

مقایسه کارآیی روش‌های ازن‌زنی تنها، ازن‌زنی کاتالیزوری و جذب بر کربن فعال در حذف فورفورال از محلول‌های آبی

مصطفی لیلی^۱، سید غلامرضا موسوی^۲، کاظم ندافی^۳، مریم غفاری^۴

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

^۲ دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

^۳ دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

^۴ کارشناس واحد پژوهش و فناوری شرکت نفت و گاز پارس، تهران، ایران

نشانی نویسنده مسؤل: تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پزشکی، گروه مهندسی بهداشت محیط، سید غلامرضا موسوی

E-mail: moussavi@modares.ac.ir

وصول: ۹۱/۲/۱۹، اصلاح: ۹۱/۴/۲۹، پذیرش: ۹۱/۶/۱۱

چکیده

زمینه و هدف: فورفورال یک ترکیب شیمیایی سمی است. برای جلوگیری از اثرات آن بر انسان و محیط زیست، باید فاضلاب‌های حاوی فورفورال را پیش از دفع به محیط، به نحو مقتضی تصفیه نمود. در این مطالعه از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر ازن برای حذف غلظت‌های مختلف فورفورال از فاضلاب در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شده است.

مواد و روش‌ها: این پژوهش از نوع کاربردی است. نمونه‌های مورد نیاز در هر بررسی در زمان‌های مورد نظر برداشت شد. در این مطالعه اثر فرایندهای ازن‌زنی تنها (SOP)، ازن‌زنی کاتالیزوری (COP) و جذب تنها بر کربن فعال (SAP) بر میزان حذف فورفورال تحت شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: تأثیر برخی از پارامترهای مهم مثل pH، دوزاژ کربن فعال و زمان واکنش بر کارایی SOP، SAP و COP مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در مورد pH نشان داد که کارایی هر سه فرآیند در شرایط خیلی اسیدی و قلیایی نسبت به سایر pH ها کمی بیشتر است. با افزایش میزان دوزاژ، راندمان حذف افزایش یافت و بالاخره با گذشت زمان واکنش، راندمان حذف برای هر سه فرآیند مطالعه شده، افزایش یافت.

نتیجه‌گیری: بیشتر بودن راندمان تجزیه فورفورال در شرایط اسیدی می‌تواند ناشی از اکسیداسیون مستقیم و کاتالیزوری آن توسط ازن باشد. بالاتر بودن راندمان در pH های قلیایی نیز ناشی از اکسیداسیون غیرمستقیم بر اثر تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد. در مورد اثر زمان واکنش، نتایج نشان‌دهنده این است که در COP خاصیت سینرژستی وجود دارد. بیشتر شدن سطوح موجود برای واکنش ازن-کربن فعال-فورفورال می‌تواند دلیل افزایش راندمان با افزایش دوزاژ کربن فعال باشد.

واژه‌های کلیدی: فورفورال، محلول‌های آبی، اکسیداسیون پیشرفته، کربن فعال، ازن‌زنی کاتالیزوری.

مقدمه

نوپدید با مقادیر زیادی از طریق جریان‌مواد زائد وارد

محیط زیست و منابع آب‌های پذیرنده می‌شوند. تولید این

امروزه بسیاری از آلاینده‌های شیمیایی آلیستنتیکو

ترکیبات در دنیا روند افزایشی به خود گرفته است. در کشور ما نیز این ترکیبات منابع تولید متنوع و مختلفی دارند. مثل فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی شامل صنایع نفت و پتروشیمی، پالایشگاه‌های نفت، صنایع ساخت و تولید ترکیبات شیمیایی، صنایع ساخت کاغذ، صنایع غذایی و غیره. برخی از این آلاینده‌های تولید شده، غیرقابل تجزیه می‌باشند. برخی دیگر از آن‌ها نیز برای سیستم‌های بیولوژیکی سمی و بازدارنده هستند. در محیط‌های طبیعی این ترکیبات طول عمر بالایی داشته و به‌کندی تجزیه و متلاشی می‌شوند. به‌عنوان نمونه می‌توان از ترکیبات آلی آروماتیک و حلقوی مثل فنل‌ها و فورفورال را نام برد (۱،۲). استفاده از روش‌های متداول تصفیه‌ای توانایی حذف این ترکیبات را تا حد مجاز ندارند.

فورفورال با فرمول شیمیایی حلقوی $C_6H_4O_2$ ، مایعی است بی‌رنگ و روغنی با بویی شبیه بوی بادام تلخ. این ماده در صورتی که در معرض هوا قرار بگیرد، به‌سرعت به رنگ زرد تبدیل می‌شود. فورفورال در بیشتر حلال‌های آلی قطبی حلالیت بسیار بالایی داشته ولی حلالیت متوسطی در آب (۸۳ گرم بر لیتر در دمای $^{\circ}C$ ۲۰) دارد. فورفورال موارد مصرف و بنابراین، منابع تولید گسترده‌ای دارد. فورفورال و مشتقات آن مانند الکل فورفوریل را به تنهایی و یا با فنول، استون و یا اوره، برای تولید رزین‌های جامد استفاده می‌کنند. از فورفورال در صنایع تولید پلاستیک و کاغذ نیز استفاده می‌شود. همچنین از فورفورال به‌عنوان ماده واسط شیمیایی در تولید حلال انتخابی فوران و تترافوران استفاده می‌شود. این ماده به‌طور گسترده در صنعت پالایش نفت و روغن کاربرد دارد (۳-۵). بنابراین فورفورال در پساب حاصل از این صنایع به‌مقدار زیادی وجود دارد. به‌عنوان مثال، غلظت فورفورال در پساب حاصل از صنایع ساخت لاستیک و پلاستیک، تولید فورفورال و پالایشگاه‌های نفت به‌ترتیب 1700 mg/L (۶)، 600 mg/L (۷) و 500 mg/L

(۳) گزارش شده است.

فورفورال یک ترکیب شیمیایی سمی است که می‌تواند باعث ایجاد مشکلات بسیاری برای انسان و محیط زیست شود. مواجهه‌ی حاد با فورفورال می‌تواند باعث آسیب به ریه‌ها، کبد، کلیه‌ها و طحال شود. در مواجهه‌های طولانی مدت می‌تواند باعث ایجاد تومور و جهش‌زایی نیز بشود (۸-۱۰). مواجهه‌ی انسانی (در محیط کار برای کارگران) می‌تواند از طریق استنشاق، بلع، تماس با پوست یا چشم یا جذب از طریق پوست اتفاق بیفتد. فورفورال برای پوست، چشم‌ها، غشاهای مخاطی و دستگاه تنفسی انسان محرک است. مواجهه با غلظت‌های $14-9 \text{ ppm}$ از فورفورال باعث سردرد، سوزش گلو، سرخ شدن چشم‌ها و ریزش اشک می‌شود. مواجهه با غلظت‌های بیشتر باعث ادم ریوی می‌شود (۱۱). اطلاعات در مورد میزان انتشار و اثرات فورفورال در متون علمی خیلی محدود است. برخی از مطالعات در مورد اثرات آن بر محیط‌های آبی حدود سال ۱۹۸۰ انجام گرفت. ولی مطالعه در مورد محیط‌های حاکی بسیار محدود است. در محیط‌های آبی برای ارزیابی خطرات فورفورال بر آبزیان، از ماهی به‌عنوان شاخص استفاده شد. در آن مطالعات اثرات نامطلوب فورفورال بر ماهی‌ها طی دوران مختلف حیات و نیز اثر بر جنین به اثبات رسید (۱۲). بنابراین، برای جلوگیری از اثرات آن بر انسان و محیط زیست، باید فاضلاب‌های حاوی فورفورال را پیش از دفع به محیط، به نحو مقتضی تصفیه نمود.

برای حذف فورفورال از فاضلاب از روش‌های فیزیکی، شیمیایی، فیزیکوشیمیایی (جذب) و بیولوژیکی (عمدتاً سیستم‌های بی‌هوازی) استفاده شده است (۱۷-۱۳، ۳، ۲). به‌عنوان نمونه، Anbia و همکاران (۱۸) Singh و همکاران (۲) مطالعاتی را در مورد جذب فورفورال به‌ترتیب توسط جاذب‌های با منافذ نانو و کربن فعال انجام دادند. آن‌ها پیشنهاد کردند که فرآیند جذب می‌تواند به‌عنوان یک فرایند تصفیه‌ای مؤثر برای حذف

COP های هتروژن استفاده شده است. در این میان، کاربرد کربن فعال به خاطر ویژگی‌هایی مثل پایداری و دوام (که از خصوصیات کلیدی هر کاتالیستی محسوب می‌شود) (۲۴) توجه زیادی را به خود معطوف داشته است. کربن فعال استفاده شده در COP دارای دو عملکرد می‌باشد: تسهیل و تشدید تجزیه‌ازن و یا جذب آلاینده برای فرآیندهای اکسیداسیون متعاقب (۲۵،۲۶). استفاده از کربن فعال به عنوان کاتالیزور در COP برای تجزیه انواع مختلفی از ترکیبات آلی مورد مطالعه قرار گرفته است و راندمان‌های بالایی از حذف در آن‌ها گزارش شده است (۲۱،۲۶). بنابراین در یک بخش از این مطالعه از فرآیند از نرنی کاتالیزوری برای تصفیه فاضلاب حاوی فورفورال استفاده شد و پارامترهای تأثیرگذار بر فرآیند مورد مطالعه قرار گرفت و شرایط بهینه تعیین شد.

مواد و روش‌ها

تمام مواد مورد نیاز این مطالعه با گرید آزمایشگاهی بوده است. آزمایش‌ها نیز با در نظر گرفتن ملاحظات ایمنی در آزمایشگاه و در زیر هود انجام گرفت. تمام آزمایش‌ها مورد نظر برای بهینه‌سازی فرآیند از نرنی، بر روی ۱۰۰ میلی‌لیتر فاضلاب با غلظت‌های مختلف در یک راکتور استوانه‌ای کوچک به حجم کلی ۲۵۰ میلی‌لیتر از جنس شیشه پیرکس انجام شد. به منظور پخش بهتر از نرن در فاضلاب، یک دیفیوزر در کف راکتور نصب شد. برای تولید از نرن مورد نیاز از ژنراتور تولید از نرن با نشان تجاری ARDA مدل AEGCOG-5S استفاده شد. قبل از شروع هر مرحله آزمایش، ژنراتور از نرن از لحاظ میزان تولید از نرن و رفع نوسانات احتمالی کالیبره شد. به منظور اندازه‌گیری غلظت از نرن در فاز گاز از روش جذب یدید پتاسیم و متعاقب آن یدومتری استفاده شد (۲۷). غلظت‌های مختلف از فورفورال مورد استفاده در مطالعه با استفاده از محلول با غلظت تجاری با مارک مرک آلمان تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. از آب لوله‌کشی شهری کلرزدایی شده

فورفورال مورد استفاده قرار بگیرد. ولی مهم‌ترین چالش در استفاده از جاذب‌ها این است که در فرآیندهای جذب، فقط انتقال فاز صورت می‌گیرد و معمولاً تغییری در ساختار ترکیب آلاینده اتفاق نمی‌افتد. برقه ای و همکاران کارایی روش‌های مختلف فوتواکسیداسیون در تجزیه فورفورال را بررسی کردند. نتایج حاصل نشان داد که فرآیند UV / H_2O_2 در حضور یون‌های Fe^{+2} (Fe^{+2} / UV) به عنوان مؤثرترین روش در بین روش‌های بررسی شده بود. دوزاژ H_2O_2 ، pH، دما و توان ورودی UV به عنوان پارامترهای تأثیرگذار بر تجزیه فورفورال نیز در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت (۹). استفاده از روش‌های مبتنی بر UV در فاضلاب دارای محدودیت‌هایی مثل تقاضای انرژی بالای آن و نیز ناکارآمدی آن در حضور ترکیبات آلی و جامدات معلق است، که مانع عبور آن می‌شوند.

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته یکی از روش‌هایی که است که امروزه برای تصفیه‌ی کارآمد ترکیبات آلی و سمی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۹). انواع مختلفی از سیستم‌های AOP برای این منظور توسعه یافته و برای تجزیه‌ی طیف وسیعی از آلاینده‌ها مورد استفاده‌ی گسترده قرار گرفته است. بنابراین، استفاده از این فناوری برای تصفیه‌ی فاضلاب‌های حاوی غلظت‌های بالایی از فورفورال می‌تواند مناسب باشد.

فرآیندهای از نرنی کاتالیزوری (COP) یکی از انواع AOP می‌باشد؛ که در آن از یک کاتالیزور به همراه از نرن استفاده می‌شود. در فرآیند COP از کاتالیزورهای هموزن یا هتروژن استفاده می‌شود. کاتالیزور استفاده شده باعث تشدید تجزیه از نرن شده است. بنابراین با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل باعث تجزیه‌ی آلاینده‌ی مورد نظر نیز می‌شود (۲۰،۲۱). راحتی در بازیابی و داشتن اثرات بالای هم‌افزایی کاتالیست‌های هتروژن از جمله مزایای COP های هتروژن در مقایسه با نوع هموزن می‌باشد (۲۲،۲۳). از انواع کاتالیست‌های طبیعی و مصنوعی در

برای ساخت فاضلاب سنتتیک استفاده شد.

برای اندازه‌گیری و سنجش غلظت اولیه و نهایی فورفورال (پس از انجام فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری) از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Unico-UV 2100 UV/vis و تعیین ماکزیمم طول موج جذبی استفاده شد. بیک طول موج به دست آمده برای اندازه‌گیری فورفورال برابر nm 277 تعیین شد که از این محدوده‌ی طول موج برای اندازه‌گیری فورفورال به‌روش اسپکتروفتومتری در مطالعات دیگر نیز استفاده شده است (۳,۶,۱۳). برای اندازه‌گیری تمام پارامترهای مورد نظر مثل دما، pH، غلظت گاز ازن و ... از روش‌های ارائه شده در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌ها آب و فاضلاب استفاده شد (۲۷).

در این مطالعه کربن فعال از شرکت مرک آلمان تهیه شد و در مرحله‌ی بعد با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM دانه‌بندی گردید. کربن فعال قبل از استفاده با آب مقطر شسته شد. در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سطح ویژه‌ی BET کربن فعال تهیه شده $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. میانگین حجم خلل و فرج نیز برابر $0.385 \text{ cm}^3/\text{g}$ اندازه‌گیری شد.

در سه بخش از مطالعه به ترتیب اثر فرایندهای ازن‌زنی تنها، ازن‌زنی کاتالیزوری و جذب تنها بر کربن فعال بر میزان حذف فورفورال تحت شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در هر بخش از مطالعه، تأثیر پارامترهای مختلف مثل pH اولیه، زمان واکنش و دوزاژ کربن فعال بر راندمان حذف فورفورال بررسی شد و شرایط بهینه تعیین شد. برای آنالیز داده‌ها از نرم‌افزار Excel استفاده شد.

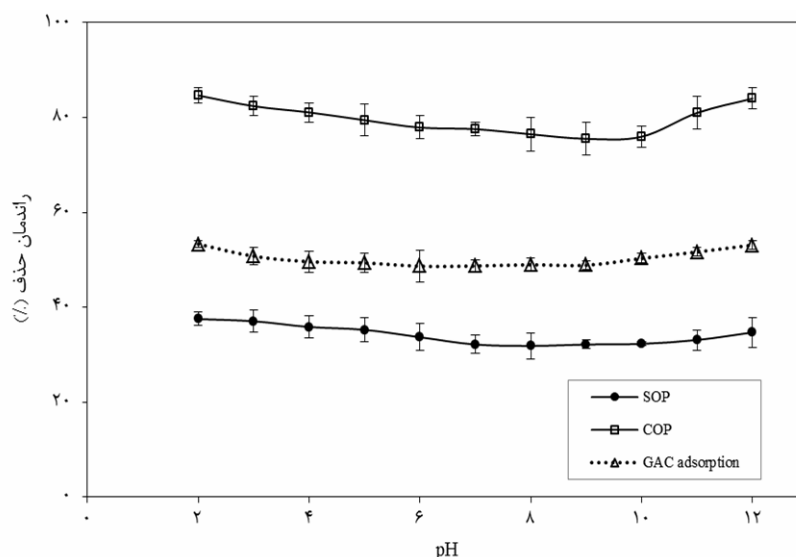
یافته‌ها

۳-۱- اثر pH: برای بررسی تأثیر pH بر کارایی فرایندهای ازن‌زنی کاتالیزوری، ازن‌زنی تنها و نیز جذب تنها از محدوده‌ی pH ۲ تا ۱۲ با زمان واکنش ۲۰ دقیقه و

غلظت فورفورال mg/L استفاده شد. دبی ازن و غلظت ازن نیز اندازه‌گیری شد. مقدار آن‌ها به ترتیب برابر 1 L/min و 4 mg/min بود. نتایج به دست آمده برای فرایندهای SOP، COP و SAP در نمودار ۱ نشان داده شده است. همان‌طوری که در این نمودار مشاهده می‌شود، راندمان حذف تحت شرایط بازی و اسیدی در مقایسه با سایر شرایط کمی بیشتر است. به عنوان مثال راندمان حذف در pHهای ۲، ۸ و ۱۲ برای فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری به ترتیب برابر $84/6$ ، $76/5$ و 84 درصد به دست آمد. برای فرایند ازن‌زنی تنها نیز راندمان‌های حذف برای pHهای ۲، ۸ و ۱۲ به ترتیب برابر $37/5$ ، $31/8$ و $34/7$ درصد به دست آمد. در مورد فرایند جذب تنها نیز نتایج مشابهی به دست آمد. بنابراین بنا به ملاحظات مربوط به افزایش یا کاهش pH از قبیل مسائل اقتصادی و لزوم خنثی‌سازی پساب‌های حاصل از فرایندهای تصفیه‌ای پیش از دفع به محیط زیست، از pH طبیعی آب شهری (۷-۸) و بدون تغییر آن در ادامه مطالعه استفاده شد.

۳-۲- اثر دوزاژ کربن فعال بر راندمان حذف

ازن‌زنی کاتالیزوری و جذب تنها بر روی کربن فعال: در نمودار ۲ (الف) و (ب) اثر میزان دوزاژ کربن فعال بر کارایی فرایندهای ازن‌زنی کاتالیزوری و جذب تنها بر روی کربن فعال نشان داده شده است. برای بررسی بهتر نتایج هر دو فرایند به مدت ۶۰ دقیقه انجام گرفتند. همان‌طور که در نمودار نشان داده شده است، با افزایش دوزاژ کربن فعال، راندمان حذف در هر دو فرایند افزایش پیدا می‌کند. افزایش دوزاژ تا غلظت 6 g/L باعث افزایش قابل توجه و محسوسی در راندمان حذف هر دو فرایند شد؛ ولی بعد از این نقطه، هر چند باز هم افزایش راندمان وجود داشت؛ ولی این افزایش چندان قابل توجه نبود. به عنوان مثال و برای مقایسه‌ی بهتر برای ۲۰ دقیقه زمان واکنش در COP، راندمان حذف در غلظت 1 g/L از کربن فعال برابر $47/2$ ٪ بود؛ با افزایش دوزاژ کربن فعال به 6 g/L ، راندمان حذف فورفورال تا $83/4$ ٪ افزایش پیدا کرد؛ ولی



نمودار ۱: تأثیر تغییرات pH بر راندمان حذف فورفورال

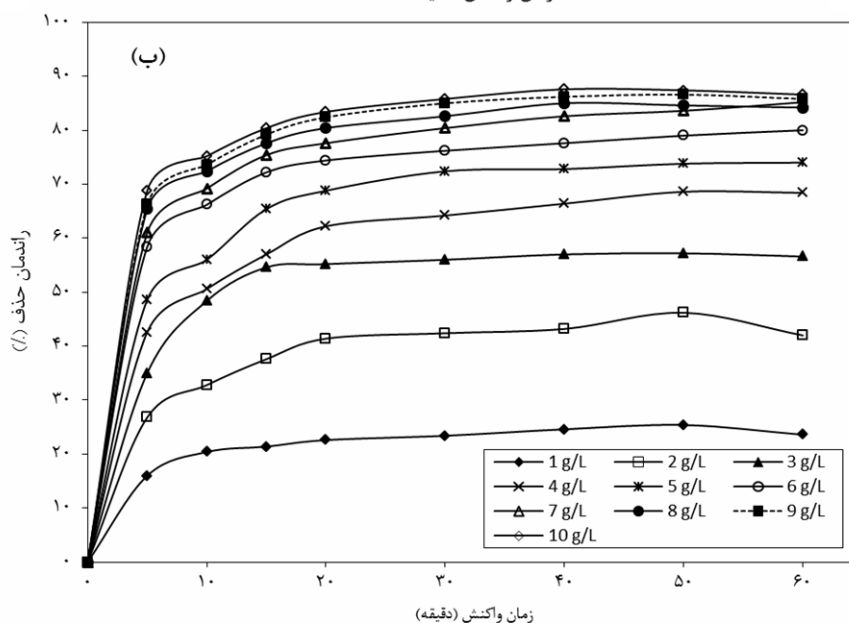
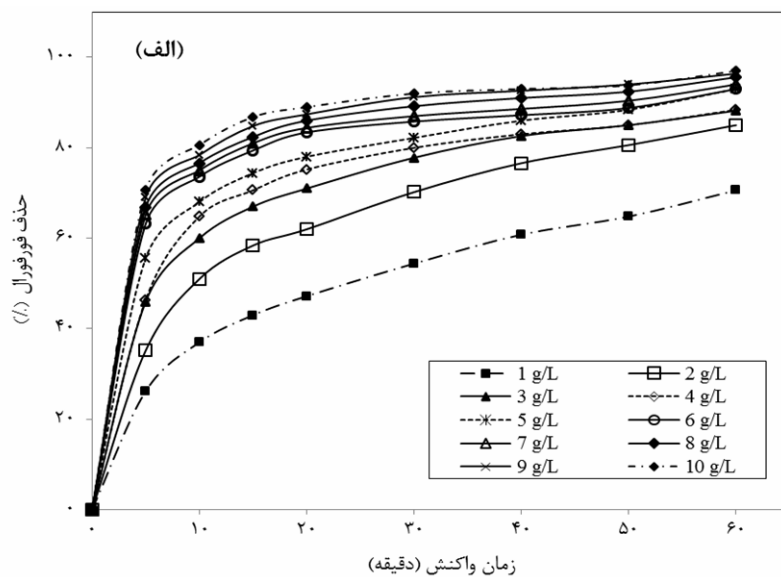
راندمان حذف فورفورال توسط کربن فعال بیشتر از فرآیند ازن زنی تنها می‌باشد. با توجه به این که بعد از گذشت ۲۰ دقیقه، افزایش قابل توجهی در راندمان مشاهده نمی‌شود (به‌عنوان مثال با افزایش زمان واکنش از ۲۰ دقیقه به ۶۰ دقیقه در فرآیند COP، راندمان حذف فورفورال تنها ۱۳/۶ درصد افزایش پیدا کرده است) لذا زمان ۲۰ دقیقه به‌عنوان مقدار بهینه برای انجام آزمایش‌ها در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است که در بررسی این پارامتر از شرایط بهینه‌ای که در مراحل قبل به دست آمده بود، استفاده شد (pH=۸، دبی ازن و غلظت ازن به ترتیب برابر ۱ L/min و ۴ mg/min).

بحث

۴-۱- اثر pH بر فرآیندهای ازن زنی تنها، ازن زنی کاتالیزوری و جذب تنها: pH یکی از پارامترهای مهم در بررسی و شیمی ازن در محلول‌های مایعی محسوب می‌شود (۲۸) و در مسیری که ازن باعث تجزیه‌ی آلاینده‌های آلی در آب می‌شود تأثیر قابل توجهی دارد (۲۱). همان‌گونه که در نمودار شماره‌نشان داده شده است، هرچند که راندمان هر سه فرآیند استفاده شده در این مطالعه تحت pH های خیلی اسیدی و قلیایی بیشتر از سایر pH هاست ولی اختلاف آن‌ها چندان زیاد نبود.

با افزایش دوز از g/L به g/L، راندمان حذف تنها ۵/۶ درصد افزایش یافت. از طرف دیگر برای دوز ۱ g/L، افزایش زمان واکنش از ۲۰ دقیقه به ۶۰ دقیقه، باعث افزایش راندمان به میزان ۹/۶ درصد شد. لذا زمان ۲۰ دقیقه و دوز ۱ g/L به‌عنوان مقادیر بهینه برای انجام ادامه آزمایش‌های COP انتخاب شد.

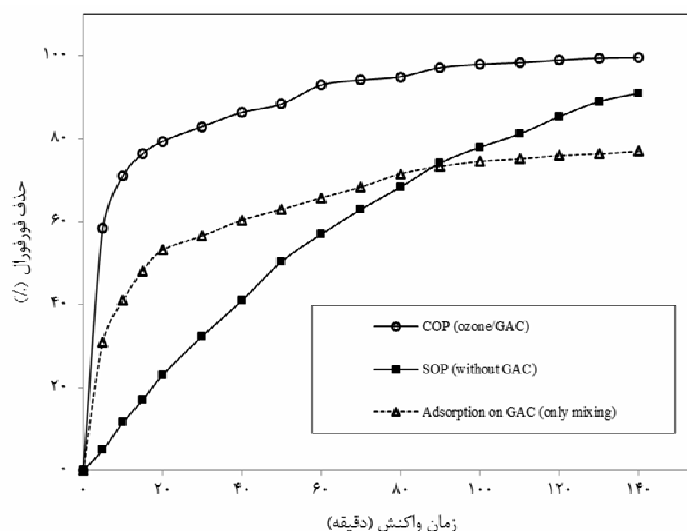
۳-۳- اثر زمان واکنش: برای تعیین زمان بهینه واکنش در هر یک از فرآیندهای استفاده شده در این مطالعه، تأثیر این پارامتر در محدوده ۰-۱۴۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در هر سه فرآیند با گذشت زمان، راندمان حذف نیز افزایش پیدا کرده است؛ ولی مقدار بیشینه آن برای فرآیندهای مختلف، متفاوت است. به‌عنوان مثال پس از گذشت ۱۴۰ دقیقه، راندمان حذف برای فرآیندهای COP، SOP و SAP به ترتیب برابر ۹۱، ۹۹/۶ و ۷۷ درصد حاصل شد. نکته دیگر این که COP در مدت زمان کوتاه‌تری در مقایسه با دو فرآیند دیگر به راندمان‌های حذف بهینه فورفورال رسید. به‌عنوان مثال، در مدت زمان ۲۰ دقیقه، راندمان تجزیه COP برابر ۷۹/۴ درصد بود ولی در مدت زمان مشابه، این راندمان برای فرآیندهای SOP و SAP به ترتیب برابر ۲۳ درصد و ۵۳/۲ درصد اندازه‌گیری شد. در این‌جا نیز



نمودار ۲: تأثیر دوز کربن فعال بر راندمان حذف فورفورال
(الف) ازن‌زنی کاتالیزوری؛ (ب) جذب تنها

و نیز ازن‌زنی کاتالیزوری تحت این شرایط pH می‌شود. بالاتر بودن راندمان در pHهای قلیایی نیز ناشی از اکسیداسیون غیرمستقیم بر اثر تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد (۲۲). این رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده بر روی سطح کربن فعال باند نمی‌شوند و بنابراین می‌توانند آزادانه در داخل محلول با مولکول‌های آلاینده واکنش دهند. بنابراین همان‌گونه که ذکر شد کربن فعال به‌عنوان آغازگر واکنش‌های زنجیره‌ای ماندنی است

محدوده‌ی pH ۴ تا ۸ در فرآیندهای COP و SOP تقریباً ثابت بود. بیشتر بودن راندمان تجزیه‌ی فورفورال در شرایط اسیدی می‌تواند ناشی از اکسیداسیون مستقیم و کاتالیزوری آن توسط ازن باشد. زیرا نشان داده شده است که ازن در pHهای اسیدی توانایی اکسیداسیون مستقیم بسیار بالایی داشته (۲۹، ۲۱) و از طرف دیگر در واکنش‌های کاتالیز شده توسط کربن فعال نیز شرکت کرده است بنابراین باعث بهبود عملکرد فرآیندهای ازن‌زنی تنها



نمودار ۳: تأثیر زمان واکنش بر راندمان حذف فورفورال

میزان افزایش راندمان قابل توجه بوده، ولی از این نقطه به بعد میزان افزایش راندمان نسبتاً پایین بود. یکی از دلایلی که برای افزایش راندمان با افزایش دوز کربن فعال می‌تواند بیان شود بیشتر شدن سطوح موجود برای واکنش ازن-کربن فعال- فورفورال می‌باشد. زیرا جایگاه‌های فعال برای مواجهه نیز افزایش خواهد یافت (۲۱). دلیل احتمالی دیگر می‌تواند ناشی از افزایش سرعت تجزیه ازن به گونه‌های رادیکال هیدروکسیل باشد؛ که بر اثر افزایش دوز کربن فعال حاصل شده است. در مطالعه مشابهی که از ازن‌زنی کاتالیزوری استفاده شده بود نیز افزایش ضریب سرعت تجزیه‌ی ازن (K_{O_3}) بر اثر افزایش دوز GAC مشاهده شد. به طوری که در دوزهای پائین کربن فعال، نمودار ضریب تجزیه در برابر جریان خطی بوده ولی در ادامه افزایش دوزهای GAC حالت نمایی پیدا می‌کرد. در این شرایط با افزایش دوز کاتالیزور تعداد سایت‌های فعال در واکنش با ازن افزایش یافته و سرعت تجزیه ازن هم در شرایط هم‌وزن و هتروژن افزایش می‌یابد (۲۸). در این مطالعه نیز با افزایش دوز کربن فعال، راندمان‌های بالای حذف مشاهده شد. لذا دوزهای کربن فعال یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های برای هدف حذف فورفورال از طریق فرایندهای ازن‌زنی کاتالیزوری می‌باشد. با توجه به این‌که دوز بهینه کاتالیزور در فرآیند ازن‌زنی

که باعث استحالتهای مولکول‌های O_3 به $\bullet OH$ در فاز محلول و مائی می‌شود.

بیشتر بودن میزان حذف تحت همه‌شرایط pH در COP نشان‌دهنده این است که GAC پتانسیل بسیار بالایی در تشدید سرعت تجزیه‌ی ازن دارد. ضمن این‌که به لحاظ رویکرد اقتصادی در کاهش هزینه‌های تصفیه‌ای برای تغییرات pH، لزوم خنثی‌سازی آن برای تصفیه متعاقب با فرآیندهای بیولوژیکی یا دفع به محیط زیست و نیز عدم اختلاف چشم‌گیر راندمان‌های حاصل شده در شرایط اسیدی و بازی قوی با شرایط pH خنثی و طبیعی فاضلاب؛ لذا برای انجام آزمایش‌های بعدی از pH طبیعی فاضلاب استفاده شد و هیچ تغییری در آن داده نشد.

۴-۲- اثر دوز کربن فعال بر فرآیندهای ازن‌زنی

کاتالیزوری و جذب تنها: حداقل دوز مورد نیاز از یک کاتالیزور به عنوان آغازگر یا پیش‌برنده واکنش تجزیه‌ازن محلول به رادیکال‌های فعال یکی از مهم‌ترین پارامترها در طراحی یک فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری است (۳۰). با افزایش دوزهای کربن فعال، کارایی فرآیندهای ازن‌زنی کاتالیزوری و جذب تنها در حذف فورفورال نیز افزایش پیدا می‌کند. برای این منظور از غلظت‌های ۱ تا ۱۰ گرم بر لیتر GAC در هر دو فرایند استفاده شد. نکته مهم در این بخش از مطالعه این بود که تا دوز ۶ گرم بر لیتر از GAC

تولید OH^\bullet در محیط باشد در حضور رادیکال‌خوارها، راندمان فرایند کاهش پیدا خواهد کرد. برای این منظور از ترکیبات ترت- بوتانول، متانول، سولفات، کربنات و فسفات استفاده شد. لذا مشاهده شد که راندمان فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری در حضور ترکیبات ذکر شده به- خصوص ترت- بوتانول و سولفات به مقدار قابل توجهی کاهش پیدا می‌کند. به‌عنوان مثال، راندمان حذف فورفورال در حضور ترت- بوتانول برای زمان واکنش ۲۰ دقیقه، از ۸۸ درصد به ۵۷ درصد کاهش پیدا کرد. از آنجایی که ترت- بوتانول یکی از رایج‌ترین رادیکال‌خوارها بوده و تمایل خیلی کمی برای واکنش با ازن دارد (۲۴،۳۴)، بنابراین نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که گونه‌های رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) انواع غالب اکسیدکننده‌های موجود در COP می‌باشد. بنابراین اکسیداسیون رادیکالی غیرمستقیم مهم‌ترین مکانیسم تجزیه فورفورال در داخل فاضلاب در حضور اکسیدکننده ازن در pH مورد نظر (۸) می‌باشد. به‌علاوه، درصد حذف COD در حضور یون‌های سولفات نیز کاهش پیدا کرد. برای نمونه، در زمان واکنش ۲۰ دقیقه راندمان حذف فورفورال از ۸۸ درصد به ۶۱ درصد کاهش پیدا کرد. با توجه به این که آنیون‌های سولفات میل ترکیبی زیادی با گروه‌های عاملی موجود بر سطح کاتالیست دارند (۵،۳۵). بنابراین، این یافته‌های تأیید می‌نمایند که واکنش‌های تجزیه‌ی فورفورال در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری بیشتر در سطح کاتالیست اتفاق می‌افتد، تا این که در داخل محلول انجام بگیرد.

نتایج حاصل از مطالعه پارامترهای مختلف تأثیرگذار بر فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری نشان داد، که با بهینه‌سازی شرایط، کربن فعال نقش کاتالیستی بسیار مطلوبی از خود نشان داده است و خاصیت سینرژستی در حذف فورفورال از فاضلاب در مقایسه با ازن‌زنی تنها و جذب تنها دارد؛ که ثابت می‌کند مکانیسم اصلی فرآیند، وجود واکنش‌های کاتالیتیکی است. به‌طور خلاصه نتایج حاصل نشان می‌دهد که فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری به-

کاتالیزوری بستگی به نوع کاتالیزور، ترکیب هدف و شرایط واکنش دارد و استفاده از حداقل دوز کاتالیزور که راندمان حذف قابل مورد نظر و بهینه را داشته باشد. در این مطالعه از دوز g/L کربن فعال برای انجام فازهای باقیمانده تحقیق استفاده شد.

۴-۳- اثر زمان تماس بر فرایندهای ازن‌زنی

تنها، ازن‌زنی کاتالیزوری و جذب تنها: همان‌گونه که در نمودار شماره ۳ نشان داده شد در هر سه فرآیند این مطالعه، با افزایش زمان واکنش، راندمان‌های حذف نیز افزایش پیدا می‌کند. نکته دیگر این که میزان تجزیه در فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری در مقایسه با دو فرآیند دیگر با سرعت بیشتری انجام گرفته است. هم‌چنین راندمان‌های بسیار بیشتری نیز در مقایسه با آن‌ها دارد. نکته مهم‌تر این- که راندمان حذف برای COP در زمان‌های کوتاه خیلی بیشتر بوده است. به‌عنوان مثال برای ۲۰ دقیقه زمان تماس، راندمان COP (۷۹/۴ درصد) بیشتر از مجموع راندمان‌های به‌دست آمده در دو فرآیند دیگر (۷۶/۲ درصد) بود. این یافته نشان‌دهنده آن است که در فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری خاصیت سینرژستی وجود دارد. در مطالعات دیگر نیز این خاصیت سینرژستی کربن فعال به‌خصوص در زمان‌های تماس کوتاه‌تر مشاهده شده است (۳۳-۳۱). در این تحقیق نیز پس از گذشت حدود ۲۰ دقیقه از فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری، هر چند هم‌چنان روند افزایشی در راندمان حذف فورفورال وجود داشت ولی دیگر خاصیت سینرژستی مشاهده نشد. لذا زمان تماس ۲۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه برای انجام آزمایشات باقی‌مانده انتخاب شد.

۴-۴- بررسی مکانیسم واکنش و مطالعات

واجب: برای فهم این که چه مکانیسم‌های واکنشی در فرآیندهای COP و SAP اتفاق می‌افتد، این فاز از مطالعه طراحی شد. برای رسیدن به این هدف از برخی رادیکال‌خوارهای معمولی که ممکن است به‌صورت طبیعی در داخل آب یا فاضلاب وجود داشته باشد، استفاده شد. در صورتی که مکانیسم واکنش بر اساس

فورفورال از فاضلاب با استفاده از فرآیند ترکیبی ازن‌زنی کاتالیزوری و راکتور بیولوژیکی سیکلی“ در مقطع دکتری می‌باشد که با حمایت دانشگاه تربیت مدرس و حمایت مالی شرکت نفت و گاز پارس انجام شده است.

عنوان یک فناوری مؤثری می‌تواند برای تجزیه و معدنی‌سازی پساب‌های حاوی غلظت‌های بالای فورفورال مورد استفاده قرار بگیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان‌نامه با عنوان ” حذف

References

- Hoydonckx HE, Van Rhijn WM, Van Rhijn W, De Vos DE, Jacobs PA. Furfural and Derivatives: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2007.
- Singh S, Srivastava VC, Mall ID. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009;332(1):50-6.
- Borghei SM, Hosseini SN. Comparison of furfural degradation by different photooxidation methods. *Chemical Engineering Journal*. 2008;139(3):482-8.
- Richard A P. Furfural. In: Editor-in-Chief: Philip W, editor. *Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)*. New York: Elsevier; 2005: 394-7.
- Presto AA, Granite EJ, Karash A. Further Investigation of the Impact of Sulfur Oxides on Mercury Capture by Activated Carbon†. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007;46(24):8273-6.
- Sahu AK, Mall ID, Srivastava VC. Studies on the Adsorption of Furfural from Aqueous Solution onto Low-Cost Bagasse Fly Ash. *Chemical Engineering Communications*. 2007;195(3):316-35.
- Wirtz RA, Dague RR. Anaerobic treatment of a furfural-production wastewater. *Waste Management*. 1993;13(4):309-15.
- Philip W, Bruce A, Ann de P, Shayne G. *Encyclopedia of Toxicology continues its comprehensive survey of toxicology*. Second ed: Academic Press; 2005.
- Faramarzpour M, Vossoughi M, Borghei M. Photocatalytic degradation of furfural by titania nanoparticles in a floating-bed photoreactor. *Chemical Engineering Journal*. 2009;146(1):79-85.
- Furfural safety data sheet, According to EC Directive 1907/2006/EC of the commission of the European communities. 2009.
- OSHA. Occupational Safety and Health Guideline for Furfural. Washington, DC: U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration; 1994; Available from: <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/furfural/recognition.html#table>.
- Commission E. Risk Assessment Report on 2-furaldehyde (furfural) Environmental Part. 2008.
- Sahu AK, Srivastava VC, Mall ID, Lataye DH. Adsorption of Furfural from Aqueous Solution onto Activated Carbon: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study. *Separation Science and Technology*. 2008;43(5):1239-59.
- Zhang Y, Han B, Ezeji TC. Biotransformation of furfural and 5-hydroxymethyl furfural (HMF) by *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 during butanol fermentation. *New Biotechnology*. 2012;29(3):345-51.
- Hristozova T, Angelov A, Tzvetkova B, Paskaleva D, Gotcheva V, Gargova S, et al. Effect of furfural on carbon metabolism key enzymes of lactose-assimilating yeasts. *Enzyme and Microbial Technology*. 2006;39(5):1108-12.
- Mebrek OR, Derriche Z. Removal of Furfural from Aqueous Solutions by Adsorption Using Organobentonite: Isotherm and Kinetic Studies. *Adsorption Science & Technology*. 2010;28(6):533-45.
- Arts JHE, Muijser H, Appel MJ, Frieke Kuper C, Bessems JGM, Woutersen RA. Subacute (28-day) toxicity of furfural in Fischer 344 rats: a comparison of the oral and inhalation route. *Food and Chemical Toxicology*. 2004;42(9):1389-99.
- Anbia M, Mohammadi N. A nanoporous adsorbent for removal of furfural from aqueous solutions. *Desalination*. 2009;249(1):150-3.

19. Comninellis C, Kapalka A, Malato S, Parsons SA, Poulis I, Mantzavinos D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2008;83(6):769-76.
20. Kasprzyk-Hordern B, Ziólek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003;46(4):639-69.
21. 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. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171(1-3):175-81.
22. Lei L, Gu L, Zhang X, Su Y. Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon. *Applied Catalysis A: General*. 2007;327(2):287-94.
23. Liotta LF, Gruttadauria M, Di Carlo G, Perrini G, Librando V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(2-3):588-606.
24. Moussavi G, khavanin A, Alizadeh R. The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;97(1-2):160-7.
25. Álvarez PM, Pocostales JP, Beltrán FJ. Granular activated carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;185(2-3):776-83.
26. Hammad Khan M, Jung JY. Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. *Chemosphere*. 2008;72(4):690-6.
27. Eaton AD, Franson MAH. Standard methods for the examination of water & wastewater: Amer Public Health Assn; 2005.
28. Álvarez PM, García-Araya JF, Beltrán FJ, Giráldez I, Jaramillo J, Gómez-Serrano V. The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach. *Carbon*. 2006;44(14):3102-12.
29. Erickson Ronald E, Mercer Gary D. Mechanism of Ozonation Reactions. *Ozone Reactions with Organic Compounds: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*; 1972. p. 114-24.
30. Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Von Gunten U. Metal-doped carbon aerogels as catalysts during ozonation processes in aqueous solutions. *Water Research*. 2006;40(18):3375-84.
31. Jung H, Choi H. Catalytic decomposition of ozone and para-Chlorobenzoic acid (pCBA) in the presence of nanosized ZnO. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006;66(3-4):288-94.
32. Faria PCC, Órfão JJM, Pereira MFR. Catalytic ozonation of sulfonated aromatic compounds in the presence of activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;83(1-2):150-9.
33. Sánchez-Polo M, von Gunten U, Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: Influence of operational parameters. *Water Research*. 2005;39(14):3189-98.
34. López-López A, Pic JS, Benbelkacem H, Debellefontaine H. Influence of t-butanol and of pH on hydrodynamic and mass transfer parameters in an ozonation process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2007;46(7):649-55.
35. Yang RT, Steinberg M. Function of sulfur dioxide in the kinetic mechanism of oxidation of carbon. *Carbon*. 1975;13(5):411-6.

The investigation of single ozonation process, catalytic ozonation process and single adsorption on activated carbon efficiencies for removal of furfural from aqueous solution

Leili M.,

Ph.D Student of Environmental Health, Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Moussavi G., PhD

Associate Professor, Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Nadafi K., PhD

Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Ghaffari M., BSc

Research and Technology member, Pars Oil and Gas Company, Tehran, Iran.

Received:08/05/2012, Revised:197/2012, Accepted:01/09/2012

Corresponding author:

Seyed Reza Mousavi
Tehran, Tarbiat Modares
University, Faculty of Medicine,
Department of Environmental
Health Engineering
E-mail: moussavi@modares.ac.ir

Abstract

Background: Furfural is a toxic chemical, so, to avoid its effects on humans and the environment, furfural-containing wastewater must be treated with an appropriate method prior to dispose in the environment. In this study, advanced oxidation methods based on ozone was used to removal of various concentrations of furfural in laboratory scale.

Material and Methods: This study is an applied research and the required samples was taken in desired times. The effects of single ozonation process (SOP), catalytic ozonation process (COP), and single adsorption on activated carbon (SAP) on furfural removal efficiency in different conditions were studied.

Results: In this study, the influence of some important parameters such as pH, activated carbon dosage and reaction time on the efficiency of SOP, SAP and COP was studied. In the case of pH, the results showed that the efficiency of all three processes in very acidic and very alkaline conditions were higher than the other pH. By increasing activated carbon dosages, the removal efficiency was also increased. Finally, the removal efficiency for the processes studied, increased by increasing reaction time.

Conclusion: The higher removal efficiency of furfural in acidic conditions can be due to direct and catalytic oxidation of furfural by ozone. Higher efficiency in the alkaline pH may be due to indirect oxidation because of hydroxyl radicals generation. About the effect of reaction time, the removal efficiency of COP indicates that there was a synergistic effect in catalytic ozonation processes. The increase of reaction surfaces available for ozone-activated carbon-furfural reactions could be the reason of increased efficiency with increasing dosages of activated carbon.

Key words: *Furfural; Aqueous solution; Advanced oxidation; Activated carbon; Catalytic Ozonation.*