاتالیست و آلایند، DNP به سرعت جذب سطح کاتالیست شده و با اشباع شدن سطح، مانع دسترسی ملکول های ازن به گروه های اکسیژن دار فعال برای تولید رادیکال های فعال می شود و روند حذف فقط بر اساس از ناسیون مستقیم از طریق حذف DNP توسط ملکول های ازن در محلول اتفاق می افتد. با پیشرفت فرآیند و آزاد شدن سطح کاتالیست از DNP های اشباع شده در آن، مشاهده می گردد که در انتهای زمان واکنش، سرعت تجزیه مجدداً افزایش یافته و راندمان حذف DNP توسط غلظت های پایین کاتالیست به راندمان حذف در غلظت های بالا نزدیک می شوند. این موضوع پدیده ای است که در سایر مطالعات مشابه نیز اتفاق افتاده است؛ به طوری که Subbaramaiah و همکارانش در گزارش خود غلظت بهینه کاتالیست را به دست آورده اند و غلظت بیش تر از حدی از کاتالیست، سبب افزایش محسوس راندمان نمی گردد (۳۰).

- مکانیسم فرآیند

همان طوری که در تصویر شماره ۴ مشاهده می شود، راندمان و سینتیک COP با استفاده از کاتالیست اشباع

شده از DNP مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد که اشباع بودن کاتالیست در دقایق اولیه واکنش اثر اندکی بر فرآیند حذف DNP داشته است، ولی با پیشرفت واکنش، اشباع بودن کاتالیست، هیچ گونه تاثیر محسوسی بر فرآیند تجزیه DNP نداشته است. به عبارت دیگر عامل جذب سطحی، سهم اندکی در فرآیند حذف آلایند دارد و موثرترین مکانیسم حذف، اکسیداسیون کاتالیزوری می باشد. این نشان دهنده آن است که در ابتدای فرآیند، آلاینده ها به سبب اختلاف بار الکتریکی به سرعت جذب کاتالیست می شوند و سپس آلایند جذب شده در سطح کاتالیست، به واسطه رادیکال های فعال تشکیل شده توسط واکنش ازن و گروه های عامل، اکسید می شوند (۲۵) و مطابق نتایج سایر مطالعات، یکی از دلایل بالا بودن اثر کاتالیستی کاتالیست، اصلاح آن توسط خود فرآیند ازن زنی می باشد (۳۱). به عبارت دیگر ازن سبب بهبود خاصیت کاتالیست از طریق افزایش سطح ویژه کاتالیست و ایجاد حفره های ریز و هم چنین ایجاد گروه های عامل مختلف، از قبیل گروه های اکسیژن دار، که باعث تجزیه ازن به رادیکال های فعال می گردند، می شود (۱۹).

- حذف مواد آلی

همان طوری که تصویر شماره ۵ مشاهده می شود، نتایج مربوط به حذف مواد آلی نشان می دهد مقدار COD اولیه معادل 610 mg/L می باشد که با راندمان حذف ۹۲ درصد در انتهای زمان واکنش به $49/5 \text{ mg/L}$ رسیده است. به طوری که حدود ۶ درصد کم تر از راندمان حذف آلایند می باشد. این پدیده که در اکثر فرآیندهای حذف به روش اکسیداسیون پیشرفته مشاهده شده است، به این علت می باشد که در فرآیند حذف و معدنی سازی کامل DNP بعضی از ترکیبات واسطه ای، مانند اسیدهای آلی تشکیل می شوند؛ به طوری که هنوز تولید COD می کنند و مطابق نمودار تصویر شماره ۵، مقدار pH را از ۶ در ابتدای فرآیند به حدود

سیاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از طرح پژوهشی با عنوان "بررسی عملکرد ازن زنی کاتالیزوری هتروژنیکی با کاتالیست نانوذرات سوپرپارامگنتیک اکسید آهن تثبیت شده روی بستر کربن فعال در حذف ۲ و ۴ دی نیتروفلن از پساب سنتتیک" در سال ۱۳۹۱ و کد ۹۱۰۸۳۰۱۶۱ است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی گلستان اجرا شده است که نویسندگان از همکاری آن معاونت کمال تشکر و قدردانی را دارند.

۳/۸ در انتهای فرآیند رسانیده‌اند. هم‌چنین مهم‌ترین ترکیبات واسطه ای اکسیداسیون DNP شامل اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشند که سهم عمده ای از COD به علت حضور آن‌ها می‌باشد (۳۲). از آنجایی که این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و بر روی پساب سنتتیک می‌باشد، لازم است مطالعات بیش‌تری بر روی پساب واقعی و در مقیاس‌های بزرگ‌تری انجام گیرد و هزینه‌های سرمایه‌ای و بهره‌برداری آن محاسبه و مورد مقایسه قرار گیرد.

References

1. Dai R, Chen J, Lin J, Xiao S, Chen S, Deng Y. Reduction of nitro phenols using nitroreductase from *E. coli* in the presence of NADH. *J Hazard Mater* 2009; 170(1): 141-143.
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry A (ATSDR). Toxicological Profile for Dinitrophenols. Atlanta: Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, 1995 .
3. Shen J, Zhang J, Zuo Y, Wang L, Sun X, Li J, et al. Biodegradation of 2, 4, 6-trinitrophenol by *Rhodococcus* sp. isolated from a picric acid-contaminated soil. *J Hazard Mater* 2009; 163(2-3): 1199-206
4. Wang H-L, Liang W-Z, Zhang Q, Jiang W-F. Solar-light-assisted Fenton oxidation of 2, 4-dinitrophenol (DNP) using Al_2O_3 -supported Fe (III)-5-sulfosalicylic acid (ssal) complex as catalyst. *Chemical Engineering Journal* 2010; 164(1): 115-120.
5. Ahmadimoghaddam M, Mesdaghinia A, Naddafi K, Nasser S, Mahvi A, Vaezi F, et al. Degradation of 2, 4-dinitrophenol by photo fenton process. *Asian J Chem* 2010; 22(2): 1009-1016.
6. Liu P-P, Zhang J-J, Zhou N-Y. Characterization and mutagenesis of a two-component monooxygenase involved in para-nitrophenol degradation by an *Arthrobacter* strain. *Int Biodeterior Biodegrad* 2010; 64(4): 293-299.
7. Pocostales P, Alvarez P, Beltran FJ. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chemical Engineering Journal* 2011; 168(3): 1289-1295.
8. Wang LK, Hung YT, Shammass NK. *Advanced Physicochemical Treatment Processes*: New Jersey: Humana Press; 2010.
9. Rao Y-f, Luo H-j, Wei C-h, Luo L-f. Catalytic ozonation of phenol and oxalic acid with copper-loaded activated carbon. *Journal of Central South University of Technology* 2010; 17(2): 300-306.
10. Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chem Eng J* 2009; 152(1): 1-7 .

11. Orge CA, Sousa JPS, Gonçalves F, Freire C, Órfão JJM, Pereira MFR. Development of Novel Mesoporous Carbon Materials for the Catalytic Ozonation of Organic Pollutants. *Catal Lett* 2009; 132(1-2): 1-9.
12. Valdés H, Murillo F, Manoli J, Zaror C. Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. *J Hazard Mater* 2008; 153(3): 1036-1042.
13. Pratam W, Pornsiri T, Thanit S, Tawatchai C, Wiwut T. Adsorption and Ozonation Kinetic Model for Phenolic Wastewater Treatment. *Chinese J Chem Eng* 2011; 19(1): 76-82.
14. Tong S, Shi R, Zhang H, Ma C. Catalytic performance of Fe₃O₄-CoO/Al₂O₃ catalyst in ozonation of 2-(2,4-dichlorophenoxy) propionic acid, nitrobenzene and oxalic acid in water. *J Environ Sci* 2010; 22(10): 1623-1628.
15. Ling W, Qiang Z, Shi Y, Zhang T, Dong B. Fe(III)-loaded activated carbon as catalyst to improve omethoate degradation by ozone in water. *Journal of Mollecular Catalysis A: Chemical* 2011; 342-343: 23-29.
16. American Public Health Association (APHA), *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21th ed, APHA, AWWA, WEF. USA: Washington DC, (2005).
17. Dadban Shahamat Y, Farzadkia M, Nasser S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. *J Environ Health Sci Eng* 2014; 12(1): 50.
18. Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl Catal B- Environ* 2003; 46(4): 639-669.
19. Chiang H-L, Chiang PC, Huang CP. Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene. *Chemosphere* 2002; 47(3): 267-275.
20. Qu X, Zheng J, Zhang Y. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. *J Colloid Interf Sci* 2007; 309(2): 429-434.
21. Sánchez-Polo M, von Gunten U, Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: Influence of operational parameters. *Water Research* 2005; 39(14): 3189-3198.
22. Valdés H, Farfán VJ, Manoli JA, Zaror CA. Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand. *J Hazard Mater* 2009; 165(1-3): 915-922.
23. Beltrán FJ, Rivas FJ, Montero-de-Espinosa R. Mineralization improvement of phenol aqueous solutions through heterogeneous catalytic ozonation. *J Chem Technol Biot* 2003; 78(12): 1225-1233.
24. Yin H, Zhou Y, Han R, Qiu Y, Ai S, Zhu L. Electrochemical oxidation behavior of 2, 4-dinitrophenol at hydroxylapatite film-modified glassy carbon electrode and its determination in water samples. *J Solid State Electr* 2012; 16(1): 75-82.
25. Moussavi G, Khosravi R. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. *Bioresour Technol* 2012; 119: 66-71.
26. Zhao L, Ma J, Sun Z-z, Zhai X-d. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. *Appl Catal B-Environ* 2008; 83(3-4): 256-264.

27. Martins RC, Quinta-Ferreira RM. Catalytic ozonation of phenolic acids over a Mn–Ce–O catalyst. *Appl Catal B-Environ* 2009; 90(1): 268-77.
28. Liu Z-Q, Ma J, Cui Y-H, Zhao L, Zhang B-P. Factors affecting the catalytic activity of multi-walled carbon nanotube for ozonation of oxalic acid. *Sep Purif Technol* 2011; 78(2): 147-153.
29. Bhatnagar A, Hogland W, Marques M, Sillanpää M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem Eng J* 2013; 219: 499-511.
30. Subbaramaiah V, Srivastava VC, Mall ID. Catalytic wet peroxidation of pyridine bearing wastewater by cerium supported SBA-15. *J Hazard Mater* 2013; 248-249: 355-363.
31. 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.
32. Altenor S, Carene B, Emmanuel E, Lambert J, Ehrhardt J-J, Gaspard S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *J Hazard Mater* 2009; 165(1): 1029-1039.