

# بررسی حذف فنل از محلول آبی با استفاده از فناوری‌های اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته

ناصر جمشیدی<sup>۱</sup> علی ترابیان<sup>۲</sup> علی اکبر عظیمی<sup>۳</sup>  
غلامرضا نبی بیدهندی<sup>۴</sup> محمدتقی جعفرزاده<sup>۴</sup>

(دریافت ۸۷/۴/۱۲ پذیرش ۸۷/۱۱/۱۵)

## چکیده

اکثر ترکیبات آلی نسبت به تصفیه‌های شیمیایی و بیولوژیکی متداول مقاوم هستند. بنابراین روشهای دیگری به‌عنوان جایگزین فرایندهای فیزیکی شیمیایی و بیولوژیکی کلاسیک مورد مطالعه و تحقیق قرار گرفته‌اند. در این تحقیق، فناوری‌های اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته شامل UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II)، UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III)، UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و UV برای حذف فنل در محلول آبی در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. از یک لامپ فرابنفش جیوه‌ای فشار متوسط ۳۰۰ وات به‌عنوان منبع تابش و از پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد به‌عنوان ماده اکسید کننده و از فنل با غلظت اولیه ۰/۵ میلی مول در لیتر به‌دلیل کاربرد و مصرف زیاد به‌عنوان مدل استفاده گردید. برای بررسی عوامل مؤثر مانند pH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت و نوع نمک آهن و زمان تابش نور UV، آزمایش‌ها بر اساس روشهای استاندارد، آنالیز گردیدند. نتایج آزمایش‌ها نشان داد فرایند فتوفنتون مؤثرترین فرایند تصفیه تحت شرایط اسیدی بوده و دارای سرعت بیشتر تصفیه فنل در زمان تابش خیلی کم است. سرعت اکسیداسیون در این فرایند ۴ تا ۵ بار بیشتر از فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می‌باشد. شرایط بهینه برای فرایند فتوفنتون، مقدار pH برابر ۳، نسبت مولی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Phenol برابر ۱۱/۶۱ و نسبت مولی Iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برای سیستم‌های UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III) به ترتیب ۰/۰۸۳ و ۰/۰۶۷ به‌دست آمد.

**واژه‌های کلیدی:** اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته، فتوفنتون، فنل، محلول آبی.

## Investigation of Phenol Removal in Aqueous Solutions Using Advanced Photochemical Oxidation (APO)

Naser Jamshidi<sup>1</sup> Ali Torabian<sup>2</sup> AliAkbar Azimi<sup>3</sup>  
Gholam Reza Nabi Bidhendi<sup>2</sup> Mohamad Taghi Jafarzadeh<sup>4</sup>

(Received July 3, 2008 Accepted Feb. 4, 2009)

### Abstract

Most organic compounds are resistant to conventional chemical and biological treatments. For this reason, other methods are being studied as alternatives to the biological and classical physico-chemical processes. In this study, advanced photochemical oxidation (APO) processes (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II), and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III)) were investigated in lab-scale experiments for the degradation of phenol in an aqueous solution. A medium-pressure 300 watt (UV-C) mercury ultraviolet lamp was used as the radiation source and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% as the oxidant. Phenol (initial concentration= 0.5 mmol/L) was selected as the model due to its high use and application. Some important parameters such as pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> input concentration, iron catalyst concentration, the type of iron salt, and duration of UV radiation were studied based on the standard methods. The results showed that the Photo-Fenton process was the most effective treatment under acidic conditions producing a higher rate of phenol degradation over a very short radiation time. The process accelerated the oxidation rate by 4-5 times the rate of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. The optimum conditions were obtained at a pH value of 3, with a molar ratio of 11.61 for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Phenol and molar ratios of 0.083 and 0.067 for Iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe (II) and the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe (III) systems, respectively.

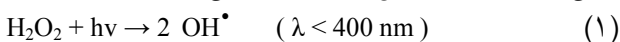
**Keywords:** Advanced Photochemical Oxidation (APO), Photo-Fenton, Phenol, Aqueous Solution.

1. Ph.D. of Environmental Eng., Urmia Petrochemical Company (Corresponding Author) (+98 441) 2543733 n.jamshidi@nipc.net
2. Prof. of Environmental Eng., Dept. of Environment, University of Tehran
3. Assist. Prof., Civil Eng. Dept., Islamic Azad University, Branch of Ahah
4. Head of Environment, HSE Department, National Petrochemical Company, Tehran

- ۱- دکترای مهندسی محیط‌زیست، شرکت پتروشیمی ارومیه (نویسنده مسئول) ۲۵۴۳۷۳۳ (+۹۸۴۴۱) n.jamshidi@nipc.net
- ۲- استاد گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران
- ۳- استادیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر
- ۴- رئیس بخش محیط زیست، اداره بهداشت، ایمنی و محیط زیست، شرکت ملی صنایع پتروشیمی، تهران

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و معرف فنتون (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II)) در تصفیه پساب به کار گرفته شده‌اند [۴، ۵ و ۶].

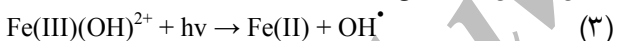
اهمیت فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی شامل فتولیز و فتوکاتالیزوری، در تصفیه اکثر آلاینده‌های آلی در حال افزایش می‌باشد [۷]. اگر آلاینده‌های آلی یا معدنی فاضلاب جاذب اشعه UV باشند، هزینه انرژی مصرفی زیاد خواهد شد و استفاده از نمکهای آهن (II) تولید لجن معدنی نموده و مشکل دفع پسماندها را باعث خواهد شد [۸]. استفاده از پرتو UV و یک ماده اکسید کننده مناسب مانند پراکسید هیدروژن یکی از مؤثرترین روشهای اکسایش پیشرفته می‌باشد. این روش در حذف آلاینده‌های آلی مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی بسیار مؤثر است. جذب فوتون توسط مولکول پراکسید هیدروژن آن را به دو رادیکال هیدروکسیل (بر طبق واکنش ۱) تفکیک می‌کند. این رادیکال‌ها از طریق گرفتن هیدروژن و یا افزایش به پیوند دوگانه قادراند به مولکول‌های آلی حمله کنند که تحت شرایط عملیاتی مناسب، می‌توانند محصولات نهایی آب، دی اکسید کربن و اسیدهای معدنی تولید نمایند [۵ و ۹]:



تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل با استفاده از فرایند فنتون با کاربرد Fe(II) مطابق واکنش ۲ انجام می‌شود [۱۰]:



میزان تجزیه آلاینده‌های آلی توسط فرایند فنتون با حضور تابش فرابنفش (با طول موجهای بیشتر از ۲۰۰ نانومتر) به شدت افزایش می‌یابد. تحت این شرایط، فتولیز<sup>۲</sup> باعث تولید دوباره آهن فرس از آهن فریک می‌شود.



تجزیه پراکسید هیدروژن با آهن فریک نیز اتفاق می‌افتد. در این فرایند، پراکسید هیدروژن به مولکول آب و اکسیژن تجزیه می‌شود و غلظت پایدار آهن فرس در مدت زمان تجزیه (مطابق واکنش‌های ۴، ۵ و ۶) حفظ می‌شود.



همان‌طور که گفته شد، سرعت حذف آلاینده‌های آلی و میزان معدنی‌سازی با Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در حضور تابش فرابنفش افزایش می‌یابد. این فرایند به فتو فنتون معروف است [۱۰ و ۲]. احتمال می‌رود افزایش سرعت واکنش‌ها در حضور تابش فرابنفش به علت احیای نوری<sup>۳</sup> آهن فریک به آهن فرس،

در بین ترکیبات شیمیایی موجود در پسابهای صنعتی، فنل و مشتقات آن یکی از ترکیبات فراگیر است که علاوه بر روشهای مصنوعی از طریق طبیعی نیز وارد منابع آب می‌شود. این ماده به دلیل ساختمان فیزیکی در اکثر ترکیبات شیمیایی و حتی در فاضلابهای شهری نیز وجود دارد و به دلیل پایداری در محیط، قابلیت انحلال در آب و مشکلات بهداشتی، مورد توجه است [۱].

فنل در صنایع فولاد، صنایع تولید منسوجات مصنوعی و ساخت رزین و پلاستیک به‌عنوان کاتالیست، صنایع رنگ، خودروسازی، ساخت آفت‌کش‌ها، صنایع دارویی و آرایشی، پتروشیمی و... کاربرد دارد، لذا به‌عنوان یک آلاینده مهم در پساب صنایع مذکور یافت می‌شود. به‌عنوان مثال به ازای هر ۱۰۰ پوند رزین تولیدی ۷ پوند فاضلاب حاوی فنل با غلظت بالاتر از ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تولید خواهد شد [۲].

اکثر ترکیبات آلی نسبت به تصفیه‌های شیمیایی و بیولوژیکی متداول مقاوم هستند. بنابراین روشهای دیگری به‌عنوان جایگزین فرایندهای بیولوژیکی و فیزیکی شیمیایی کلاسیک مورد مطالعه و تحقیق قرار می‌گیرند. البته فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>۱</sup> شاید بهترین گزینه در آینده نزدیک باشند. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در فاز آبی، فرایندهای اکسیداسیونی هستند که بر مبنای حضور رادیکال هیدروکسیل در مکانیسم مربوطه تعریف شده‌اند و در نهایت موجب تخریب آلاینده اصلی یا ترکیبات آلاینده دیگر می‌شوند [۳].

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته‌ای که در فرایندهای تصفیه مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارت‌اند از: ازن، اشعه فرابنفش، ازن همراه UV، ازن با پراکسید هیدروژن، پراکسید هیدروژن و UV، فرایند فنتون و UV/O<sub>3</sub>. مشکل اصلی فرایندهای AOPs، هزینه‌های بالای ترکیبات مصرفی مثل ازن، پراکسید هیدروژن یا منابع انرژی نوری مثل UV می‌باشد. به هر حال، استفاده از اشعه خورشیدی به عنوان منبع انرژی مصرفی می‌تواند هزینه‌ها را کاهش دهد. لازم به ذکر است که فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌طور معمول در تخریب آلاینده‌ها، وقتی که روشهای بیولوژیکی امکان‌پذیر نباشند، بهترین نتیجه را خواهند داد. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در تجزیه اکثر ترکیبات آلی موجود در آبهای آلوده موفق بوده است. دلیل استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته عدم توانایی مطلوب فرایندهای بیولوژیکی برای تصفیه آبهای شدیداً آلوده می‌باشد. در سالهای اخیر فرایندهای گوناگون اکسیداسیون پیشرفته که رادیکال‌های هیدروکسیل را تولید می‌کنند، مانند O<sub>3</sub>/UV،

<sup>2</sup> Photolysis

<sup>3</sup> Photoreduction

<sup>1</sup> Advanced Oxidation Processes (AOPs)

دکربوکسیلاسیون نوری<sup>۱</sup> کمپکس‌های کربوکسیلات آهن و فتولیز پراکسید هیدروژن باشد [۱۰]. زمان واکنش لازم برای واکنش فتوفنتون کم بوده و به مقدار pH عملیاتی و غلظت پراکسید هیدروژن و آهن اضافه شده، بستگی دارد.

مزیت‌های فرایند فتوفنتون به عنوان یک مرحله پیش تصفیه نسبت به فرایندهای اکسیداسیون فتوشیمیایی دیگر اقتصادی بودن، کارایی آن (خصوصاً اگر ترکیبات آروماتیکی باشند)، روش حمل آسان آن (زیرا به ظرف مخصوص نیاز ندارد)، سرمایه‌گذاری کم، مصرف کم انرژی و تولید محصولات فرایندی بی‌ضرر می‌باشد. دو مشکل اصلی این نوع تصفیه، pH اسیدی و تصفیه ثانویه برای بر طرف کردن آهن اضافه شده، می‌باشد. تلفیق یک فرایند AOP با تصفیه بیولوژیکی یک انتخاب امید بخش و رو به توسعه است، زیرا این دو فرایند می‌توانند مکمل یکدیگر باشند. با مد نظر قرار دادن روش فتوفنتون به عنوان یک مرحله اولیه برای تصفیه بیولوژیکی پساب، لازم است pH پساب دو بار تنظیم شود. ابتدا لازم است pH پساب به کمتر از ۴ رسانده شود تا روش فتوفنتون به انجام برسد و سپس پساب خنثی گردد [۱۱].

در تحقیقات گذشته مقدار دقیق pH، مقدار تزریق  $H_2O_2$ ، مقدار دقیق تزریق  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  و زمان حذف فنل با روشهای UV، UV/ $H_2O_2$  و فتوفنتون بررسی نشده بود لذا این تحقیق با هدف بررسی حذف فنل از محلول آبی با استفاده از فناوری‌های اکسیداسیون فتوشیمیایی مذکور انجام شد.

## ۲- مواد و روشها

این تحقیق یک مطالعه تجربی، مداخله‌ای است که در مقیاس آزمایشگاهی و به شکل منقطع انجام شد. به این منظور از یک راکتور دوجداره سیلندری شکل و به حجم مفید ۱/۵ لیتر که لوله وسط آن از جنس کوارتز (برای انتقال اشعه فرا بنفش) و بقیه قسمت‌ها از جنس پیرکس بود، استفاده شد. منبع تابش یک لامپ فرا بنفش جیوه‌ای فشار متوسط ۳۰۰ وات (UVOX300) با طول موج ۲۰۰ تا ۲۸۰ نانومتر ساخت شرکت آردا<sup>۲</sup> بود که در لوله شیشه‌ای کوارتز قرار داده شد. راکتور به سیستم تعدیل دما (ترموستات مدل OPTIMA 740) و به همزن مغناطیسی مجهز بود. ماده اکسید کننده مورد استفاده در این مطالعه پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد بود. برای تنظیم pH از هیدروکسید سدیم و اسیدسولفوریک با درجه خلوص آزمایشگاهی استفاده شد و فنل با درجه خلوص آزمایشگاهی با غلظت اولیه ۰/۵ میلی مول در لیتر به دلیل کاربرد و مصرف زیاد،

به عنوان مدل انتخاب گردید. سولفات آهن (II) و سولفات آهن (III) به عنوان منابع آهن با درجه خلوص آزمایشگاهی و آب مقطر با کیفیت دو بار تقطیر مورد استفاده قرار گرفت.

برای شروع کار در سیستم UV/ $H_2O_2$ ، یک غلظت ثابت فنل (۰/۵ میلی مول در لیتر) در pH محلول به دست آمده با غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن از ۰/۱ تا ۲/۵ میلی لیتر در زمان تابش ۵ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفت. این غلظتها با استفاده از پراکسید هیدروژن با درجه خلوص ۳۰ درصد وزنی تهیه شد. سپس با به دست آوردن نسبت مولی بهینه پراکسید هیدروژن به فنل اثر غلظت‌های آهن از ۰/۲۵ تا ۱/۵ و از ۰/۱ تا ۱ میلی مول در لیتر به ترتیب برای نمک‌های آهن فرس و فریک در زمان تابش ۵ دقیقه و در نسبت مولی بهینه پراکسید هیدروژن به فنل، مطالعه شد. برای تعیین تأثیر pH، آزمایش‌ها با غلظت ثابت فنل، نسبت مولی بهینه پراکسید هیدروژن به فنل و غلظت‌های بهینه آهن فرس و فریک و در زمان تابش ۵ دقیقه در محدوده pH از ۲ تا ۹ به انجام رسید و در نهایت نقش تابش فرابنفش به تنهایی و زمان ماند از یک تا ۳۰ دقیقه (برای تعیین کارایی سیستم‌ها) مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت. در فرایند UV/ $H_2O_2$ ، پراکسید هیدروژن در مقادیر متفاوت قبل از شروع هر آزمایش به راکتور تزریق گردید. در فرایند فتوفنتون با افزودن محلول اسید سولفوریک به مقدار مناسب، قبل از شروع آزمایش pH محلول تنظیم شد. سپس مقدار سولفات آهن مورد نیاز به خوبی با محلول فنل مخلوط شده و پس از آن حجم پراکسید هیدروژن مورد نیاز به آن اضافه گردید. زمان واکنش از زمان روشن کردن لامپ فرابنفش همزمان با افزودن پراکسید هیدروژن آغاز شد.

پس از اتمام زمان اکسیداسیون، pH محلول اکسید شده با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم به بالاتر از ۸ افزایش داده شد تا از ادامه واکنش اکسیداسیون جلوگیری گردد. سپس به منظور حذف پراکسید هیدروژن اضافی و کاهش اثر تداخلی آن در نتایج آزمایش‌ها، دهانه ظروف حاوی محلول‌های اکسید شده مسدود و به مدت ۱ تا ۲ ساعت در دمای ۴۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس نگهداری شد تا پراکسید هیدروژن اضافی محلول به صورت آب و اکسیژن از محلول جدا شود [۱۲].

نمونه‌های ۵ میلی لیتری در زمان‌های معین از راکتور توسط پیپت برداشته و آنالیز شد. به منظور اندازه‌گیری غلظت اولیه فنل و غلظت فنل در محلول‌های تصفیه شده در این تحقیق، مطابق روش استاندارد فتومتری مستقیم (D 5530) به وسیله اسپکتروفتومتر هج<sup>۳</sup> (DR/2500) از کتاب روش‌های استاندارد چاپ ۱۹۹۸ استفاده شد

<sup>۱</sup> Photodecarboxylation

<sup>۲</sup> ARDA

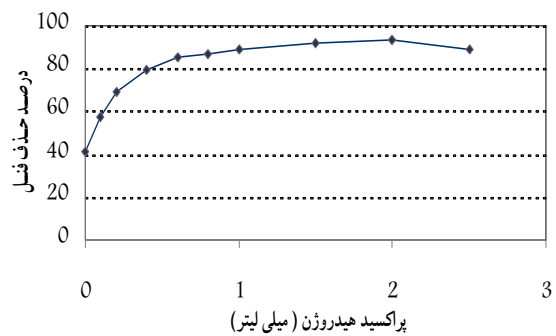
<sup>۳</sup> HACH

[۱۳]. اندازه‌گیری pH توسط دستگاه pH متر متروم<sup>۱</sup> مدل ۶۹۱، انجام و با محلولهای بافر ۳ و ۷ کالیبره شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- اثر غلظت پراکسید هیدروژن

شکل ۱، اثر غلظت پراکسید هیدروژن روی حذف فنل با استفاده از فرایندهای فتوفنتون را نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود، با افزایش غلظت اولیه پراکسید هیدروژن درصد حذف فنل نیز افزایش می‌یابد. چنانچه انتظار می‌رفت با افزایش غلظت اولیه پراکسید هیدروژن، مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی افزایش یافت. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن بیش از ۰/۶ میلی‌لیتر، برای سیستم UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> تأثیر چندانی در حذف بیشتر مشاهده نمی‌شود و در غلظت ۲/۵ میلی‌لیتر درصد حذف فنل سیر نزولی دارد و این به علت تجزیه پراکسید هیدروژن به اکسیژن و آب و ترکیب رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد. غلظت پراکسید هیدروژن اضافه شده باید در یک غلظت بهینه برای رسیدن به بهترین تجزیه فنل ثابت نگه داشته شود زیرا رادیکال‌های هیدروکسیل با پراکسید هیدروژن واکنش می‌دهند و پراکسید هیدروژن خود به‌عنوان گیرنده رادیکال هیدروکسیل عمل می‌کند [۱۴].



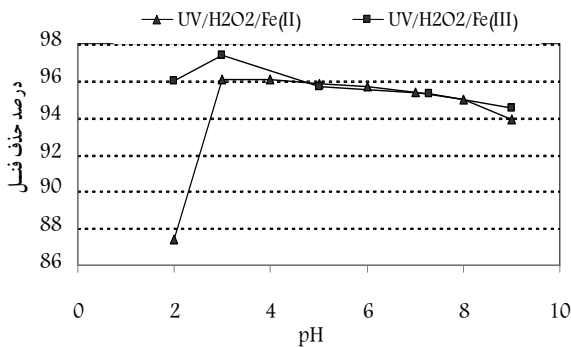
شکل ۱- اثر غلظت پراکسید هیدروژن در فرایند تصفیه فنل با سیستم UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (زمان تشعشع ۵ دقیقه)

#### ۳-۲- اثر مقدار pH

مقدار pH در اکسیداسیون ترکیبات آلی به‌طور مستقیم و غیرمستقیم اثر می‌گذارد. مقدار pH، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و بنابراین کارایی اکسیداسیون را تحت تأثیر قرار می‌دهد. شکل ۲، اثر تغییرات pH محلول در طول استفاده از فرایند فتوفنتون را نشان می‌دهد. حداکثر درصد حذف در سیستم UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III) در pH حدود ۳ برابر ۹۷/۵۷ درصد و در سیستم

<sup>۱</sup> Metrohm

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) در همان pH برابر ۹۶/۹۱ درصد به‌دست آمد. علت اختلاف کارایی حذف توسط این دو سیستم، تولید دوباره آهن فرس از آهن فریک توسط واکنش ۳ (فتولیز) می‌باشد و چنانچه در مقدمه ذکر شد غلظت پایدار آهن فرس در مدت زمان تجزیه حفظ می‌شود.



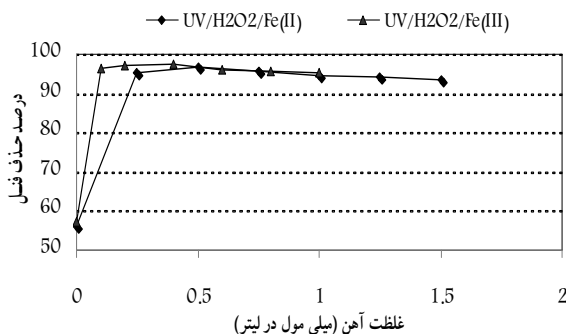
شکل ۲- اثر مقدار pH در تجزیه فنل با فرایند فتوفنتون شرایط عمل:

$$[\text{Phenol}]_0 = 0.5 \text{ mmol/l}, [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Phenol}] = 11.61, \\ [\text{Fe(II)}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.083, [\text{Fe(III)}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.067$$

برای مقادیر pH بالای ۴ سرعت تجزیه کاهش می‌یابد، زیرا در مقادیر pH بالا، مقادیر آهن موجود در محلول به‌صورت هیدروکسیل رسوب می‌یابد و عبور تابش فرا بنفش را کاهش می‌دهد [۱۵].

#### ۳-۳- اثر مقدار غلظت یون آهن

آهن به‌صورت یون‌های فرس و فریک به‌عنوان فتوکاتالیست در pH زیر ۴ خوب عمل می‌کند. چنانچه در شکل ۳ مشاهده می‌شود، برای به‌دست آوردن مقدار بهینه آهن فرس و آهن فریک مقدار درصد حذف فنل در برابر غلظت آهن فرس و آهن فریک اضافه شده، محاسبه شد. با افزایش غلظت آهن، مقدار درصد حذف بالا می‌رود و با افزایش غلظت آهن فرس به بیش از ۰/۵ میلی‌مول در لیتر و یا ۰/۴ میلی‌مول در لیتر برای آهن فریک تأثیر چندانی در حذف مشاهده نمی‌شود. افزایش مقدار آهن فرس رنگ محلول را



شکل ۳- اثر مقدار غلظت آهن (II) و آهن (III) در تجزیه فنل با فرایند فتوفنتون ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 6 mmol/l, pH=3)

$$UV/H_2O_2/Fe(II): Y = -0.641X - 0.171 \quad R^2 = 0.982$$

$$UV/H_2O_2/Fe(III): Y = -0.810X - 0.447 \quad R^2 = 0.955$$

از روابط بالا مقدار K (ثابت نرخ واکنش) برای چهار سیستم تعیین شد که در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

جدول ۱- مقدار ثابتهای شدت واکنش تجزیه فنل به وسیله انواع

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

K (min <sup>-1</sup> )	انواع فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته
0.009	UV
0.164	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0.641	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe(II)
0.810	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe(III)

شکل ۴ و جدول ۱ نشان می‌دهد که افزایش آهن II و آهن III به سیستم UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> سرعت اکسیداسیون فنل را به ترتیب تا ۴ و ۵ برابر افزایش می‌دهد. این نتیجه با مطالعات دیگر نیز همخوانی دارد [۱۷].

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که سرعت تجزیه فنل به وسیله فرایندهای اکسیداسیون فتوشیمیایی شدیداً افزایش می‌یابد. سرعت اکسیداسیون به عوامل زیادی همچون مقدار pH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت و نوع نمک آهن اضافه شده و مدت زمان تابش فرابنفش بستگی دارد. فرایند فتوفنتون بالاترین شدت حذف فتوشیمیایی فنل را از خود نشان داد به طوری که افزایش آهن (II) و آهن (III) به سیستم UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> سرعت اکسیداسیون فنل را به ترتیب تا ۴ و ۵ برابر افزایش داد. شرایط بهینه برای بهترین حذف در pH برابر ۳ و نسبت مولی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Phenol برابر ۱۱/۶۱ و نسبت مولی Iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برای سیستم‌های UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III) به ترتیب ۰/۰۸۳ و ۰/۰۶۷ به دست آمد.

#### ۵- قدردانی

نویسندگان از شرکت ملی صنایع پتروشیمی برای حمایت مالی از این تحقیق کمال تشکر را دارند.

قهوه‌ای کرده و باعث جذب اشعه UV شده و در این حالت یون فروس با رادیکال هیدروکسیل واکنش می‌دهد [۱۶]. نسبت پراکسید هیدروژن به آهن فروس باید تا حد امکان کوچک باشد تا از ترکیب آنها جلوگیری شود و تولید لجن کمپلکس آهن کاهش یابد.

#### ۳-۴ مقایسه بین فرایندهای UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و فتوفنتون

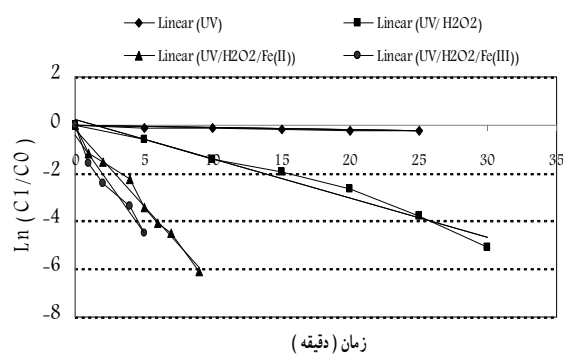
سرعت تجزیه نوری فنل در سیستم UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، UV و فرایندهای فتوفنتون (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III)) مورد بررسی قرار گرفت. مقدار کاهش فنل در مقابل زمان تشعشع بررسی شد و داده‌ها بر مدل واکنش درجه اول<sup>۱</sup> مطابقت داده شد.

$$\ln(C_1/C_0) = -K \cdot T \quad (7)$$

که در آن:

C<sub>1</sub> و C<sub>0</sub> غلظت فنل در زمان صفر و T و K ثابت نرخ واکنش درجه اول می‌باشد.

غلظت فنل در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد و نمودار Ln(C<sub>1</sub>/C<sub>0</sub>) بر حسب زمان برای چهار سیستم فوق رسم شد (شکل ۴)



شکل ۴- نمودار درجه اول برای تجزیه فنل با فرایندهای فتوفنتون، UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و UV

معادلات رگرسیونی نمودارهای شکل ۴ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$UV: Y = -0.009X - 0.39 \quad R^2 = 0.917$$

$$UV/H_2O_2: Y = -0.164X + 0.232 \quad R^2 = 0.976$$

<sup>1</sup> First-order

#### ۶- مراجع

- 1- Nemerow, N. L. (1991). *Industrial and hazardous waste treatment*, 1<sup>st</sup> Ed., Van Norstrand Reinhold, New York.
- 2- Scheck, C. K., and Ferimmel, F.H. (1995). "Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen." *Water Research*, 29(10), 2346-2352.

- 3- Ollis D. (1993). "Comparative aspects of advanced oxidation processes." *Emerging Technologies in Waste Management III*, Chap. 2, ACS Symposium Series 518. Washington DC, 18-34.
- 4- Shen Y. S., and Lee, K. C. (1995). "The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by UV radiation and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes." *Water Research*, 29(3), 907-914.
- ۵- موحیدیان عطار، ح.، و رضایی، ر. (۱۳۸۵). "بررسی کارایی فن آوری اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته در تجزیه رنگزای پلی آزوی مستقیم با فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>." *مجله آب و فاضلاب*، ۵۹، ۷۵-۸۳.
- ۶- صاین، ج.، آمی سما، ع. (۱۳۸۳). "بررسی سینتیکی و ترمودینامیکی تجزیه محلولهای محتوی سولفانلیک اسید در یک واکنشگاه فتوشیمیایی با تابش مستقیم نور فرابنفش، در حضور و غیاب H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>." *نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران*، ۲۷۱۶-۲۷۲۴.
- 7- Glaze, W.H., and Kang, J.W. (1989). "Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (11), 1573-1580.
- 8- Adams C.D., Scanlan P.A., and Secrist N.S. (1994). "Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using hydrogen peroxide and ozone." *Environ. Sci. Technol.*, 28 (11), 1808-1812.
- 9- Oppenlander, T. (2003). *Photochemical purification of water and air, advanced oxidation processes (AOPs): principles, research mechanisms, reactor concepts*, 1<sup>st</sup> Ed., Weinheim, Wiley-VCH Verlag.
- 10- U.S. Environmental Protection Agency (1998). *Handbook on advanced photochemical oxidation processes*, Cincinnati, Ohio: EPA/625/R-98/004, USA.
- 11- Ghaly, M. Y., Hartel, G., Mayer, R., and Haseneder, R. (2001). "Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study." *Waste Management*, 21 (1), 41-47.
- 12- Chamarro, E., Marco, A., and Esplugas, S. (2001) "Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability." *Water Research*, 35(4), 1047-1051
- 13- APHA, AWWA and WEF. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20<sup>th</sup> Ed., Washington DC, USA.
- 14- Mokrini, A., Oussi, D., and Esplugas, S. (1997). "Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide." *Water Science and Technology*, 35(4), 95-102.
- 15- Bigda, R.J. (1995). "Consider fentons chemistry for wastewater treatment." *Chem. Eng. Prog.*, 91(12), 62-66.
- 16- Bentez, F.J., Beltran-Heredia, J., Acero, J.L., and Rubio, F.J. (1999). "Chemical decomposition of 2, 4, 6-trichlorophenol by Ozone, Fenton's reagent and UV radiation." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(4), 1341-1349.
- 17- Chen, J., Rulkens, W.R., and Bruning, H. (1997). "Photo chemical elimination of phenols and COD in industrial wastewater." *Water Science and Technology*, 35(4), 231-238.