



حذف ۴-کلرو-۲-نیتروفلنل از محلول‌های آبی با استفاده از فنتون اصلاح شده با نانو ذرات آهن

صفا پورمحمد

دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

Sany6233@yahoo.com

پروین غربانی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، عضو هیات علمی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، اهر، ایران

چکیده

از ترکیبات مختلف آلاینده آب که به طور عمده از طریق فاضلاب‌های خام و پساب‌ها به منابع آب راه می‌یابند، ترکیبات فنلی دارای اهمیت ویژه‌ای هستند. این ترکیبات از طریق طبیعی نیز وارد منابع آب می‌شوند. ترکیبات فنلی ماده‌ای سمی است و حذف آن به روش بیولوژیکی مشکل است، استفاده از فرآیند اکسیداسیون فنتون و فنتون اصلاح شده به دلیل سهولت اجرا، امکان به‌کارگیری آن در مقیاس‌های مختلف و ملاحظات اقتصادی، مناسب به نظر می‌رسد. در این مطالعه میزان کارایی فرآیند اکسیداسیون فنتون و فنتون اصلاح شده در حذف ۴-کلرو-۲-نیتروفلنل از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. این مقاله حاصل یک مطالعه تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. محلول مورد آزمایش از غلظت‌های مختلف ۴-کلرو-۲-نیتروفلنل تهیه شد و تاثیر فرآیند اکسیداسیون فنتون و فنتون اصلاح شده در حذف آن با توجه به متغیرهای pH، زمان هم‌زدن، دما و غلظت ماده اکسیدان مورد آزمایش قرار گرفت. اندازه‌گیری غلظت ۴-کلرو-۲-نیتروفلنل با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis انجام گرفت. حذف ۸۸ درصد ۴-کلرو-۲-نیتروفلنل در غلظت‌های بهینه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر آب اکسیژنه، سولفات آهن ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH خودمحلول و زمان مناسب هم‌زدن ۵ دقیقه به دست آمد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که فرآیند اکسیداسیون فنتون و فنتون اصلاح شده بازده بالایی در حذف ۴-کلرو-۲-نیتروفلنل از محلول‌های آبی دارند.

کلیدواژه: فرآیند اکسیداسیون فنتون، فنل، پراکسید هیدروژن، نانو ذرات آهن

۱- مقدمه

فعال تخریب ترکیبات مولکولی آلی و غیرآلی در آلودگی‌های تولید شده به وسیله فرآیندهای صنعتی می‌باشند [۳].

۴- کلرو-۲- نیترو فنل یکی از ترکیبات آروماتیک است که در پساب صنایع غذایی و سموم کشاورزی موجود بوده که پیوسته در جریان راکتورها و سایر فرآیندها وارد آب‌های زیرزمینی می‌شود. از آنجا که این ترکیب جزء ترکیبات سرطان‌زا می‌باشد لذا نیازمند حذف از محیط می‌باشد. تاکنون تحقیقات زیادی روی حذف و تخریب این ترکیب انجام نگرفته است و به نظر می‌رسد در جریان خروجی از کارخانه‌ها وارد آب‌های زیرزمینی می‌شود. لذا با توجه به سرطان‌زا بودن این ترکیب باید با استفاده از روش‌های پیشرفته و جدید از محیط حذف شود [۴].

واکنش اکسایش فنتون شامل به کار بردن یون‌های آهن برای واکنش با پراکسید هیدروژن که تولیدکننده رادیکال‌های هیدروکسیل است و توانایی بالایی برای اکسایش قوی جهت تجزیه آلاینده‌های آلی را دارد، می‌باشد.

تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به وسیله واکنش هیدروژن پراکسید با نمک فروس موضوع تحقیقات متعددی طی دهه اخیر بوده است. پانیزا و همکاران نشان دادند که سیستم فنتون به طور موثری برای اکسیداسیون شیمیایی رنگ‌ها و حذف رنگ از فاضلاب‌های صنعتی استفاده می‌شوند. علاوه بر مطالعات وسیع درباره کارایی فنتون در تصفیه پساب‌های نساجی، تحقیقات مختلفی در زمینه بررسی کارایی فرآیند فنتون در تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات آلی و سمی انجام گرفته است [۵].

۲- مواد و روش‌ها

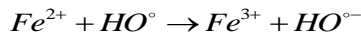
این کار پژوهشی با هدف بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون فنتون اصلاح شده با نانو ذرات آهن در حذف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل از محیط‌های آبی انجام شد و اثر پارامترهای مختلفی از جمله اثر pH، دما، غلظت ۴-کلرو-۲-نیترو فنل، مقدار نانو ذرات آهن و مقدار H_2O_2

آب شرط وجود حیات است و اکثر واکنش‌های شیمیایی در محیط آبی صورت می‌گیرد. این مایع بی‌رنگ یکی از خالص‌ترین مواد موجود در روی کره زمین و در عین حال از پیچیده‌ترین محلول‌هاست. تا دو دهه اخیر انرژی مهم‌ترین سرمایه ملی کشورها بود ولی اکنون یا بهتر بگوییم درآینده‌ای نه چندان دور، آب سرمایه ملی کشورها خواهد بود. در چگونگی انجام فرآیندهای بازساختی و تصفیه آب و همچنین قابل استفاده کردن فاضلاب‌های شهری و صنعتی روش‌های مفیدتر و کم هزینه‌تر مورد توجه بیش‌تری واقع خواهد شد [۱]. آلودگی آب وقتی به وقوع می‌پیوندد که ماهیت فیزیکی و شیمیایی آب تغییر کند و به آن موادی اضافه شود، که برای انسان، حیوان و گیاه نامطلوب شود. به طور کلی آب سالم، بدون بو، طعم و رنگ بوده و تغییر هریک از پارامترها، آلودگی آب را به همراه خواهد داشت. در طی دهه‌های گذشته نگرانی‌های عمومی در مورد آلودگی گسترده سطحی و زیرزمینی توسط ترکیبات آلی مختلف وجود دارد. تعداد زیادی از این آلاینده‌های آلی حتی در غلظت کم به خصوص در کشورهای صنعتی برای انسان و محیط زیست خطرناک هستند. با این وجود روش‌های موثرتر برای تصفیه آب‌های آلوده و مقابله با چالش فاضلاب لازم است [۲].

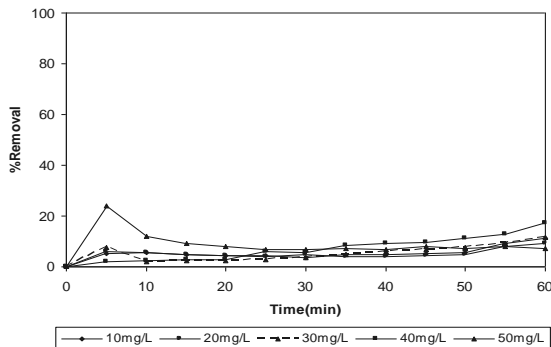
اکسیداسیون پیشرفته شامل ادغام فرآیندهای مختلفی از جمله ازن، هیدروژن پراکسید، سونولیز، اشعه فرابنفش و تصفیه فوتوکاتالیستی می‌باشند که در دوره‌های اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته توسعه بیش‌تری یافته و برای کاربردهای صنعتی به کار رفته است.

این روش‌ها شامل ازن زنی پراکسید کردن، اکسیداسیون هوای مرطوب، سیستم هیدروژن پراکسید/ازن/ فرابنفش، سیستم واکنش‌های فنتون و سونولیز می‌باشند که در واکنش‌های این فرآیندها، رادیکال‌های آزاد بسیار فعال و واکنش‌پذیری هم چون هیدروکسیل، هیدروژن و هیدروپراکسیل تولید می‌شوند که این رادیکال‌ها گونه‌های

سولفات، این یون ها با رادیکال هیدروکسیل ترکیب شده و مطابق معادله زیر آن ها را از محیط خارج می کنند.



در آزمایش بعدی طبق این روش غلظت آب اکسیژنه ۵۰ میلی گرم بر لیتر ثابت نگه داشته شده و غلظت سولفات آهن به مقادیر مختلف ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۵۰ میلی گرم بر لیتر تغییر داده شد.

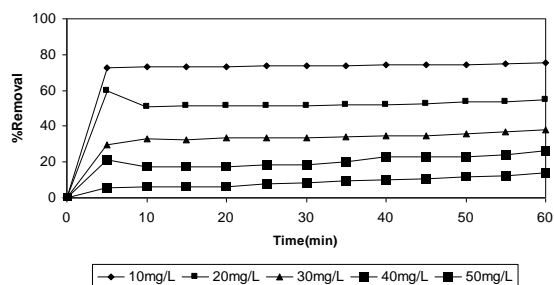


شکل ۱: اثر مقدار سولفات آهن در حذف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل با فرآیند فنتون

$$(C_{H_2O_2} = 50mg/L; 4C2NP = 50mg/L)$$

۲-۲- بررسی اثر غلظت های مختلف از ۴-کلرو-۲-نیترو فنل

برای بررسی اثر غلظت های مختلف از ۴-کلرو-۲-نیترو فنل محلول هایی با غلظت ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد. در این آزمایش تنها متغیر، غلظت های مختلف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل بوده و بقیه پارامترها (غلظت آب اکسیژنه و غلظت سولفات آهن) ثابت در نظر گرفته شد.



شکل ۲: تعیین اثر غلظت های مختلف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل به وسیله فرآیند فنتون

$$(C_{Fe^{2+}} = 50mg/L; C_{H_2O_2} = 50mg/L)$$

برروی درصد حذف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل مورد بررسی قرار گرفت و مواد مورد استفاده در این آزمایش شامل:

- ۱) ترکیب ۴-کلرو-۲-نیترو فنل شرکت Fluka
- ۲) سولفات آهن از شرکت مرک آلمان
- ۳) نانو اکسید آهن از شرکت مرک آلمان
- ۴) هیدروژن پراکسید با درجه خلوص ۳۵٪، با دانسیته ۱ کیلوگرم بر لیتر، ساخت شرکت مرک آلمان
- ۵) اسید کلریدریک با خلوص ۳۷٪، دانسیته ۱/۱۹ و جرم مولکولی ۳۶/۴۶ از شرکت مرک آلمان
- ۶) سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان
- ۷) استون
- ۸) آب مقطر دوبار تقطیر شده
- ۹) اتانول از شرکت مرک آلمان

۲-۱- تاثیر میزان آب اکسیژنه و سولفات آهن در فرآیند فنتون

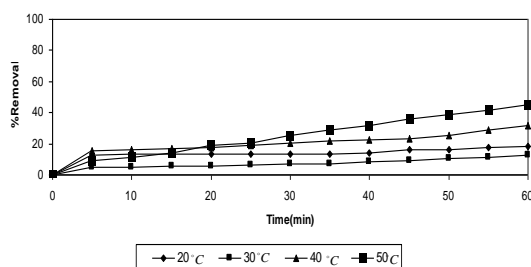
در بررسی تاثیر میزان آب اکسیژنه و سولفات آهن در حذف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل، ابتدا ۱/۲۵ میلی لیتر از محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر ۴-کلرو-۲-نیترو فنل برداشته و داخل بالن ۲۵۰ سی سی ریخته و سپس سولفات آهن به غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر درست کرده و داخل بالن ریخته و بعد مقادیر مختلف ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر از آب اکسیژنه به ترتیب تهیه کرده و داخل بالن ریخته و سپس با آب مقطر به حجم رسانده شد. در فاصله ۶۰ دقیقه هر ۵ دقیقه یک بار نمونه برداری کرده و جذب خوانده شد. در این آزمایش غلظت سولفات آهن ثابت در نظر گرفته شد.

مطابق شکل ۱، با افزایش غلظت سولفات آهن به ۵۰ mg/L درصد حذف کاهش یافت. که نشان می دهد، با افزایش غلظت یون سولفات، به دلیل ایجاد واکنش های رقابتی و نامطلوب یون سولفات با رادیکال های هیدروکسیل، درصد حذف در محیط کاهش می یابد. در ضمن حضور بیش از حد مقدار یون های

کاهش می‌یابد. در pH های پایین نیز تشکیل $Fe(OH)^{2+}$ که با H_2O_2 به آرامی واکنش می‌دهد، باعث کاهش مقدار تولید رادیکال‌های هیدروکسیل شده و در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد.

۲-۴- بررسی اثر دما

جهت بررسی اثر دما در میزان حذف محلول ۴-کلرو-۲-نیترو فنل آزمایش‌ها در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ درجه سانتی‌گراد و یکسان بودن سایر عوامل دنبال شد.



شکل ۴: تاثیر دما مختلف بر روی حذف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل به وسیله فرآیند فنتون

$$(C_{Fe^{2+}} = 50mg/L ; C_{H_2O_2} = 50mg/L ; 4C2NP = 50mg/L)$$

با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش دما درصد حذف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل در تخریب با فرآیند فنتون افزایش می‌یابد. با افزایش دما حرکت مولکول‌های ۴-کلرو-۲-نیترو فنل افزایش یافته، بیشتر در معرض ذرات آهن و رادیکال‌های هیدروکسیل قرار گرفته و میزان تخریب آن افزایش می‌یابد.

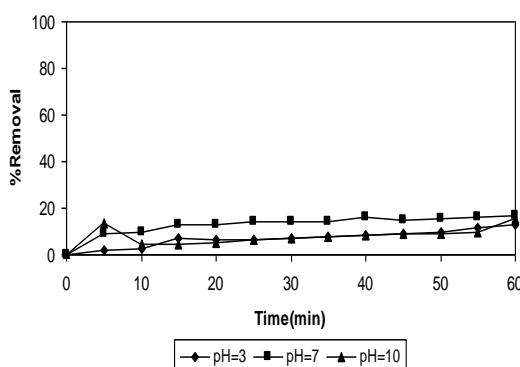
۳- نتیجه گیری

۱- در بررسی تاثیر غلظت آهن که در مورد سولفات آهن انجام شد نتایج نشان داد که در هر دو مورد، با افزایش غلظت آهن تا ۴۰ میلی‌گرم با افزایش و سپس کاهش درصد حذف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل مواجه هستیم. ۲- در بررسی غلظت‌های مختلف از ۴-کلرو-۲-نیترو فنل در هر دو فرآیند فنتون و فنتون اصلاح شده نتایج نشان داد که با افزایش غلظت ۴-کلرو-۲-نیترو فنل درصد حذف آن کاهش می‌یابد.

مطابق شکل (۲) درصد راندمان با افزایش غلظت ۴-کلرو-۲-نیترو فنل کاهش یافته است. علت این امر را می‌توان به این صورت توجیه کرد که با افزایش غلظت ۴-کلرو-۲-نیترو فنل، احتمال رقابت حد واسطه‌های تشکیل شده در اثر تجزیه ۴-کلرو-۲-نیترو فنل با خود ۴-کلرو-۲-نیترو فنل وجود دارد و این پدیده با افزایش غلظت ۴-کلرو-۲-نیترو فنل افزایش می‌یابد.

۲-۳- روش آزمایش بررسی اثر pH

به منظور بررسی اثر pH محلول در میزان حذف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل، محلول‌هایی با pH برابر ۳، ۷، ۱۰ با هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید و به کمک دستگاه pH متر تهیه شد. در این مرحله، pH محلول به عنوان تنها متغیر آزمایش بوده و آزمایشات با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها انجام شد.



شکل ۳: تاثیر pH بر روی حذف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل به وسیله فرآیند فنتون

$$(C_{H_2O_2} = 50mg/L ; 4C2NP = 50mg/L)$$

$$C_{Fe^{2+}} = 50mg/L$$

با توجه به شکل ۳ در pH=7 بالاترین درصد حذف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل حاصل شده است. لازم به ذکر است در pH های قلیایی H_2O_2 به سرعت تجزیه شده و از چرخه فرآیند خارج می‌گردد. به این دلیل راندمان حذف کاهش می‌یابد. در ضمن تبدیل آهن دو ظرفیتی به آهن سه ظرفیتی به سرعت اتفاق افتاده و در نتیجه آهن به سرعت به شکل $Fe(OH)_3$ رسوب کرده و کارایی فرآیند

[2] Ozdemir , C., Oden , M.K ., 2011 , Decolorization of azo dyes by Modified fenton process , vol 26 , 16-23.

[3] Singh, N., and Sing ,J.(2002). An enzymatic method for removal of phenol from industrial effiunt. Prep.Biochem . Biotechnol.,32(2),127-133.

[4] US Environmental . protection Agency , 1998a . variance Technology findings for support action plan. EPA office research and development and office of water report EPA/600/R-04/063.

[5] Murray,C.A.,and rsons ,S.A.(2004).Advancedoxidation processes:Flosheet option for bulk natural organic matter removal .J.Water Supply,4(4),113-119.

۳- بررسی تاثیر دما در فرآیند جذب ۴-کلرو-۲-نیترو فنل در هردو فرآیند فنتون اصلاح شده نشان داد که با افزایش دما، درصد تخریب ۴-کلرو-۲-نیترو فنل افزایش می یابد.

۴- بررسی تاثیر pH برای حذف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل با فرآیند فنتون و فنتون اصلاح شده نشان داد که ماکزیمم تخریب در $pH=7$ اتفاق می افتد.

منابع

[1] Gharbani , P., Khosravi , M., Tabatabaii, S.M., Zare , K ., Dastmalchi , S ., Mehrizad , A ., 2010, Degradation of trace aqueous 4- chloro - 2- nitro phenol occurring in pharmaceutical industrial waste water by ozone , Int, 7(2) , 377-384.