

## کارایی و سینتیک تجزیه فنل با فرایند ازن‌زنی کاتالیستی در حضور گوش‌ماهی کلسینه شده

ندا کرمی (MSc)<sup>۱</sup> - دکتر مهدی شیرزاد سبینی (PhD)<sup>۲\*</sup> - دکتر آریتا محقیان (PhD)<sup>۳\*</sup>

\* نویسنده مسئول: گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

پست الکترونیک: mohagheghian@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۹۷/۰۴/۱۱ تاریخ ارسال جهت اصلاح: ۹۷/۱۰/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۱۸

### چکیده

مقدمه: فنل یکی از ترکیب‌های آلاینده هراس‌انگیز محیط زیست است که به سبب بودن در پساب صنایع، باید نسبت به زدایش آن دست زد.

هدف: ارزیابی کارایی ازن‌زنی کاتالیستی با استفاده از گوش‌ماهی کلسینه شده در حذف فنل.

مواد و روش‌ها: گوش‌ماهی از ساحل دریای خزر در استان گیلان (ایران) گردآوری شد و پس از کلسینه کردن به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش ازن‌زنی و ازن‌زنی کاتالیستی در راکتوری ناپیوسته و آنالیز فنل بر پایه روش ۵۵۳۰D کتاب استاندارد متد انجام شد. برای بررسی کارایی ازن‌زنی کاتالیستی در حذف فنل، اثر متغیرهای مختلف همچون pH محلول، مقدار کاتالیست، غلظت نخستین فنل، گازهای اکسیژن و نیتروژن، ترکیبات آلی و بدام انداز رادیکال هیدروکسیل بررسی شد.

نتایج: در شرایط بهینه که دربرگیرنده، pH=۷، ۰/۲۵ g/L = مقدار کاتالیست، ۲۰۰ mg/L = غلظت فنل و مدت ۶۰ دقیقه ازن‌زنی بود، کارایی حذف فنل به ۹۵/۵۵ درصد رسید. در حضور گازهای نیتروژن و اکسیژن و ترکیبات آلی، کارایی حذف فنل کاهش یافت. افزون بر آن الگوی سینتیکی درجه اول برای فرایند تخریب فنل مناسب‌تر بود. همچنین، میزان انرژی مصرفی در شرایط بهینه ۴۹/۸۷ kWh/m<sup>3</sup> بود.

نتیجه‌گیری: با توجه به هزینه کم، تهیه آسان و در دسترس بودن گوش‌ماهی، استفاده از آن در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی برای حذف آلاینده‌های مختلف از محیط پیشنهاد می‌شود.

کلید واژه‌ها: آلاینده‌های محیط زیست / آلودگی آب / اکسید روی / نانو کامپوزیت

مجله دانشگاه علوم پزشکی گیلان، دوره ۲۸ شماره (پیاپی ۱۱۰) صفحات: ۳۰-۴۰

### مقدمه

بهداشتی و محیطی شود (۱۰-۶). سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (EPA) بیشینه غلظت مجاز فنل موجود در پساب صنایع، که باید به رودخانه‌ها تخلیه شوند را کمتر از ۱ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده‌است (۱۱). تاکنون روش‌های مختلفی در منابع علمی برای حذف فنل از محیط‌های آبی ارائه شده که می‌توان به روش‌های جذب (۱۲)، انعقاد الکتریکی (۷)، تجزیه بیولوژیک (۱۳) و اکسیداسیون پیشرفته (Advance Oxidation Process: AOP) (۱۴ و ۱۵) اشاره کرد. در این میان فرایندهای AOP به دلیل کارایی بالا درخور مطالعه بیشتری هستند (۱۵). یکی از فرایندهای جدید در زمینه AOPها فرایند ازن‌زنی کاتالیستی (Catalytic Ozonation Process: COP) است. در این فرایند با افزودن یک کاتالیست به فرایند ازن‌زنی، ازن شروع به تجزیه می‌کند و افزون بر آن رادیکال‌های فعال نیز تولید می‌شود (۱۶) در این فرایند میزان معدنی‌سازی و کارایی حذف نسبت به روش ازن‌زنی به تنهایی بیشتر بوده و از دید اقتصادی مقرون به

فنل با فرمول شیمیایی C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH یکی از هیدروکربن‌های آروماتیک سمی است که از پیوستن یک گروه هیدروکسیل و یک حلقه بنزنی تشکیل می‌شود (۱). فنل و مشتق‌های آن ترکیبات آلی هستند که به صورت گسترده‌ای در بسیاری از صنایع مانند داروسازی، پتروشیمی و آفت‌کش‌ها استفاده می‌شود (۲) و در غلظت‌های مختلفی در پساب صنعتی مانند پالایشگاه نفت، پلاستیک، کاغذ، فولاد، رزین و پتروشیمی یافت می‌شوند (۳ و ۴). هنگامی که فنل وارد محیط زیست می‌شود، به مدت دراز باز نمی‌ماند، اما اگر تهی‌سازی پیاپی فنل به محیط زیست رخ دهد، زمان ماند آن نیز بالا می‌رود (۵). فنل در آب بسیار محلول است و سبب مزه و بوی بدی در آب می‌شود و همراه کلر باعث تشکیل کلروفنل می‌شود که به آب طعمی شبیه دارو می‌دهد. همچنین، فنل پتانسیل سرطان‌زایی دارد. با توجه به آثار سمی فنل (مانند رخنه سلولی و انعقاد سیتوپلاسمی) آلودگی فنل می‌تواند به سلول‌های حساس آسیب برساند و باعث مشکلات ژرف

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

۲. مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

هیدروکسید (برای تنظیم pH محلول)، اسیدسولفوریک، یدید پتاسیم، تیوسولفات سدیم (جهت تعیین گنجایش دستگاه ازن)، دیگر ترکیب‌های آلی (EDTA، اسید سیتریک، اسید اگزالیک)، پراکسید هیدوژن، نترات سدیم و متانول از شرکت مرک آلمان خریداری شد. چسب نشاسته و اسید فولیک نیز ساخت کشور ایران بودند. در تمام گام‌های آزمایش از آب مقطر ۲ بار تقطیر استفاده شد.

**آماده سازی کاتالیست:** در این مطالعه گوش ماهی از ساحل دریای خزر در استان گیلان گردآوری و چندین بار با آب مقطر برای زدودن گرد و غبار و ناخالصی‌های آن شسته شد. سپس، در کوره الکتریکی در دمای ۱۰۰۰ درجه به مدت ۵ ساعت کلسینه شد و در پایان با الک استاندارد ASTM با شماره ۵۰ دانه بندی شد (۱۹). از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Scanning Electron Microscopy: SEM) (SEM, TESCA MIRA3, Czech Republi) برای بررسی مورفولوژی گوش ماهی کلسینه شده استفاده و ترکیبات هسته‌ای گوش ماهی با آزمون طیف سنجی نشر اتمی به روش (Inductively Coupled Plasma Optical Emission) ICP-OES (ICP-OES, Arcos EOP, Germany) تعیین شد. برای تعیین  $pH_{PZC}$  (Point of Zero Change: PZC)، از روش ارائه شده در مقاله غلامی و همکاران استفاده شد (۲۳).

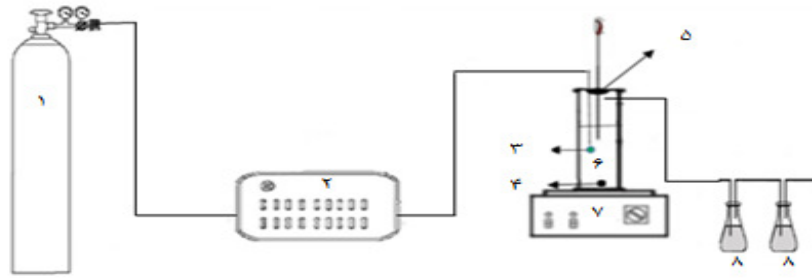
**طراحی و ساخت راکتور:** راکتور مورد استفاده در این فرایند در شکل ۱ نشان داده شده است. در این راکتور شیشه‌ای به حجم ۲ لیتر از نوع ناپیوسته واکنش در حجم ۱ لیتر انجام شد. که گاز ازن تولیدی از یک سمت وارد و از سمت دیگر آن، برون شد. همچنین، برای پخش بهتر گاز ازن در راکتور از سنگ هوا و برای همامیزی مناسب محلول داخل راکتور یک مگنت بکار رفت کل راکتور نیز، روی میکسر قرار داده شد. پس از افزودن محلول و کاتالیست به راکتور و تنظیم شرایط محلول، با روشن شدن ژنراتور ازن و آغاز انتقال گاز ازن به راکتور، فرایند ازن زنی کاتالیستی شروع شد.

صرفه‌تر است (۱۷). تولید یک کاتالیست فعال با روش‌های ساده و مواد ارزان یکی از مشکلات پیش رو COPهاست، چنین کاتالیستی می‌تواند به تجزیه بیشتر ازن و تخریب آلاینده‌ها بیانجامد (۱۸).

در این مطالعه برای دستیابی به یک کاتالیست ارزان، در دسترس و دوستدار محیط زیست از گوش ماهی کلسینه شده، در فرایند ازن زنی استفاده شد که افزون بر درست انگاری اقتصادی باعث افزایش کارایی فرایند نیز شد. استفاده از گوش ماهی به عنوان جاذب پیشینه‌ای دراز داشته (۱۹) و حتی گوش ماهی در ترکیب با دیگر اکسیدهای فلزی افزون بر جاذب بودن نقش کاتالیست هم داشته است (۲۰)، اما به تازگی شماری از پژوهشگران از گوش ماهی (به تنهایی) به عنوان کاتالیست فعال در پژوهش‌های خود بهره جسته‌اند (۲۱ و ۲۲). در این مطالعه، برای بررسی کارایی ازن‌زنی کاتالیستی با استفاده از گوش ماهی کلسینه شده اثر متغیرهای مختلف مانند: pH اولیه محلول، مقدار اولیه کاتالیست، غلظت اولیه فنل، گازهای اکسیژن و نیتروژن، انواع ترکیبات آلی، سهم اجزای مختلف فرایند در تجزیه فنل، میزان پتانسیل کاتالیستی گوش ماهی و اثر بدام‌انداز رادیکال هیدروکسیل بر تجزیه فنل بررسی شد. افزون بر این متغیرها، مطالعه سینتیکی انجام شد و با مدل‌های درجه صفر، یک و دو شبیه سازی شد و برای بررسی این که آیا فرایند ازن/گوش ماهی کلسینه شده از دید اقتصادی مقرون به صرفه است، انرژی مصرفی برای این فرایند و فرایند ازن به تنهایی، سنجیده، افزون بر آن کارایی حذف فنل از آب آشامیدنی توسط فرایند ازن/گوش ماهی نیز محاسبه شد.

## مواد و روش‌ها

**تهیه مواد شیمیایی مورد نیاز:** کریستال فنل با خلوص ۹۹/۵ درصد و موادی چون معرف ۴- آمینوآنتی‌پیرن، پودر  $K_2HPO_4$ ، پودر  $KH_2PO_4$ ، محلول هیدروکسید آمونیوم ( $NH_4OH$ ) (برای اندازه‌گیری فنل)، اسید کلریدریک، سدیم



شکل ۱. شماتیک پابلوت ازن زنی. ۱- کپسول اکسیژن، ۲- ژنراتور ازن ۳- سنگ هوا، ۴- مگنت، ۵- محل نمونه برداری، ۶- راکتور ازن زنی، ۷- میکسر، ۸- گازشوی

اثر گازهای اکسیژن و نیتروژن ( $2 \text{ L/min}$ )، اثر غلظت اولیه ترکیبات آلی (فولیک اسید، اگزالیک اسید، EDTA، سیتریک اسید) هر کدام  $200 \text{ mg/L}$  و اثر بدام انداز رادیکالی هیدروکسیل ( $10 \text{ mM}$  از متانول) بود. برای شروع آزمایش ازن زنی، محلول فنل و کاتالیست پس از تنظیم pH وارد راکتور شد که به صورت پیوسته با همزن مغناطیسی (ALFA HS-15)، هم زده می شد. تنظیم pH محلول با HCl و NaOH یک دهم نرمال به همراه یک pH متر (Metron, Switzerland) انجام شد. با روشن شدن دستگاه ازن، گاز ازن (به میزان  $1/720 \text{ mg/min}$ ) وارد راکتور ازن زنی شد و بعد از مدت مدنظر، از محلول فنل نمونه گرفته شد سپس، کاتالیست موجود در نمونه با دستگاه سانتریفوژ (Sigma-301, Germany) از آن جدا شد و در پایان با استفاده از استاندارد شماره ۵۵۳۰D کتاب استاندارد متد (۲۴) نمونه آماده سازی شد و میزان جذب محلول در طول موج  $500 \text{ nm}$  توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (Spectrophotometer, UV/Vis Hach-DR 5000, USA)، خوانده شد و با قرار دادن این میزان جذب در منحنی کالیبراسیون، غلظت باقی مانده فنل بدست آمد. برای به دست آوردن کارایی حذف از معادله شماره ۲ استفاده شد:

$$\left(\frac{C_i - C_f}{C_f}\right) \times 100 \quad (2)$$

$C_i$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت فنل پیش از شروع آزمایش ازن زنی و غلظت فنل در نمونه بعد از ازن زنی است. برای شرایط بهینه فرایند به این صورت عمل شد که نخست غلظت فنل و مقدار کاتالیست ثابت در نظر گرفته شدند و با تغییر pH بهینه بدست آمد. در گامه پسین با ثابت نگه داشتن pH محلول و غلظت فنل و متغیر در نظر گرفتن

گنجایش دستگاه ژنراتور ازن: برای اندازه گیری میزان ازن تولیدی توسط دستگاه ژنراتور ازن (ARDA ozone generator, model COG-1A, 5 g/h) از روش یدومتری، از روش شماره ۲۳۵۰E کتاب روش های استاندارد برای آزمایش آب و فاضلاب استفاده شد (۲۴) به این صورت که در خروجی راکتور ازن زنی دو عدد گازشوی حاوی  $250 \text{ mL}$  یدید پتاسیم ۲ درصد، برای گازشوی قرارداد شد. پس از ۱۰ دقیقه ازن زنی،  $200 \text{ mL}$  از محلول یدید پتاسیم داخل هر گازشوی، داخل دو ارلن ریخته شد و به هر کدام  $10$  میلی لیتر اسید سولفوریک ۲ نرمال افزوده شد و در ادامه با تیوسولفات سدیم  $0/005$  نرمال تا ناپدید شدن رنگ ید، تیترا شده، سپس،  $1$  تا  $2$  قطره چسب نشاسته اضافه شد و تیتراسیون تا ناپدید شدن رنگ آبی ادامه یافت. در پایان حجم تیوسولفات سدیم مصرفی یادداشت و میزان ازن تولیدی از معادله شماره ۱ بدست آمد.

$$\frac{\text{mgO}}{\text{min}} = \frac{(A + B) \times N \times 24}{T} \quad (1)$$

که در آن:

A: میلی لیتر تیوسولفات سدیم مصرفی برای طرف اول

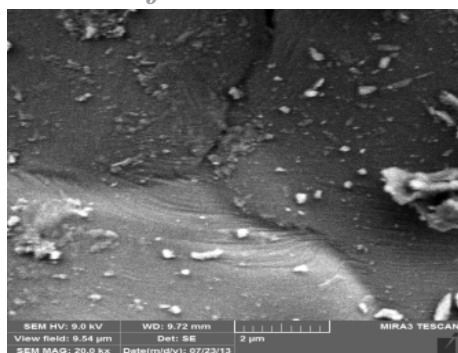
B: میلی لیتر تیوسولفات سدیم مصرفی برای طرف دوم

T: زمان ازن زنی بر حسب دقیقه

N: نرمالیت تیوسولفات سدیم

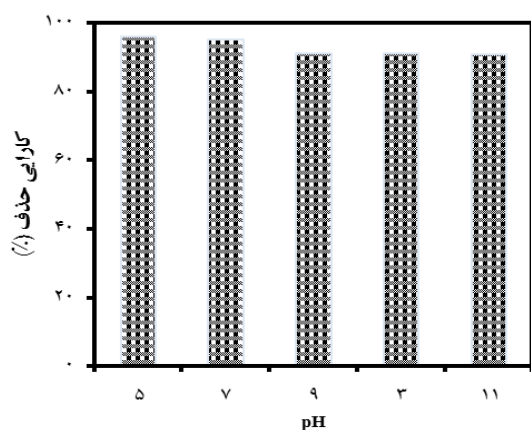
پس از این آزمایش و برآورد میزان تولید گاز ازن  $1/720 \text{ mg/min}$  بدست آمد.

آزمایش ازن زنی: متغیرهای بررسی شده در این پژوهش شامل pH اولیه محلول ( $9.7, 5.3, 11$ )، غلظت اولیه فنل ( $0, 200, 300, 400 \text{ mg/L}$ )، زمان تماس ( $0$  تا  $60$  دقیقه)، مقدار اولیه کاتالیست ( $0/5, 0/35, 0/25, 0/1, 0/05 \text{ gr/L}$ )،



شکل ۲. تصویر SEM کاتالیست

اثر pH اولیه: اثر pH اولیه محلول نیز در دامنه ۱۱-۳ بر تجزیه فنل با فرایند COP (ازن/ گوش ماهی) در شرایط ثابت غلظت اولیه فنل (۲۰۰ mg/L) و مقدار اولیه کاتالیست برابر ۰/۲۵ g/L پس از ۶۰ دقیقه ازن زنی، بررسی شد. شکل ۳ اثر pH اولیه روی تجزیه فنل را نشان می‌دهد. در این مطالعه بیشینه کارایی حذف برای فنل در pH ۵ و کمترین آن در pH ۱۱ رخ داد. همان طور که در شکل شماره ۳ دیده می‌شود بعد از ۶۰ دقیقه ازن زنی کارایی حذف فنل در pH ۵ و ۱۱ به ترتیب برابر با ۹۶ و ۹۰/۸۸ درصد بود. کارایی حذف فنل در pH ۷ بسیار نزدیک pH ۵ بود به گونه‌ای که بعد از ۶۰ دقیقه ازن زنی کارایی حذف فنل در این pH به ۹۵/۵۵ درصد رسید. بنابراین، با توجه به این مساله و هم با توجه به مسائل اقتصادی، در این کار pH ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.



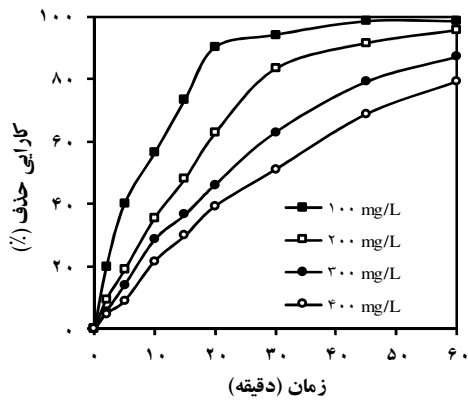
شکل ۳. اثر pH اولیه روی حذف فنل به وسیله COP (غلظت اولیه ۲۰۰ mg/L از فنل و مقدار ۰/۲۵ g/L از کاتالیست) اثر مقدار اولیه کاتالیست: شکل شماره ۴ اثر مقدار اولیه کاتالیست (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۳۵ و ۰/۵ g/L) بر تجزیه فنل با COP در شرایط ثابت غلظت اولیه فنل (۲۰۰ mg/L) و pH اولیه ۷ پس از ۶۰ دقیقه ازن زنی را نشان می‌دهد با افزایش مقدار کاتالیست از ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ g/L کارایی حذف فنل از

مقدار کاتالیست، غلظت بهینه کاتالیست و در مرحله آخر با ثابت نگه داشتن pH و مقدار کاتالیست و متغیر در نظر گرفتن غلظت فنل، غلظت بهینه فنل بدست آمد. در شرایط این بهینه برای فرایند افزون بر تاثیر متغیرهای یاد شده، کارایی اجزای مختلف فرایند، میزان پتانسیل کاتالیستی گوش ماهی و حذف فنل از آب شرب نیز بررسی شد. به علاوه، مطالعات سینتیکی (سینتیک درجه صفر، یک و دو) و انرژی مصرفی (Electrical Energy per Order:  $E_{EO}$ ) نیز برای ارزیابی مقرون به صرفه بودن این فرایند از لحاظ اقتصادی، انجام شد و در پایان، بعد از جمع‌بندی اطلاعات، واکاوی آن‌ها با نرم‌افزار Excel انجام شد. میزان پتانسیل کاتالیستی گوش ماهی کلسینه شده از معادله ۳ محاسبه شد (۱۸).

(۳)  $CP: Removal_{COPs} = (Removal_{SOPs} + Adsorption_{Scallop})$   
 در این معادله منظور از  $Removal_{SOPs}$ ،  $CP$ ،  $Removal_{COPs}$  و  $Adsorption_{Scallop}$  به ترتیب، پتانسیل کاتالیستی یا همان اثر سینترژیستی، کارایی حذف توسط ازن زنی کاتالیسی، کارایی حذف توسط ازن زنی به تنهایی و جذب روی گوش ماهی کلسینه شده است.

## نتایج

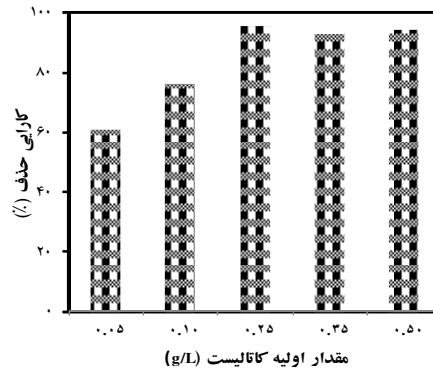
**ویژگی‌های کاتالیست:** ساختار میکروسکوپی و مورفولوژی گوش ماهی کلسینه شده با آنالیز SEM در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل دیده می‌شود گوش ماهی کلسینه شده سطوح کمابیش هموار با شیارها و چین‌خوردگی‌های اندک است. نتایج آنالیز ICP-EOS نشان داد که ترکیبات اصلی گوش ماهی شامل کلسیم، استرانسیم، سدیم، منیزیم، پتاسیم و باریم هستند که این ترکیبات برپایه وزن خشک، به ترتیب ۴۴۵۲۵/۲۶، ۱۹۸/۹۷۵، ۱۵۰/۵۷۵، ۳۲/۲ و ۹/۱۷۵ mg/kg و ۲/۸۵ وزن داشتند. pH<sub>PZC</sub> یا pH نقطه صفر کاتالیست نیز کمابیش ۱۱ بدست آمد.



شکل ۳. اثر مقدار اولیه فنل روی تجزیه فنل به وسیله COP (pH اولیه ۷ و مقدار ۰/۲۵ g/L از کاتالیست)

**مطالعات سینتیکی و انرژی مصرفی:** نتایج این مطالعه با الگوهای سینتیک درجه صفر، یک و دو بررسی شد. فرامود فرمول‌های بکار رفته در این بخش یافته‌های مطالعه غلامی و همکاران آورده شده است (۲۳). نتایج سینتیکی و انرژی مصرفی مربوط به کارایی حذف فنل توسط COP تحت شرایط pH اولیه ۷، مقدار اولیه ۰/۲۵ g/L از کاتالیست، غلظت‌های مختلف فنل (۱۰۰ تا ۴۰۰ mg/L) و بعد از ۶۰ دقیقه از زنی، در جدول ۱ نشان داده شده است، این نتایج حاکی از این بودند که کارایی حذف فنل در غلظت‌های مختلف از الگو سینتیکی درجه یک پیروی می‌کند و همچنین، با افزایش غلظت فنل از ۱۰۰ به ۴۰۰ mg/L، میزان انرژی مصرفی از ۳۵/۵۵۵ به ۱۰۲/۹۸۸ kWh/m<sup>3</sup> افزایش یافت. فرایندهای از زنی به تنهایی و از زنی/گوش ماهی به ترتیب برابر بود با ۱۲۸۰ و ۴۹/۸۷ kWh/m<sup>3</sup>.

۶۰/۶۸ به ۹۵/۵۵ درصد افزایش یافت و سپس، با افزایش مقدار کاتالیست به ۰/۳۵ g/L کارایی حذف به ۹۲/۵۶ درصد کاهش یافت و به دنبال آن با رسیدن مقدار کاتالیست به ۰/۵ g/L کارایی حذف به ۹۳/۹۳ درصد رسید. در این مطالعه مقدار ۰/۲۵ g/L به عنوان مقدار بهینه کاتالیست انتخاب شد.



شکل ۴. اثر مقدار کاتالیست روی حذف فنل به وسیله COP (غلظت mg/L ۲۰۰ از فنل و pH اولیه ۷)

**اثر غلظت اولیه فنل:** شکل ۵ اثر غلظت اولیه فنل (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ mg/L) بر تجزیه فنل به وسیله COP تحت شرایط ثابت pH ۷ و مقدار اولیه کاتالیست ۰/۲۵ g/L بعد از ۵ تا ۶۰ دقیقه از زنی را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت فنل از ۱۰۰ تا ۴۰۰ mg/L کارایی حذف آن از ۹۸/۴۴ به ۷۹/۱۶ درصد کاهش یافت. در این تحقیق غلظت mg/L ۲۰۰ به عنوان غلظت بهینه فنل انتخاب شد.

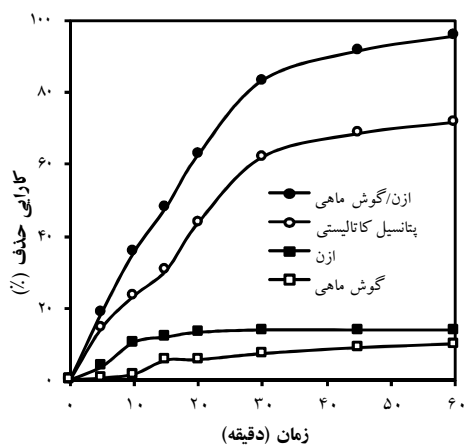
جدول شماره ۱. متغیرهای سینتیکی در تجزیه فنل به وسیله COP در غلظت‌های اولیه مختلف فنل (مقدار ۰/۲۵ g/L از کاتالیست و pH اولیه ۷)

درجه دو		درجه یک			درجه صفر		غلظت (mgL <sup>-1</sup> )	
R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	E <sub>EO</sub> (kWh/m <sup>3</sup> )	R <sup>2</sup>	1/k <sub>obs</sub> (min)	k <sub>obs</sub> (1/min)	R <sup>2</sup>		k <sub>0</sub> (mol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
۰/۸۸۵۸	۰/۰۱۱۲	۳۵/۵۵۵	۰/۹۴۴۷	۱۳/۲۲۷۵	۰/۰۵۷۶	۰/۷۱۴۶	۱/۵۱۲	۱۰۰
۰/۸۹۱۲	۰/۰۰۱۷	۴۹/۸۷۰۱	۰/۹۹۱۷	۱۸/۵۵۲۹	۰/۰۵۳۹	۰/۸۷۹۷	۳/۲۲۵	۲۰۰
۰/۹۲۴۸	۰/۰۰۰۴	۷۸/۱۳۹۵	۰/۹۹۸۵	۲۹/۰۶۹۸	۰/۰۳۴۴	۰/۹۴۲۷	۴/۰۱۹	۳۰۰
۰/۹۴۲۲	۰/۰۰۰۱	۱۰۲/۹۸۸۵	۰/۹۹۸۲	۳۸/۳۱۴۲	۰/۰۲۶۱	۰/۹۶۷۴	۵/۵۹۷۳	۴۰۰

ثابت pH اولیه ۷، مقدار اولیه ۰/۲۵ g/L از کاتالیست، غلظت اولیه ۲۰۰ mg/L از فنل و دبی گاز برابر با ۲ L/min پس از

اثر گازهای اکسیژن و نیتروژن: شکل ۶ اثر گازهای اکسیژن و نیتروژن را بر تجزیه فنل به وسیله COP تحت شرایط

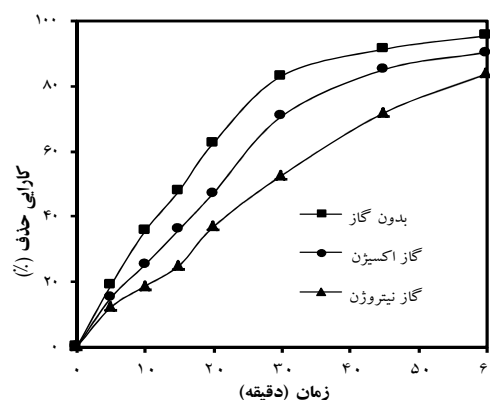
سهم اجزای مختلف فرایند در تجزیه فنل و میزان پتانسیل کاتالیستی: تحت شرایط یکسان (pH اولیه ۷، مقدار اولیه  $0.25 \text{ g/L}$  از کاتالیست و غلظت اولیه فنل برابر با  $200 \text{ mg/L}$  بعد از ۵ تا ۶۰ دقیقه جذب و ازن زنی) برای بررسی سهم اجزای مختلف فرایند COP در تجزیه فنل، کارایی حذف فنل توسط جذب روی گوش ماهی، تجزیه با ازن زنی به تنهایی و تجزیه توسط ازن زنی کاتالیستی مقایسه شد و همچنین و پتانسیل کاتالیستی که در واقع همان اثر سینرژیستی کاتالیست در فرایند حذف می باشد، نیز محاسبه شد. نتایج سهم هر فرایند به همراه پتانسیل کاتالیستی در شکل ۸ نشان داده شده است، با توجه به این نمودار فرایند جذب فنل روی گوش ماهی پس از ۶۰ دقیقه به میزان  $10.06\%$  درصد و فرایند ازن زنی به تنهایی بعد از ۶۰ دقیقه ازن زنی  $13.96\%$  درصد در حذف فنل نقش داشت اما فرایند ازن زنی کاتالیستی بعد از ۶۰ دقیقه ازن زنی به میزان  $95.55\%$  درصد در حذف فنل ایفای نقش کرده است. پتانسیل کاتالیستی نیز بعد از این زمان،  $71.53\%$  درصد بود.



شکل ۸ سهم اجزای مختلف COP در حذف فنل به همراه پتانسیل کاتالیستی (pH اولیه ۷، مقدار  $0.25 \text{ g/L}$  از کاتالیست و غلظت اولیه  $200 \text{ mg/L}$  از فنل)

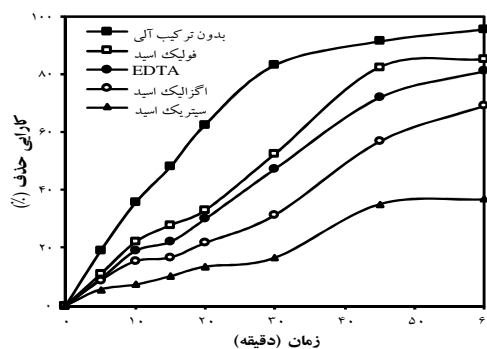
اثر بدام انداز رادیکالی هیدروکسیل: در مطالعه ما، اثر متانول به عنوان بدام انداز رادیکال هیدروکسیل ( $10 \text{ mM}$ ) روی تجزیه فنل با COP و شرایط ثابت pH اولیه ۷،  $0.25 \text{ g/L}$  از کاتالیست و غلظت اولیه  $200 \text{ mg/L}$  از فنل بعد از ۵ تا ۶۰ دقیقه ازن زنی بررسی شد (شکل ۹). به طور کلی در حضور این بدام انداز رادیکالی، کارایی حذف (در برابر نبودن آن)

۵ تا ۶۰ دقیقه ازن زنی نشان می دهد. در بودن گاز اکسیژن با افزایش زمان ازن زنی از ۵ تا ۶۰ دقیقه کارایی حذف فنل از  $15/59$  به  $90/46$  درصد رسید و در حضور گاز نیتروژن با همین افزایش زمان ازن زنی کارایی حذف فنل از  $12/11$  به  $83/15$  درصد رسید اما در شرایط محیطی (بدون این گازها) کارایی حذف فنل با همین شرایط یاد شده از  $18/2$  به  $95/55$  درصد رسید.



شکل ۶ اثر گازهای اکسیژن و نیتروژن روی حذف فنل به وسیله COP (pH اولیه ۷، مقدار  $0.25 \text{ g/L}$  از کاتالیست و غلظت اولیه  $200 \text{ mg/L}$  از فنل)

اثر ترکیبات آلی: در مطالعه حاضر اثر فولیک اسید، EDTA، اگزالیک اسید و سیتریک اسید ( $200 \text{ mg/L}$ ) روی تجزیه فنل به وسیله COP با شرایط ثابت pH اولیه ۷، مقدار اولیه  $0.25 \text{ g/L}$  از کاتالیست و غلظت اولیه  $200 \text{ mg/L}$  از فنل بعد از ۵ تا ۶۰ دقیقه ازن زنی بررسی شد (شکل ۷). به طور کلی در حضور این ترکیبات آلی، کارایی حذف (نسبت به عدم حضور آنها) کاهش یافته است به نحوی که کارایی حذف بعد از ۶۰ دقیقه ازن زنی در حضور فولیک اسید، EDTA، اگزالیک اسید و سیتریک اسید به ترتیب  $81/13$ ،  $83/30$ ،  $69/16$  و  $36/76$  درصد شده بود.

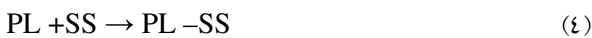


شکل ۷ اثر ترکیبات آلی روی حذف فنل به وسیله COP (pH اولیه ۷، مقدار  $0.25 \text{ g/L}$  از کاتالیست و غلظت اولیه  $200 \text{ mg/L}$  از فنل)

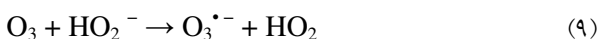
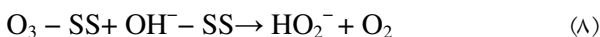


شرایط الکترواستاتیکی تاثیر چندانی بر کارایی حذف نداشت. در فرایندهای ازن زنی، در شرایط اسیدی علت تجزیه آلایندها اکسیداسیون مستقیم ازن و در شرایط قلیایی اکسیداسیون غیرمستقیم آن است (۲۵ و ۲۶) و اکسیداسیون غیرمستقیم ازن باعث تولید الکترون، رادیکال هیدروکسیل، رادیکال سوپراکسید و ... می شود و همچنین، در شرایط خنثی هر دو اکسیداسیون مستقیم و غیرمستقیم در تجزیه آلایندها دخیلند (۲۷-۲۹). در این مطالعه بعد از ۶۰ دقیقه ازن زنی، در بیشتر pHها کارایی حذف فنل نزدیک هم بود اما همان گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، pH ۵ بالاترین کارایی را داشت ولی به علت مسائل اقتصادی و نزدیک بودن کارایی حذف در pH ۷ به کارایی حذف در pH ۵، pH ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد، همان گونه که اشاره شد در pH خنثی، بخشی از آلاینده توسط اکسیداسیون مستقیم و بخش دیگر آن با اکسیداسیون غیرمستقیم تجزیه می شود.

معادله ۴ و ۵ تجزیه فنل توسط اکسیداسیون مستقیم را نشان می دهند:



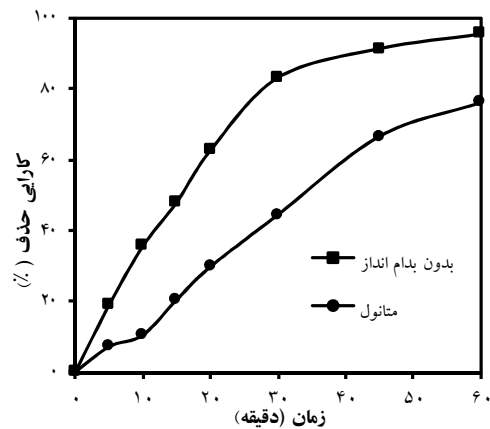
و معادله ۶ تا ۱۴ تجزیه فنل توسط اکسیداسیون غیرمستقیم را نشان می دهد:



در اینجا منظور از PL، SS و DBP به ترتیب، فنل، کاتالیست و فنل تجزیه شده به همراه فرآورده های جانبی است.

همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، نخست با افزایش مقدار کاتالیست از ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ g/L، کارایی حذف در فرایند COP افزایش یافت و علت آن می تواند این باشد که با افزایش مقدار کاتالیست، شاهد افزایش سطح کاتالیست

کاهش یافت به طوری که بعد از ۶۰ دقیقه ازن زنی به ۷۶/۲۰ درصد رسید.



شکل ۹. اثر بدام انداز رادیکالی هیدروکسیل روی حذف فنل به وسیله COP (pH اولیه ۷، مقدار ۰/۲۵ g/L از کاتالیست و غلظت اولیه ۲۰۰ mg/L از فنل)

حذف فنل از آب آشامیدنی: برای مطالعه توانایی COP در حذف فنل از آب آشامیدنی به یک نمونه از آب آشامیدنی از سیستم پخشایش آب شهر رشت، ۲۰۰ mg/L فنل و ۰/۲۵ g/L کاتالیست افزوده شد و بعد از ۶۰ دقیقه ازن زنی، کارایی حذف فنل از آب آشامیدنی برآورد شد و نتایج نشان داد کارایی حذف فنل از آب آشامیدنی نسبت به آب سنتتیک کمتر بوده به گونه ای که بعد از ۶۰ دقیقه ازن زنی، کارایی حذف فنل از آب آشامیدنی ۷۸/۴۹ درصد و از آب سنتتیک ۹۵/۵۵ درصد بود.

### بحث و نتیجه گیری

pH<sub>PZC</sub> گوش ماهی کلسینه شده کمابیش ۱۱ بدست آمد، در pH ۱۱ بارهای مثبت و منفی در سطح کاتالیست خنثی هستند و در pH بالای ۱۱ سطح کاتالیست، منفی و در زیر این pH سطح کاتالیست، مثبت خواهد بود. همانطور که در نگاره شماره ۳ نشان داده شده است، کمترین کارایی حذف برای فنل در pH ۱۱ بود (این pH با pH<sub>PZC</sub> کاتالیست برابر است) چون سطح کاتالیست در این pH خنثی است، پس چه بسا به همین دلیل، کارایی حذف در این pH کاهش یافته باشد. pKa فنل ۹/۹ است، بنابر شرایط الکترواستاتیکی انتظار می رفت که در شرایط  $pK_a^{Phenol} < pH < pH_{PZC}^{Scallop\ shell}$  بیشینه کارایی حذف دیده شود ولی این پیامد رخ نداد، پس در این کار

تا ۱۱ تولید و باعث تولید رادیکال هیدروکسیل با توجه به معادله ۱۳ می‌شوند) توسط این گازها جذب می‌شوند و در نتیجه رادیکال‌های هیدروکسیل برای تجزیه فنل به میزان کمتری تولید می‌شوند و این امر باعث کاهش کارایی حذف فنل در حضور این دو گاز می‌شود چنانچه کارایی حذف فنل در حضور این دو گاز در شکل ۶ گواه همین گفتار است.

همان طور که در شکل ۷ روشن است در حضور ترکیبات آلی، کارایی حذف فنل توسط COP کاهش یافته است می‌توان علت این جستار را این گونه روایش کرد که ترکیبات آلی از راه جذب رقابتی، سایت‌های فعال کاتالیست را بسته و به کاهش کارایی حذف می‌انجامد (۲۳).

در بررسی سهم اجزای فرایند (شکل ۸)، نتایج نشان دهنده آن است که توانایی فرایند ازن‌زنی برای حذف فنل و نیز جذب فنل توسط گوش‌ماهی بسیار کم بوده اما با یکپارچه کردن این دو فرایند، کارایی حذف بسیار بالا رفت به نحوی که اثر سینترژیستی فرایند جذب ازن یا همان پتانسیل کاتالیستی بعد از ۶۰ دقیقه ۷۱/۵۳ درصد بود (شکل ۸).

هدف استفاده از بدام انداز رادیکال هیدروکسیل این موضوع بود که نقش رادیکال هیدروکسیل در فرایند تجزیه روشن شود، هر اندازه که در حضور بدام انداز رادیکال هیدروکسیل کارایی حذف کم باشد، بیان کننده آن خواهد بود که رادیکال هیدروکسیل در فرایند تجزیه نقش اصلی را دارد که با زندانی شدن این رادیکال توسط بدام انداز رادیکال هیدروکسیل، کارایی حذف کاهش یافته است. با توجه به شکل ۹ در حضور بدام انداز رادیکال هیدروکسیل کارایی حذف فنل ۷۶/۲۰ درصد بود و در نبود این بدام انداز، فنل به میزان ۹۵/۵۵ درصد تجزیه شده است به عبارتی رادیکال هیدروکسیل، تنها ۱۹/۳۵ درصد فنل را تجزیه کرده است پس می‌توان نتیجه گرفت که در این مطالعه، رادیکال هیدروکسیل نقش اکسیدکننده اصلی را بر دوش نداشته است و در تجزیه فنل، سایر فرایندها به همراه رادیکال هیدروکسیل (اکسیداسیون مستقیم ازن و اکسیداسیون غیرمستقیم (رادیکال‌های هیدروکسیل، سوپراکسید، الکترون و...))، نقش داشته‌اند. Dong و همکاران نیز در مطالعه خود دریافتند که رادیکال

و تعداد سایت‌های فعال کاتالیست هستیم که مکان‌هایی برای واکنش ازن با آلاینده را فراهم می‌کنند (۳۰) در ادامه اثر غلظت کاتالیست، با افزایش مقدار آن به ۰/۳۵g/L شاهد کاهش کارایی حذف هستیم و در پی آن، زمانی که غلظت کاتالیست به ۰/۵g/L برسد، کارایی حذف افزایش می‌یابد. در توضیح علت می‌توان به این نکته اشاره کرد که ممکن است با افزایش مقدار کاتالیست، سایت‌های فعال نیز بسته شوند پس مکان‌هایی برای واکنش‌های تجزیه کاهش می‌یابد و به تبع کارایی حذف نیز کاهش می‌یابد (۳۱). نتایج این مطالعه با یافته‌های Wang و همکاران در رابطه با اثر کاتالیست همخوانی داشت به گونه‌ای که در مطالعه Wang و همکاران نخست با افزایش مقدار کاتالیست (2% Mn/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی، کارایی حذف فنل افزایش داشت اما زمانی که مقدار کاتالیست به ۱g/L رسید، این کارایی کاهش یافت (۳۲).

با افزایش در غلظت نخستین فنل هم تعداد مولکول‌های فنل در راکتور و هم میزان محصولات جانبی دستامد تجزیه این غلظت از آن افزایش می‌یابد این در حالی است که مقدار ازن ورودی به راکتور و تعداد سایت‌های فعال کاتالیست، ثابت است. پس، انتظار می‌رود با افزایش غلظت فنل، کارایی حذف کاهش یابد (۳۳). در مطالعه عسگری و همکاران و همچنین مطالعه موسوی و همکاران نیز دیده شد با افزایش غلظت فنل، این کارایی کاهش یافت (۱۴ و ۳۴).

نتایج میزان انرژی مصرفی برای فرایندهای این مطالعه نشان داد که استفاده از فرایند ازن/گوش‌ماهی از لحاظ اقتصادی بسیار مناسب خواهد بود و همچنین، مدل سینتیکی در مطالعه شهامت و همکاران در غلظت‌های مختلف فنل، با نتایج این مطالعه یکسان بوده است (۳۰) افزون بر آن در مطالعه Wang و همکاران مدل سینتیکی بدست آمده برای حذف فنل در فرایند ازن/اکسیدمیزیم، در غلظت‌های مختلف کاتالیست و درجه حرارت‌های مختلف، از مدل سینتیکی درجه یک پیروی کرده بود (۳۵). در بسیاری از مطالعات گازهای اکسیژن و نیتروژن به ترتیب به عنوان بدام اندازه‌های الکترون و رادیکال سوپراکسید شناسانده شده‌اند (۳۶ و ۳۷) در حضور این گازها احتمالاً الکترون‌ها و رادیکال‌های سوپراکسید (که از معادله ۶



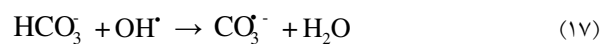
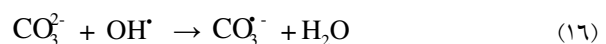
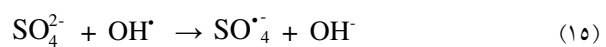
افزایش غلظت اولیه فنل از ۱۰۰ به ۴۰۰ mg/L کارایی حذف از ۹۸/۴۴ به ۷۹/۱۶ درصد کاهش و میزان انرژی مصرفی از ۳۵/۵۵۵ به ۱۰۲/۹۸۸ kWh/m<sup>3</sup> افزایش می‌یابد. در فرایند تجزیه فنل، اکسیداسیون مستقیم و غیرمستقیم همراه با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط، نقش داشتند و به طور کلی به دلیل پتانسیل کاتالیستی بالای گوش‌ماهی کلسینه شده، در دسترس و ارزان بودن، این ماده می‌تواند به عنوان کاتالیست مناسب در فرایند ازن زنی کاتالیستی استفاده شود.

### سپاسداری و سپاسگزاری

این پژوهش با پشتیبانی علمی و مالی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی گیلان صورت گرفته است، نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که نهایت سپاسمندی را از این نهاد علمی به عمل آوردند. نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تضاد منافی ندارند.

هیدروکسیل، اکسیدکننده اصلی فنل در جریان ازن زنی کاتالیستی با نانوذرات Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> نیست (۳۸).

ترکیبات آب آشامیدنی مانند، نیتريت، نترات، سولفات و... با نشست بر سایت‌های فعال کاتالیست، فعالیت کاتالیست را نابسامان می‌کنند و از این راه باعث کاهش کارایی کاتالیست و در نتیجه کارایی حذف آلاینده می‌شوند (۳۷)، همچنین، یون‌های سولفات، کربنات و بی‌کربنات موجود در آب می‌توانند بر پایه معادله ۱۵ تا ۱۷ با رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش دهند و بدین طریق با بدام انداختن رادیکال‌های هیدروکسیل کارایی حذف را کاهش دهند (۳۹).



نتایج تحقیق پیش رو نشان داد، در همه pH‌های بررسی شده، کارایی حذف بالایی وجود دارد. همچنین، در شرایط pH ۷، مقدار ۰/۲۵ g/L از کاتالیست و بعد از ۶۰ دقیقه از زنی با

### منابع

- Gupta VK, Nayak A, Agarwal S, Tyagi I. Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: Effect of pre-treatment conditions. *J colloid interface sci.* 2014;417:420-430.
- Fang HH, Chan O-C. Toxicity of phenol towards anaerobic biogranules. *Water Res.* 1997;31(9):2229-2242.
- Huang J, Wang X, Jin Q, Liu Y, Wang Y. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite. *J Environ Manag.* 2007;84(2):229-236.
- Tepe O, Dursun AY. Combined effects of external mass transfer and biodegradation rates on removal of phenol by immobilized *Ralstonia eutropha* in a packed bed reactor. *J Hazard Mater.* 2008;151(1):9-16.
- Wang K-H, Hsieh Y-H, Chou M-Y, Chang C-Y. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Appl Catal B: Environ.* 1999;21(1):1-8.
- Aksu Z, Yener J. A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Manag.* 2001;21(8):695-702.
- Bazrafshan E, Biglari H, Mahvi AH. Phenol removal by electrocoagulation process from aqueous solutions. *Fresenius Environ Bull.* 2012;21(2):364-371.
- Bódalo A, Gómez E, Hidalgo A, Gómez M, Murcia M, López I. Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater. *Desalination.* 2009;245(1-3):680-686.
- Rengaraj S, Moon S-H, Sivabalan R, Arabindoo B, Murugesan V. Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Manag.* 2002;22(5):543-548.
- Viraraghavan T, de Maria Alfaro F. Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite. *J Hazard Mater.* 1998;57(1-3):59-70.
- Dutta NN, Borthakur S, Baruah R. A novel process for recovery of phenol from alkaline wastewater: laboratory study and predesign cost estimate. *Water Environ Res.* 1998;70(1):4-9.
- Shirzad-Siboni M, Jafari S-J, Farrokhi M, Yang J-K. Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Activated Red Mud: Equilibrium and Kinetics Studies. *Environ Eng Res.* 2013;18(4):247-252.
- Pimentel M, Oturan N, Dezotti M, Oturan MA. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Appl Catal B: Environ.* 2008;83(1-2):140-149.
- Moussavi G, Khavanin A, Alizadeh R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the

- removal of phenol from saline wastewaters. *J Hazard Mater.* 2009;171(1):175-181.
15. Oputu O, Chowdhury M, Nyamayaro K, Fatoki O. Catalytic activities of ultra-small  $\beta$ -FeOOH nanorods in ozonation of 4-chlorophenol. *J Environ Sci (China)*. 2015;35:83-90.
16. Lv A, Hu C, Nie Y, Qu J. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl Catal B: Environ.* 2010;100(1-2):62-67.
17. Ni CH, Chen JN. Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst. *Water Sci Technol.* 2000;43(2):213-220.
18. 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.
19. Shirzad-Siboni M, Khataee A, Joo SW. Kinetics and equilibrium studies of removal of an azo dye from aqueous solution by adsorption onto scallop. *J Ind Eng Chem.* 2014;20(2):610-615.
20. Mohagheghian A, Vahidi-Kolur R, Pourmohseni M, Yang J-K, Shirzad-Siboni M. Application of Scallop shell-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-composite for the removal azo dye from aqueous solutions. *Water, Air, Soil Pollut.* 2015;226(9):321.
21. Kouzu M, Kajita A, Fujimori A. Catalytic activity of calcined scallop shell for rapeseed oil transesterification to produce biodiesel. *Fuel.* 2016;182:220-226.
22. Sirisomboonchai S, Abuduwayiti M, Guan G, Samart C, Abliz S, Hao X, et al. Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst. *Energy Conversion Manag.* 2015;95:242-247.
23. Gholami M, Shirzad-Siboni M, Farzadkia M, Yang J-K. Synthesis, characterization, and application of ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for photocatalysis of a herbicide (Bentazon). *Water Treat.* 2016;57(29):13632-13644.
24. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed, editor. Washington, DC: American Public Health Association; 2000.
25. Bessegato GG, Cardoso JC, da Silva BF, Zanoni MVB. Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: a novel and powerful approach applied in Acid Yellow 1 mineralization. *Appl Catal B: Environ.* 2016;180: 161-168.
26. Agustina TE, Ang HM, Vareek VK. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev.* 2005;6(4):264-273.
27. Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 2003;37(7):1443-1467.
28. Qi F, Chu W, Xu B. Ozonation of phenacetin in associated with a magnetic catalyst CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: the reaction and transformation. *Chem Eng J.* 2015;262:552-562.
29. Xu B, Qi F, Zhang J, Li H, Sun D, Robert D, et al. Cobalt modified red mud catalytic ozonation for the degradation of bezafibrate in water: catalyst surface properties characterization and reaction mechanism. *Chem Eng J.* 2016;284:942-952.
30. Shahamat YD, 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.
31. Li W, Lu X, Xu K, Qu J, Qiang Z. Cerium incorporated MCM-48 (Ce-MCM-48) as a catalyst to inhibit bromate formation during ozonation of bromide-containing water: Efficacy and mechanism. *Water Res.* 2015;86:2-8.
32. Wang Y, Yang W, Yin X, Liu Y. The role of Mn-doping for catalytic ozonation of phenol using Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst: Performance and mechanism. *J Environ Chem Eng.* 2016;4(3):3415-3425.
33. Erol F, Özbelge TA. Catalytic ozonation with non-polar bonded alumina phases for treatment of aqueous dye solutions in a semi-batch reactor. *Chem Eng J.* 2008;139(2):272-283.
34. Asgari G, Rahmani AR, Barjasteh Askari F, Godini K. Catalytic ozonation of phenol using copper coated pumice and zeolite as catalysts. *J Res Health Sci.* 2012;12(2):93-97.
35. Wang B, Xiong X, Ren H, Huang Z. Preparation of MgO nanocrystals and catalytic mechanism on phenol ozonation. *RSC Adv.* 2017;7(69):43464-43473.
36. Kagkoura A, Skaltsas T, Tagmatarchis N. Transition metal chalcogenides/graphene ensembles for light-induced energy applications. *Chem Eur J.* 2017;23:12967-12979.
37. Mohagheghian A, Ayagh K, Godini K, Shirzad-Siboni M. Photocatalytic reduction of Cr (VI) from synthetic, real drinking waters and electroplating wastewater by synthesized amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub> nanoparticles by visible light. *J Ind Eng Chem.* 2017;59:169-183.
38. Dong Y, Wang G, Jiang P, Zhang A, Yue L, Zhang X. Catalytic ozonation of phenol in aqueous solution by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Bull Korean Chem Soc.* 2010;31(10):2830-2834.
39. Wu J, Shen X, Jiang L, Wang K, Chen K. Solvothermal synthesis and characterization of sandwich-like graphene/ZnO nanocomposites. *Applied Surface Science.* 2010;256(9):2826-2830.

# Degradation Efficiency and Kinetic Study of Phenol by Catalytic Ozonation Process in the Presence of Calcined Scallop Shell

Karami N (MSc)<sup>1</sup> - Shirzad-Siboni M (PhD)<sup>2,3</sup> - \*Mohagheghian A (PhD)<sup>2,3</sup>

\*Corresponding Address: Department of Environmental Health Engineering, Research Center of Health and Environment, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran.

Email: mohagheghian@yahoo.com

Received: 02/Jul/2018 Revised: 01/Jan/2019 Accepted: 09/Mar/2019

## Abstract

**Introduction:** Phenol is amongst the dangerous environmental pollutants, which due to its presence in the industrial effluents, should be removed.

**Objective:** The aim of this study was to evaluate the efficiency of catalytic ozonation by calcined scallop shell as a catalyst in the removal of phenol

**Materials and Methods:** Scallop shells were collected from the coast of Caspian Sea in Guilan (Iran) Province and used as catalysts after calcination. ozonation and catalytic ozonation experiments were performed in batch reactor. Also, phenol analysis was carried out according to standard method 5530 D. To evaluate the performance of catalytic ozonation in phenol removal, the effects of different parameters such as solution pH, catalyst dosage, initial bentazon concentration, oxygen and nitrogen gas, organic compounds and hydroxyl radical scavenger were examined.

**Results:** It was found that under the optimum conditions: pH= 7, catalyst doses= 0.25 g /L and initial phenol concentration= 200 mg/L the removal efficiency reached 95.55% after 60 min of ozonation. In the presence of nitrogen and oxygen gas and organic compounds, lower bentazon was degraded. Further, the kinetic results showed that first-order model was more desirable for explaining phenol degradation. Also, under the optimum conditions, the electrical energy per order (EEO) was to 49.87 kWh/m<sup>3</sup>.

**Conclusion:** Due to the low cost, availability and high performance of scallop shell as a catalyst, use of it in catalytic ozonation processes for the removal of different pollutants is suggested.

**Conflict of interest:** non declared

**Keywords:** Environmental Pollutants\ Nanocomposites\ Water pollution\ Zinc Oxide

Journal of Guilan University of Medical Sciences, No: 110, Pages: 30-40

**Please cite this article as:** Karami N, Shirzad-Siboni M, Mohagheghian A. Degradation Efficiency and Kinetic Study of Phenol by Catalytic Ozonation Process in the Presence of Calcined Scallop Shell. J of Guilan University of Med Sci 2019; 28(110):30-40. [Text in Persian]

1. Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran.

2. Research Center of Health and Environment, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran.

3. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran.