دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال پانزدهم، شماره‌ی ۵۹
پاییز ۱٤۰۳، صفحات ٤۸-۳۷

"مقاله پژوهشی"

بهینه‌سازی فرآیند تجزیه ٤-کلروفنول از پساب صنعتی با استفاده از نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت و کاربرد اولتراسونیک

زهرا حاجیانی[۱]، علی منتظری[۲]، زهرا پور نوروز نوده[۳]، محمد طاهر شفیعی سیف آبادی[٤]، علی آقابابایی بنی[۵*]

[۱]گروه شیمی، دانشگاه ملی مهارت، تهران، ایران

[۲]پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

[۳]گروه شیمی، واحد لاهیجان، دانشگاه آزاد اسلامی، لاهیجان، ایران

[٤]شرکت پتروشیمی لاوان، هلدینگ انرژی سپر، تهران، ایران

[*۵]گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

[*] نویسنده مسئول مکاتبات: aliaghababai@yahoo.com

(دریافت مقاله: ۱٤۰۳/۰٦/۱۵، پذیرش نهایی: ۱٤۰۳/۰۹/۲٦)

چکیده

٤-کلروفنول یکی از آلاینده‌های مقاوم و سمی در پساب‌های صنعتی است که نیازمند روش‌های کارآمد برای حذف آن از محیط زیست می‌باشد. در این مطالعه، کارایی نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت در تجزیه ٤-کلروفنول با استفاده از فرآیند سونو-شبه فنتون بررسی شد. در این پژوهش با هدف اقتصادی شدن فرایند، کربن فعال به عنوان پایه ی کاتالیزور از پوست سخت هسته گیلاس تهیه شد. نتایج نشان داد که در pH برابر با ۳، دمای ٤۰ درجه سانتی‌گراد و دوز نانوکاتالیزور ۲ گرم در لیتر، کارایی حذف به بیش از ۹۰٪ برای غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر ٤-کلروفنول رسید. افزایش غلظت ٤-کلروفنول موجب کاهش کارایی و افزایش زمان اکسیداسیون شد. همچنین، پراکسید هیدروژن به عنوان عنصر کلیدی در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل برای تجزیه آلاینده‌ها نقش داشت و کمبود یا زیاد بودن آن کارایی فرآیند را تحت تأثیر قرار داد.

واژه‌های کلیدی: ٤-کلروفنول، فرآیند شبه فنتون، نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت، اولتراسونیک، پراکسید هیدروژن، پساب صنعتی

مقدمه

٤-کلروفنول یکی از ترکیبات آلی پرکاربرد است که به‌طور گسترده در صنایع مختلف مانند تولید آفت‌کش‌ها، مواد نگهدارنده چوب، رنگ‌ها، رزین‌ها، و داروسازی استفاده می‌شود (١). این ماده به‌عنوان یک ماده میانی در سنتز شیمیایی و همچنین به‌عنوان ضدعفونی‌کننده نیز به کار می‌رود. با این‌حال، به دلیل پایداری شیمیایی و سمیت بالای آن، ٤-کلروفنول پس از استفاده صنعتی به راحتی وارد فاضلاب صنعتی و منابع آبی می‌شود و مشکلات زیست‌محیطی و بهداشتی متعددی ایجاد می‌کند (٢). این ماده در محیط زیست به‌سختی تجزیه می‌شود و می‌تواند منجر به آلودگی خاک، آب‌های سطحی و زیرزمینی گردد. تجمع ٤-کلروفنول در محیط، آثار زیانباری بر روی اکوسیستم‌های آبی داشته و همچنین به دلیل خاصیت سرطان‌زایی و سمیت برای انسان، تهدیدی جدی برای سلامت عمومی محسوب می‌شود (٣). بنابراین، حذف مؤثر این ماده از فاضلاب صنعتی برای کاهش اثرات مخرب آن بسیار ضروری است. در فرآیند سونو-شبه فنتون، ترکیب امواج اولتراسونیک، پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و یک کاتالیزور، واکنش‌های زنجیره‌ای را آغاز می‌کند که به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (•OH) بسیار واکنش‌پذیر منجر می‌شود (٤). این رادیکال‌ها آلاینده‌های آلی را به‌طور مؤثر از طریق واکنش‌های اکسیداسیون تخریب می‌کنند. کاتالیزور نقش حیاتی در افزایش کارایی فرآیند دارد و تولید و استفاده از رادیکال‌های OH• را تسهیل می کند (٥).

تحقیقات اخیر پیشرفت‌های چشمگیری در تخریب ٤-کلروفنول با استفاده از فرآیندهای فنتون یا شبه فنتون به دست آورده‌اند. چندین مطالعه به بررسی اثربخشی کاتالیزورهای مختلف و شرایط واکنش در دستیابی به حذف مؤثر آلاینده پرداخته‌اند. به عنوان مثال، گان و همکاران استفاده از لجن تصفیه‌خانه فاضلاب شهری به‌عنوان پایه کاتالیزور را بررسی کرده و تخریب کامل آهن دوظرفیتی را پس از چندین چرخه گردش فاضلاب نشان داده‌اند (٦). دوان و همکاران بر اصلاح کربن فعال تجاری با Fe_3O_4 تمرکز کردند که منجر به ایجاد کربن فعال مغناطیسی با سطح ویژه بالا شد (٧). یافته‌های آن‌ها نشان داد که فرآیند فنتون به‌طور قابل‌توجهی ٩٠٪ از ٤-کلروفنول را حذف کرد که ١٠٪ بیش‌تر از فرآیند جذب است. سانتانا-مارتینز و همکاران به بررسی تخریب ٤-کلروفنول با استفاده از فرآیندهای الکترو-فنتون و الکترو-شبه فنتون پرداختند که به ترتیب بازده‌های حذف ٤٥٪ و ٧٠٪ را نشان دادند (٨). یانگ و همکاران یک سیستم فنتون‌مانند ناهمگن جدید مبتنی بر Mg/Fe و O_2 توسعه دادند که عملکرد بسیار خوبی در تخریب ٤-کلروفنول از خود نشان داد (٩). شرایط بهینه آن‌ها نسبت مولی منیزیم به آهن ٣٢:١ و حداکثر غلظت پراکسید هیدروژن ٣٤/٥ میلی‌گرم در لیتر را ارائه داد. همچنین، سو و همکاران با موفقیت یک کاتالیزور نانومقیاس متشکل از نانوذرات اکسید مس/منگنز برای حذف ٤-کلروفنول از فاضلاب تهیه کردند (١٠). لیو و همکاران یک نانولوله کامپوزیت شامل نانولوله‌های کربنی و آهن-روی را سنتز کرده و نتایج امیدوارکننده‌ای در تخریب فنتون‌مانند ٤-کلروفنول به دست آوردند (١١). علاوه بر این، هادی و همکاران کارایی تخریب ٤-کلروفنول را با استفاده از یک سیستم شبه فنتون ناهمگن با پرسولفات و اسید اگزالیک بررسی کردند که به نرخ حذف چشمگیر

۹۹/۶٪ دست یافتند (۱۲). همچنین، ژو و همکاران از فرآیند فنتون‌مانند با آهن و نانومیله‌های $\alpha - MnO_2$ که از خاکستر پوست گریپ‌فروت به دست آمده بود، استفاده کردند که نرخ تخریب را در مقایسه با فرآیند فنتون سنتی به‌طور قابل‌توجهی افزایش داد (۱۳).

این مطالعات اخیر نشان‌دهنده کاتالیزورها و شرایط واکنشی متنوعی است که در تخریب ٤-کلروفنول استفاده شده‌اند و پتانسیل روش‌های کارآمدتر و پایدارتر تصفیه فاضلاب را نشان می‌دهند. با این حال، شایان ذکر است که اکثر این تحقیقات در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده‌اند و هدف آن‌ها بررسی امکان‌پذیری و کارایی کاتالیزورها و شرایط واکنشی مختلف است. در این راستا، تحقیق ما با معرفی رویکردهای نوآورانه به این حوزه کمک می‌کند. ابتدا، ما پیشنهاد استفاده از ضایعات کشاورزی یعنی پوست سخت هسته گیلاس را برای سنتز کربن فعال ارائه می‌دهیم که یک روش دوستدار محیط‌زیست و مقرون‌به‌صرفه برای تولید کاتالیزور است. همچنین، بر سنتز نانوکاتالیزورهای کم‌هزینه تمرکز می‌کنیم که امکان تولید در مقیاس بزرگ را برای پیاده‌سازی عملی فراهم می‌کند. علاوه بر این، برای بهبود فرآیند تخریب، یک سیستم مجهز به اولتراسونیک طراحی و در مطالعه ما استفاده شده است. ترکیب این عناصر نوآورانه، تحقیق ما را متمایز کرده و راه‌های جدیدی برای کاربرد عملی فرآیندهای فنتون یا شبه فنتون در تصفیه فاضلاب باز می‌کند.

بخش تجربی

مواد اولیه

ضایعات کشاورزی شامل پوست سخت هسته گیلاس از باغ های محلی شهر بن استان چهارمحال و بختیاری تهیه شدند. ٤-کلروفنول (ClC_6H_4OH)، کلرید آهن (III) شش‌آبه ($FeCl_3 . 6H_2O$)، سولفات آهن (II) هفت‌آبه ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)، محلول آمونیاک ۲۸٪ (NH_3)، هیدروکسید سدیم ($NaOH$)، و اسید کلریدریک ۳۷٪ (HCl) از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شدند. محلول ٤-کلروفنول (C_6H_5ClO) با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با حل کردن ۱ گرم ٤-کلروفنول در یک لیتر آب تهیه شد. غلظت‌های مختلف در هر سری از آزمایش‌ها با رقیق‌سازی محلول مادر ساخته شد.

تهیه نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت

در این مطالعه، کربن فعال از ضایعات کشاورزی به دست آمد. ابتدا پوسته سخت هسته ی گیلاس به‌خوبی آسیاب شد (قبلا دانه ی گیلاس برای روغن گیری از آن خارج شده بود)، سپس با آب مقطر دوبار تقطیر شده تمیز و شسته شدند. سپس در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت در یک آون خشک شدند. ماده خشک‌شده به دست آمده در مرحله بعد، به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در یک کوره قرار داده شد. برای به‌دست آوردن نانوذرات Fe_3O_4 ، از روش شیمیایی هم‌رسوبی استفاده شد. در این فرآیند، ۲,۸٤ گرم سولفات آهن (II) و ۵,٤ گرم کلرید آهن (III) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شدند (١٤). محلول در دمای محیط به مدت ٦٠ دقیقه و با هم‌زدن با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی گرم شد. به‌تدریج، ٤٠ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۲۸٪ به‌صورت قطره‌قطره به محلول اضافه شد. اضافه کردن آمونیاک باعث تشکیل رسوب سیاه‌رنگ شد که نشان‌دهنده حضور مگنتیت است. در طول فرآیند، pH محلول با دقت کنترل شد تا محیط قلیایی حفظ شود.

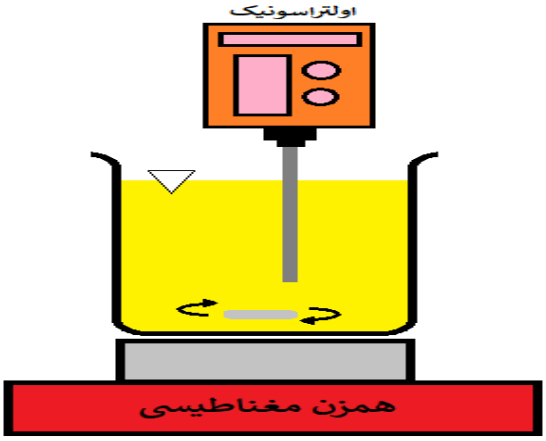
پس از هم‌زدن محلول به مدت ۲ ساعت، محلول به مدت ۱ ساعت بدون تحریک ماند تا دو فاز مجزا مشاهده شود. رسوب موجود در محلول سپس با استفاده از کاغذ صافی جدا شد و رسوب باقی‌مانده با آب مقطر کافی شسته شد تا pH محلول شستشو به سطح خنثی برسد. در نهایت، رسوب سیاه‌رنگ در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ٢٤ ساعت در یک آون خشک شد. برای تهیه نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت، کربن فعال با نسبت وزنی ۱۰٪ با نانوذرات مگنتیت ترکیب شد. مخلوط با مقدار مناسبی از آب مقطر دوبار تقطیر شده مخلوط و روی یک شیکر با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. پس از ۳ ساعت مخلوط‌سازی کامل، ذرات جامد از محلول با استفاده از کاغذ صافی جدا شده و سپس به مدت ۱ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار گرفتند.

طراحی فرآیند

برای بررسی تجزیه ٤-کلروفنول در فرآیند سونو شبه فنتون همراه با اکسیداسیون تر توسط پراکسید، یک مطالعه جامع انجام شد. متغیرهای مستقل مهم در این فرآیند به‌صورت همزمان و با استفاده از رویکرد طراحی آزمایش، با روش پاسخ سطح (RSM: Response surface method) با استفاده از طراحی مرکب مرکزی (CCD: central composite design) مورد بررسی قرار گرفتند. دامنه‌ها و سطوح کدگذاری‌شده و غیرکدگذاری‌شده متغیرهای مورد بررسی در جدول ۱ ارائه شده‌اند. برای این مطالعه، یک بشر با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر که مجهز به پروب اولتراسونیک بود، ساخته شد (شکل ۱). آزمایش‌ها با استفاده از ۱۰۰ میلی‌لیتر پساب در داخل این راکتور انجام شد. در هر آزمایش مقادیر متغیرهای مستقل (pH، دما، دوز نانو کاتالیست، غلظت H_2O_2، توان اولتراسونیک و زمان ماند بر اساس الگوی پیشنهاد شده توسط طراحی آزمایش تنظیم شد.

جدول (۱): محدوده‌ها و سطوح کد شده و غیر کد شده متغیرها در تجزیه اکسیداتیو فرایند سونو شبه فنتون.

متغیرهای مستقل	نماد و کد	سطح				
		-2	-1	0	+1	+2
pH	A: X_1	3	5.25	7.5	9.75	12
دما (℃)	B: X_2	28	33.5	39	44.5	50
دوز نانو کاتالیست ($g\ L^{-1}$)	C: X_3	0.2	0.65	1.1	1.55	2
غلظت H_2O_2 ($mmol\ L^{-1}$)	D: X_4	5	16.25	27.5	38.75	50
غلظت ٤-کلروفنل($mg\ L^{-1}$)	E: X_5	50	287.5	525	762.5	1000
توان اولتراسونیک (W)	F: X_6	100	175	250	325	400
زمان ماند (min)	G: X_7	5	23.75	42.5	61.25	80
		پاسخ				
بازده حذف ٤-کلروفنل		R (%)				

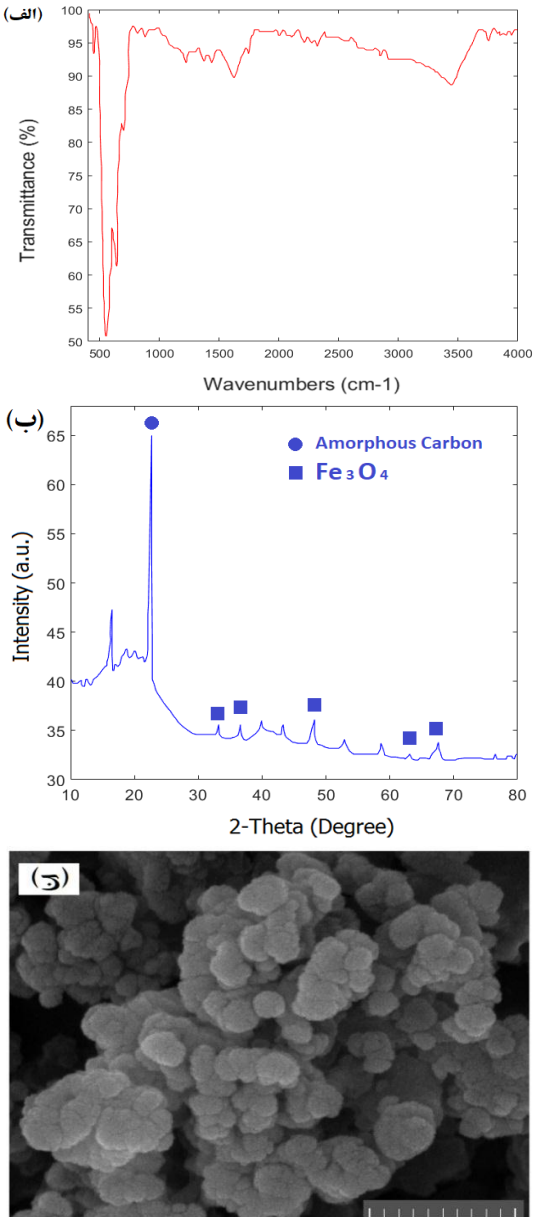


شکل (۱): شماتیک فرایند سونو شبه فنتون تجزیه ٤-کلروفنول.

نتایج و بحث

شناسایی و اندازه‌گیری

شکل ۲ (الف) طیف FT-IR نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت را نمایش می‌دهد. طیف کربن فعال حضور گروه‌های کربوکسیلیک و فنولی را با پیک‌های مشخصه نشان می‌دهد. در طیف کربن فعال/مگنتیت، پیک‌هایی که نشان‌دهنده گروه‌های NH_2 و O-H و ارتعاشات پیوند Fe-O هستند، حضور اکسید آهن در نانوکاتالیزور را تأیید می‌کنند. مطابق شکل ۲ (ب) الگوی XRD یک پیک بزرگ در ۲۶ درجه را نشان می‌دهد که به طبیعت آمورف کربن مربوط است. در مقایسه منحنی XRD نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت با کارت JCPDS-19-0629، پیک‌هایی که به ساختار بلوری مکعبی مربوط هستند، حضور نانوذرات Fe_3O_4 در نانوکاتالیزور را تأیید می‌کنند. تصویر SEM در شکل ۲ (ج) نشان داد که کربن فعال دارای ساختار متخلخل و نانوذرات Fe_3O_4 با اندازه کم‌تر از ۱۰ نانومتر هستند. همچنین، نانوذرات Fe_3O_4 به صورت خوشه‌ای کنار هم جمع شده و پوشش سطح کربن فعال با این نانوذرات کیفیت بالایی دارد.

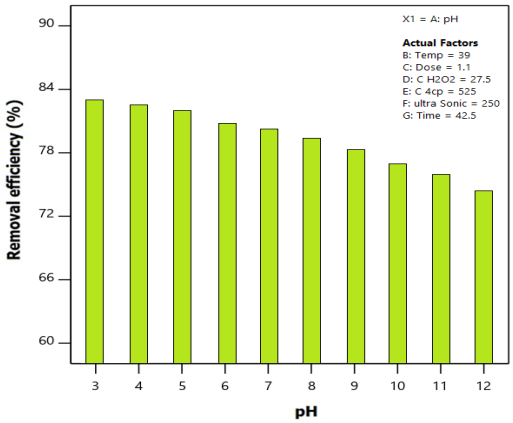


شکل (۲): (الف) طیف FT-IR، (ب) RDX و (ج) SEM از نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت.

اثر pH

pH محیط اطراف نقش مهمی در اکسیداسیون مواد دارد و در نتیجه بر سرعت واکنش تجزیه ٤-کلروفنول توسط نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت در فرآیند تخریب سونو-شبه فنتون تأثیر می‌گذارد (۱۵). مطالعات پیشین نشان داده‌اند که استفاده از امواج

فراصوت منجر به تشکیل رادیکال‌های $OH^{\cdot}$ یا $H^{\cdot}$ از بخار آب در حباب‌های ناشی از کاویتاسیون می‌شود. مشاهده شده است که این پدیده تحت تأثیر pH محیط قرار دارد (١٦). نتایج بررسی pH در شکل ٣ ارائه شده است. مشخص شد که نرخ حذف ٤-کلروفنول در شرایط pH اسیدی بالاتر از شرایط pH خنثی و قلیایی است. بازده‌های حذف گزارش‌شده نزدیک به ٨٤٪ برای pH اسیدی، ٧٧٪ برای pH خنثی و ٧٣٪ برای pH قلیایی بود. تحقیقات مشابهی که از FeSO4 به عنوان کاتالیزور استفاده کرده‌اند، این یافته‌ها را تأیید می‌کنند. فرآیند سونو شبه فنتون اثر pH را بر اکسیداسیون به این صورت توضیح می‌دهد: در سطح pH اسیدی ٣، آهن دوظرفیتی محلول است، در حالی که در محدوده pH ٣ تا ٥ به صورت $Fe_2O_3.H_2O$ کلوئیدی ظاهر می‌شود. در pH بالاتر از ٥، رسوب Fe_2O_3 مشاهده می‌شود (١٧). شرایط pH قلیایی منجر به تشکیل هیدرات آهن و تولید گونه‌های فریک می‌شود که باعث تجزیه سریع H_2O_2 به آب و اکسیژن می‌گردد و به همین دلیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل که در تجزیه ٤-کلروفنول نقش دارند متوقف می‌شود (١٨). برعکس، در شرایط واکنش اسیدی، غلظت بالاتری از یون‌های آهن دوظرفیتی وجود دارد که در نتیجه قدرت اکسیدکنندگی رادیکال هیدروکسیل را افزایش می‌دهد (١٩).

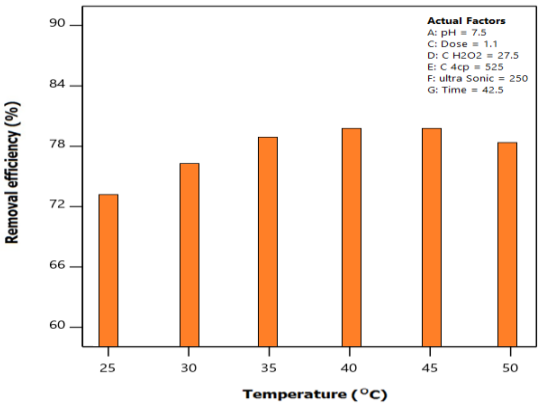


شکل (٣): تاثیر pH بر بازده حذف ٤-کلروفنول توسط نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت در فرآیند تخریب سونو-شبه فنتون.

اثر دما

اثر دما بر تجزیه ٤-کلروفنول با استفاده از فرآیند شبه فنتون در محدوده دمایی ٢٨-٥٠ درجه سانتی‌گراد بررسی شد (شکل ٤). نتایج نشان داد که تجزیه ٤-کلروفنول در دمای بین ٤٠-٤٥ درجه سانتی‌گراد سریع‌تر انجام می‌شود که به دلیل افزایش نرخ واکنش بین پراکسید هیدروژن و کاتالیزور و در نتیجه تولید بیشتر رادیکال‌های $OH^{\cdot}$ است (١٩). با این حال، مشاهده شد که در دمای ٥٠ درجه سانتی گراد، کارایی تجزیه تا ٧٥٪ کاهش می‌یابد که این به دلیل کاهش پایداری کاتالیزور است. مطالعات قبلی معمولاً فرآیند مشابه فنتون را در دماهای محیط آزمایشگاهی انجام داده‌اند، بدون اینکه به طور گسترده متغیر دما را بررسی کنند (٢٠). با این حال، دما نقش مهمی در تصفیه پساب ایفا می‌کند و برخی کاربردها ممکن است به دماهای بالاتر برای کاهش موثر دوز کاتالیزور نیاز داشته باشند (٢١). افزایش دما زیر محدوده بهینه می‌تواند با تأمین انرژی اضافی برای غلبه بر انرژی فعال‌سازی واکنش، کارایی فرآیند را افزایش دهد و در نتیجه نرخ واکنش را تسریع کند. دماهای بالاتر

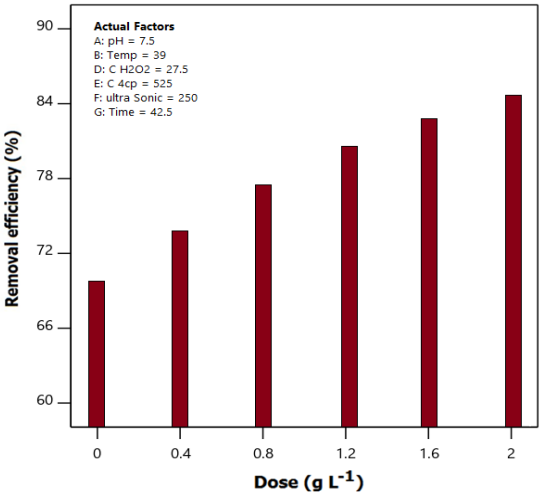
می‌توانند تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را افزایش دهند (۲۲) اما همچنین واکنش‌های جانبی را تشدید می‌کنند که منجر به نتایج متناقض می‌شود. در اینجا به طور کلی، افزایش دما برای تصفیه پساب مفید است، اما باید احتیاط کرد زمانی که دما از ۴۰ درجه سانتی‌گراد فراتر می‌رود. ویژگی‌های خاص پساب و دینامیک واکنش باید در نظر گرفته شوند تا شرایط دمایی برای تجزیه موثر آلاینده‌ها بهینه‌سازی شود.



شکل ٤. تاثیر دما بر بازده حذف ٤-کلروفنول توسط نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت در فرآیند تخریب سونو-شبه فنتون

اثر دوز کاتالیزور

تأثیر دوز نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت بر فرآیند تجزیه ٤-کلروفنول با استفاده از روش سونو-شبه فنتون بررسی شد. نتایج نشان داده شده در شکل ۵ نشان می‌دهد که افزایش دوز نانوکاتالیزور با افزایش کارایی حذف ٤-کلروفنول مرتبط است. به طور خاص، کارایی حذف از ٦٩٪ به ۸۵٪ افزایش یافت زمانی که دوز کربن فعال/مگنتیت از ۰,۲ به ۲ گرم در لیتر افزایش یافت. عملکرد بهبود یافته با افزایش دوز نانوکاتالیزور را می‌توان به حضور نانوذرات آهن بر سطح کربن فعال نسبت داد. آهن نقش مهمی در تسهیل واکنش ایفا می‌کند، جایی که حضور آهن و پراکسید هیدروژن منجر به تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود که به طور قابل توجهی به تجزیه مواد آلی کمک می‌کنند (۲۳).

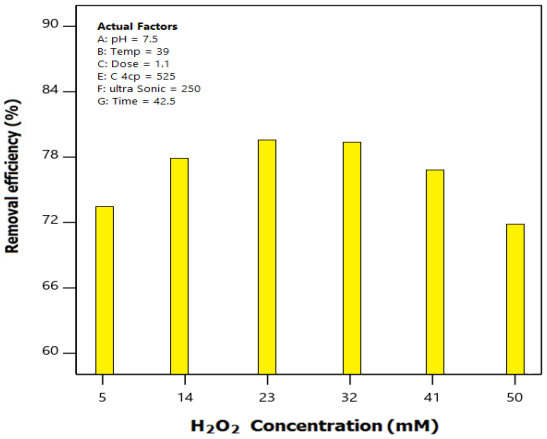


شکل (۵): تاثیر دوز نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت بر بازده حذف ٤-کلروفنول در فرآیند تخریب سونو-شبه فنتون

اثر غلظت پراکسید هیدروژن

تغییر غلظت H_2O_2 از ۵ تا ۲۳ میلی‌مول در لیتر در شکل ٦ نشان داده شده است. افزودن H_2O_2 به فرآیند سونوشبه فنتون معمولاً باعث افزایش نرخ اکسیداسیون شیمیایی می‌شود. با این حال، تعیین یک غلظت بهینه از H_2O_2 ضروری است، زیرا غلظت‌های بالاتر از ۲۷/۵ میلی‌مول در لیتر می‌تواند منجر به کاهش کارایی حذف آلاینده‌ها شود، به دلیل عملکرد H_2O_2 به عنوان یک گیرنده رادیکال آزاد که دسترسی به رادیکال‌های هیدروکسیل را کاهش می‌دهد یعنی با رادیکالهای هیدروکسیل فعال واکنش می دهد و آنها را غیر فعال می کند. برای بهبود کارایی تصفیه، پراکسید هیدروژن باید به‌تدریج اضافه شود تا از واکنش‌های جانبی و تجزیه سریع آن جلوگیری شود. پایداری H_2O_2 نیز به pH محلول وابسته است، به طوری که شرایط اسیدی

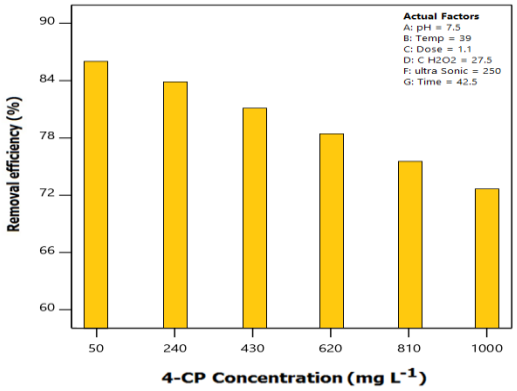
پایداری را افزایش می‌دهد و شرایط قلیایی باعث تسریع تجزیه آن می‌شود.



شکل (٦): اثر پراکسید هیدروژن بر بازده حذف ٤-کلروفنول با نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت در فرآیند تخریب سونو-شبه فنتون

اثر غلظت ٤-کلروفنول

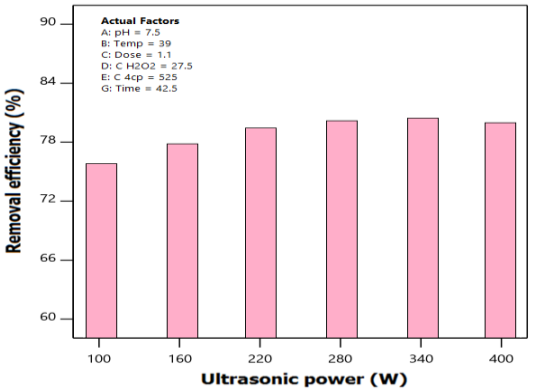
مطابق شکل ۷ افزایش غلظت ٤-کلروفنول منجر به کاهش کارایی فرآیند سونو-شبه فنتون در حذف این آلاینده می‌شود. به طور کلی، با افزایش غلظت ٤-کلروفنول از ۵۰ به ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی حذف از ۸٦٪ به ۷۲٪ کاهش می‌یابد. افزایش دوز نانوکاتالیزور و غلظت پراکسید هیدروژن می‌تواند کارایی فرآیند را بهبود بخشد. به عنوان مثال، افزایش دوز نانوکاتالیزور به ۲ گرم در لیتر، امکان حذف بیش از ۸۰٪ ٤-کلروفنول در غلظت‌های بالاتر را فراهم می‌کند. همچنین، غلظت‌های بالاتر H_2O_2 (۳۰ میلی‌مول در لیتر) کارایی حذف ٤-کلروفنول را در غلظت‌های بالای آلاینده به بیش از ۷۸٪ افزایش می‌دهد.



شکل (۷): اثر غلظت اولیه ٤-کلروفنول بر بازده حذف توسط نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت در فرآیند تخریب سونو-شبه فنتون

اثر توان اولتراسونیک

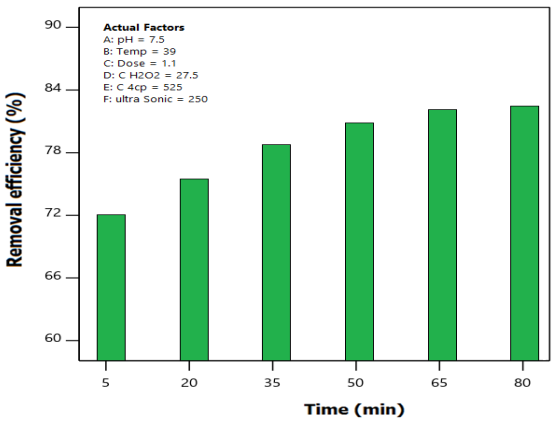
مطابق شکل ۸، کارایی حذف ٤-کلروفنول به طور مستقیم تحت تأثیر توان اولتراسونیک قرار دارد و موثرترین محدوده بین ۱۰۰ تا ۲۵۰ وات مشاهده می‌شود. در واکنش‌های فنتون و شبه فنتون که از اولتراسونیک استفاده می‌شود، جداسازی آب و اکسیژن مولکولی تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و تولید موضعی H_2O_2 را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، استفاده از فناوری‌های مایکروویو و فرابنفش می‌تواند سطح رادیکال‌های هیدروکسیل را در واکنش‌های فنتون همگن افزایش دهد (۷).



شکل (۸): اثر توان اولتراسونیک بر بازده حذف ٤-کلروفنول توسط نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت در فرآیند تخریب سونو-شبه فنتون.

اثر زمان ماند

مطابق شکل ۹ نرخ حذف ٤-کلروفنول در محدوده زمانی ۵ تا ۵۰ دقیقه به صورت خطی افزایش می‌یابد و پس از ٦۵ دقیقه ثابت می‌ماند، که نشان‌دهنده کافی بودن زمان واکنش ٦۵ دقیقه است. تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن با گذشت زمان ثابت است، اما برای غلظت‌های بالای ٤-کلروفنول، زمان واکنش بیش‌تری برای دستیابی به کارایی بالا نیاز است. استفاده از اولتراسونیک و انتخاب کاتالیزور بهبود یافته می‌تواند زمان واکنش را کاهش دهد. مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از نور خورشید و کاتالیزورهای خاص می‌تواند کارایی حذف را افزایش دهد. در مقایسه، استفاده از کاتالیزورهای $Mg/Fe-O_2$ کارایی بیش‌تری نسبت به کاتالیزورهای Mg/O_2 یا $Fe-O_2$ در مدت زمان مشابه ارائه داده است (۹).



شکل (۹): تاثیر زمان ماند بر بازده حذف ٤-کلروفنول توسط نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت در فرآیند تخریب سونو-شبه فنتون

بهینه‌سازی تجزیه ٤-کلروفنول

در فرآیند تصفیه پساب‌های حاوی ٤-کلروفنول، یکی از اهداف اصلی یافتن مقادیر بهینه برای متغیرهای واکنش تجزیه ٤-کلروفنول از طریق فرآیند سونو-شبه فنتون است. هدف از بهینه‌سازی شرایط این فرآیند، بررسی صرفه اقتصادی و دستیابی به کارایی بالا در حذف ٤-کلروفنول است. با این حال، بهینه‌سازی فرآیند دشوار است زیرا تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار دارد. بر اساس نتایج آزمایشات شرایط بهینه به شرح زیر تعیین شد: ۳ pH، دما ٤۲ درجه سانتی‌گراد، دوز کاتالیزور نانو کربن فعال/مگنتیت ۲ گرم در لیتر، غلظت H_2O_2 ۲۵/۵۸ میلی‌مول در لیتر، قدرت اولتراسونیک ۳۲۰ وات و زمان واکنش ۷۸ دقیقه. در این شرایط، نتایج تکرار آزمایش نشان داد کارایی حذف برای غلظت‌های ۲۵۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر ٤-کلروفنول به ترتیب ۹٦٪ و ۹۲,۵٪ خواهد بود.

نتیجه‌گیری

این مطالعه نشان داد که نانوکاتالیزور کربن فعال/مگنتیت انتخابی مؤثر برای فرآیند سونو-شبه فنتون در تجزیه ٤-کلروفنول است و با استفاده از این کاتالیزور، کارایی فرآیند بهبود چشمگیری یافت. تکنولوژی اولتراسونیک، با تولید حباب‌های کوچک و رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر، کارایی فرآیند را به طور قابل توجهی افزایش داد، اما نیاز به حفظ پایداری فیزیکی و شیمیایی کاتالیزور در شرایط اولتراسونیک را ضروری می‌سازد. تأثیر pH و دما نیز بر کارایی فرآیند بسیار محسوس بود؛ به‌طور خاص، pH برابر با ۳ و دمای ٤۰ درجه سانتی‌گراد باعث حداکثر کارایی تجزیه شد، در حالی که pH بالاتر و دماهای بالاتر از این نقطه کارایی را کاهش دادند. افزایش دوز نانوکاتالیزور موجب افزایش سرعت تجزیه و کاهش زمان لازم برای دستیابی به کارایی مطلوب شد. با این حال، افزایش غلظت اولیه ٤-کلروفنول باعث کاهش

کارایی و افزایش زمان اکسیداسیون شد. همچنین، پراکسید هیدروژن به‌عنوان عنصر کلیدی در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل برای اکسیداسیون عمل کرد و کمبود یا اضافه بودن آن می‌تواند به‌طور قابل توجهی کارایی فرآیند را تحت تأثیر قرار دهد.

منابع

[1] Garba, Z.N., Zhou, W., Lawan, I., Xiao, W., Zhang, M., Wang, L., Chen, L., Yuan, Z., 2019, An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review, J. Environ. Manage. 241 59–75. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.00.

[2] Abu-nada, A., Abdala, A., Mckay, G., 2021, Journal of Environmental Chemical Engineering Removal of phenols and dyes from aqueous solutions using graphene and graphene composite adsorption : A review, J. Environ. Chem. Eng. 9, 105858. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105858.

[3] Liu, F., Zhu, S., Li, D., Chen, G., Ho, S.H., 2020, Detecting Ferric Iron by Microalgal Residue-Derived Fluorescent Nanosensor with an Advanced Kinetic Model, IScience. 23 101174.

[4] Shokri, A., 2019, Employing Sono-Fenton Process for Degradation of 2-Nitrophenol in Aqueous Environment Using Box–Behnken Design Method and Kinetic Study, Russ. J. Phys. Chem. A. 93, 243–249.

[5] Mian, M.M., Liu, G., Fu, B., 2019, Conversion of sewage sludge into environmental catalyst and microbial fuel cell electrode material: A review, Sci. Total Environ. 666, 525–539.

[6] Gan, Q., Hou, H., Liang, S., Qiu, J., Tao, S., L. Yang, W. Yu, K. Xiao, B. Liu, J. Hu, Y. Wang, Yang, J., 2020, Science of the Total Environment Sludge-derived biochar with multivalent iron as an ef fi cient Fenton catalyst for degradation of 4-Chlorophenol, Sci. Total Environ. 725, 138299.

[7] Duan, Z., Zhang, W., M. Lu, Z. Shao, W. Huang, J. Li, Y. Li, J. Mo, Y. Li, Chen, C., 2020, Magnetic Fe_3O_4 / activated carbon for combined adsorption and Fenton oxidation of 4-chlorophenol, Carbon N. Y. 167, 351 363.

[8] Santana-martínez, G., Roa-morales, G., E. Martin, R. Romero, B.A. Frontana-uribe, R., 2016, Natividad, Electrochimica Acta Electro-Fenton and Electro-Fenton-like with in situ electrogeneration of H_2O_2 and catalyst applied to 4-chlorophenol mineralization, 195 246–256.

[9] Yang, Z., Zhang, X., Pu, S., R. Ni, Y. Lin, Liu, Y., 2019, Novel Fenton-like system (Mg / Fe-O 2) for degradation of, Environ. Pollut. 250 906–913.

[10] Su, Y., Y. Long, J. Chen, S. Zhao, C. Li, F. Qu, B. Han, Z. Zhang, Zhang, B., 2022, Applied Surface Science In situ synthesis of Tree-branch-like Copper-manganese oxides nanoarrays supported on copper foam as a superior efficiency Fenton-like catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol, Appl. Surf. Sci. 593 153241.

[11] Liu, Y., Fan, Q., Y. Liu, Wang, J., 2018, Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol using H_2O_2 in situ generated by Zn-Fe-CNTs composite, J. Environ. Manage. 214 252–260.

[12] Hadi, S., E. Taheri, Mehdi, M., 2020, A. Fatehizadeh, Synergistic degradation of 4-chlorophenol by persulfate and oxalic acid mixture with heterogeneous Fenton like system for wastewater treatment : Adaptive neuro-fuzzy inference systems modeling, J. Environ. Manage. 268 110678.

[13] Zhou, H., X. Zhu, Chen, 2020, B., Science of the Total Environment Magnetic biochar supported α -MnO_2 nanorod for adsorption enhanced degradation of 4-chlorophenol via activation of peroxydisulfate, Sci. Total Environ. 724 138278.

[14] Wei, K., X. Liu, S. Cao, H. Cui, Y. Zhang, Z. Ai., 2021, Fe_2O_3 @ FeB composites facilitate heterogeneous Fenton process by efficient Fe (III)/ Fe (II) cycle and in-situ H_2O_2 generation, Chem. Eng. J. Adv. 8 100165.

[15] Niu, H., Zheng, Y., S. Wang, L. Zhao, S. Yang., 2018, Continuous generation of hydroxyl radicals for highly efficient elimination of chlorophenols and phenols catalyzed by heterogeneous Fenton-like catalysts yolk / shell Pd @ Fe_3O_4 @ metal organic frameworks, J. Hazard. Mater. 346 174–183. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.027.

[16] Zhu, Y., W. Fan, W. Feng, Y. Wang, S. Liu, Dong, Z., 2021, A critical review on metal

complexes removal from water using methods based on Fenton-like reactions : Analysis and comparison of methods and mechanisms, J. Hazard. Mater. 414, 125517.
[17] Lu, J., Y. Zhou, L. Ling, Zhou, Y., 2022, Enhanced activation of PMS by a novel Fenton-like composite Fe_3O_4 / S-WO 3 for rapid chloroxylenol degradation, Chem. Eng. J. 446 137067.
[18] Duan, F., Yang, Y., Y. Li, H. Cao, Y. Wang, Zhang, Y., 2014, Heterogeneous Fenton-like degradation of 4-chlorophenol using iron / ordered mesoporous carbon catalyst, J. Environ. Sci. 26, 1171–1179.
[19] Bao, T., J. Jin, M. Mezemir, K. Wu, Z., 2019, Ming, Green synthesis and application of nanoscale zero-valent iron / rectorite composite material for P-chlorophenol degradation via heterogeneous Fenton reaction, J. Saudi Chem. Soc. 864–878.
[20] Lu, S., Liu, L., Demissie, H., G. An, D. Wang., 2021, Design and application of metal-organic frameworks and derivatives as heterogeneous Fenton-like catalysts for organic wastewater treatment : A review, Environ. Int. 146.
[21] Pan, X., Z. Gu, W. Chen, Q. Li., 2021, Science of the Total Environment Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton-like process for wastewater decontamination : A review, Sci. Total Environ. 754, 142104.
[22] Pang, H., L. Liu, Z. Bai, R. Chen, H. Tang, Y. Cai, S. Yu, B. Hu, Wang, X., 2022, Fabrication of sulfide nanoscale zero-valent iron and heterogeneous Fenton-like degradation of 2 , 4-Dichlorophenol, Sep. Purif. Technol. 285 120408.
[23] Qu, W., H. Wen, X. Qu, Y. Guo, L. Hu, W. Liu, Tian, S., 2022, Chemosphere Enhanced Fenton-like catalysis for pollutants removal via MOF-derived Co x $Fe_{3-x}O_4$ membrane : Oxygen vacancy-mediated mechanism, Chemosphere. 303 135301.

"Research article"

Optimization of the Decomposition Process of 4-Chlorophenol from Industrial Wastewater Using Activated Carbon/Magnetite Nanocatalyst and Ultra Sonic Application

Zahra Hajyani[1], Ali Montazeri[2], Zahra Pournuroz Nodeh[3], Mohammad Taher Shafiei Seifabadi[4], Ali Aghababaei Beni[5*]

[1]Department of Chemistry, Technical and Vocational University, Tehran, Iran.
[2]Department of Energy, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.
[3]Department of Chemistry, Lahijan Branch, Islamic Azad University, Lahijan, Iran.
[4]Lavan Petrochemical Company, Sepehr Energy Holding, Tehran, Iran.
[5]Department of Chemical Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

*Corresponding author: aliaghababai@yahoo.com

(Received: 5 September 2024, Accepted: 16 December 2024)

Abstract

4-Chlorophenol is one of the resistant and toxic pollutants in industrial wastewater that requires efficient methods for its removal from the environment. In this study, the efficiency of activated carbon/magnetite nanocatalyst in the degradation of 4-chlorophenol using the sono-Fenton-like process was investigated. To make the process more economical, activated carbon as the catalyst support was prepared from cherry pit hard shells. The results showed that at a pH of 3, a temperature of 40°C, and a nanocatalyst dosage of 2 g/L, the removal efficiency reached over 90% for a 4-chlorophenol concentration of 500 mg/L. An increase in the concentration of 4-chlorophenol led to a decrease in efficiency and an increase in oxidation time. Additionally, hydrogen peroxide played a key role in the production of hydroxyl radicals for pollutant degradation, and its deficiency or excess influenced the process efficiency.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: 4-Chlorophenol, Fenton-like process, activated carbon/magnetite nanocatalyst, Ultra Sonic, hydrogen peroxide, industrial wastewater