Research Paper

Investigating Treatment of Malathion Wastewater in Catalytic Ozonation Process by Activated Carbon With Ammonium Chloride for Catalyst

Gholamreza Moussavi[1], *Ahamd Allahabadi[2], Milad Ghanbary[3], Morteza Dab[3], Fahimeh Mircholi[4]

1. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
2. Assistant Professor, Department of Environmental Health, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.
3 .BSc. and the Member of the student Research Committee, Department of Environmental Health, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.
4. Phd. Candidate, Department of Watershed, Faculty of Natural Resources and Marine Science, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Citation: Moussavi Gh, Allahabadi A, Ghanbary M, Dab M, Mircholi F. [Investigating Treatment of Malathion Wastewater in Catalytic Ozonation Process by Activated Carbon With Ammonium Chloride for Catalyst (Persian)]. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences. 2016; 23(4):652-661.

doi:

Received: 5 May 2016

Accepted: 23 Jul. 2016

Keywords:
Malathion, Catalytic ozonation, Activated carbon

ABSTRACT

Backgrounds Malathion is a pesticide with the highest consumption in phosphoric pesticides. This pesticide has acute and chronic effects. Therefore, for the protection of the water and human health against the harmful effects of these compounds, they must be removed by appropriate treatment of wastewater and water resources. Among the treatment methods, the ozonation process has drawn more attention; one of the best options of ozonation process is the catalytic ozonation process (COP)with activated carbon.

Methods & Materials In this study, at first the synthetic wastewater was prepared at the mentioned concentration with pure malathion. Then, removal malathion experiments in a cylindrical pilot with a total volume of 200 mL were performed by single ozonation and catalytic ozonation process with use of NH_4Cl-induced activated carbon (NAC) obtained from of agricultural waste. Study variables included pH, contact time, the concentration of ozone, and the concentration of catalyst. In all conditions, the sole catalytic ozonation adsorption and catalystic synergistic effects were evaluated.

Results The results showed that the removal efficiency of ozone in alkaline pH is higher. Also, in 200 mL samples containing 50 mg/L malathion and 0.1 g/L concentration of catalyst in carbon NAC, in the COP test for 50 minutes, the malathion removal performance was 62.9% in ozonation; 100% in catalytic ozonation, 22% in adsorbtion only, and 15.1% in the synergism effect. It showed the high removal efficiency of COP/NAC.

Conclusion The results of this study showed that carbon NAC as a good catalyst can oxidation power of ozone to increase.

Corresponding Author:
Ahamd Alahabadi, PhD
Address: Department of Environmental Health, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.
Tel: +98 (915) 1713424
E-mail: ahmad_health@yahoo.com

بررسی تصفیه‌پذیری فاضلاب حاوی مالاتیون به روش ازن‌زنی کاتالیستی با کاتالیست کربن فعال‌شده با کلرید آمونیوم

غلامرضا موسوی[۱]، *احمد اله‌آبادی[۲]، میلاد قنبری[۳]، مرتضی داب[۳]، فهیمه میرچولی[۴]

۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.
۲- استادیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی‌درمانی سبزوار، سبزوار، ایران.
۳- دانشجوی کارشناسی و عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی‌درمانی سبزوار، سبزوار، ایران.
۴- دانشجوی دکترا، گروه آبخیزداری، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۶ اردیبهشت ۱۳۹۵
تاریخ پذیرش: ۰۲ مرداد ۱۳۹۵

چکیده

اهداف مالاتیون یکی از سمومی است که بیشترین مصرف را بین سموم فسفره دارد. این سم اثرات حاد و مزمنی دارد، لذا به دلیل حفظ بهداشت آب و حفاظت انسان در برابر عوارض بهداشتی ناشی از این ترکیبات باید به روش مناسب از فاضلاب‌ها و منابع آب حذف شود. بین روش‌های تصفیه، روش مبتنی بر ازن توجه بیشتری را به خود معطوف کرده است. بین روش‌های ازن، ازن زنی کاتالیستی با کربن فعال یکی از بهترین گزینه‌هاست.

مواد و روش‌ها در این پژوهش ابتدا فاضلاب مصنوعی از مالاتیون خالص در غلظت مدنظر تهیه شد. سپس آزمایش‌های حذف مالاتیون در یک پایلوت استوانه‌ای به حجم ۲۰۰ سی‌سی به روش ازن زنی تنها و ازن زنی کاتالیستی با استفاده از کربن فعال‌شده با کلرید آمونیوم (NAC) با پایه چوب حاصل از ضایعات باغی انجام گرفت. متغیرهای آزمایش شامل pH، زمان تماس، غلظت ازن و غلظت کاتالیست بود. در تمام شرایط ازن زنی کاتالیستی جذب تنها و اثر هم افزایی کاتالیست مشخص شد.

یافته‌ها نتایج نشان داد عملکرد حذف مالاتیون توسط ازن در pH قلیایی بیشتر است. همچنین در حجم ۲۰۰ سی‌سی نمونه حاوی ۵۰ میلی‌گرم در لیتر مالاتیون و در غلظت کاتالیست ۰/۱ گرم در لیتر کربن NAC در آزمایش ازن زنی کاتالیستی در زمان ۵۰ دقیقه عملکرد حذف مالاتیون در ازن زنی ۶۲/۹درصد و در روش ازن زنی کاتالیستی ۱۰۰درصد و در جذب تنها ۲۲درصد و اثر هم‌افزایی ۱۵/۱درصد بود که نشان‌دهنده عملکرد بالای حذف در روش COP/NAC است.

نتیجه‌گیری کربن NAC به عنوان کاتالیست مناسب می‌تواند قدرت اکسیداسیون ازن را افزایش دهد.

کلیدواژه‌ها:
مالاتیون، ازن زنی کاتالیستی، کربن فعال

مقدمه

طی پنجاه سال گذشته سموم شیمیایی جزء ضروری دنیای کشاورزی بوده‌اند. به دلیل بی‌توجهی کشاورزان در مصرف سموم و ریزش‌های جوی و آبیاری مصنوعی، سموم کشاورزی وارد رودخانه‌ها و آب‌های زیر زمینی می‌شوند [۱]. خطرات ناشی از تماس کوتاه‌مدت و درازمدت سموم شامل سرطان‌زایی، بیماری‌های سیستم عصبی، غدد درون‌ریز، سیستم تنفسی، سیستم ایمنی، موتاسیون و غیره است [۲-۴] که توجه متخصصان زیست‌محیطی را به خود جلب کرده است. امروزه آلودگی محیط زیست مسئله‌ای جهانی است. سموم دفع آفات نباتی یکی از اصلی‌ترین آلاینده‌های محیط زیست و ازجمله آب و خاک به حساب می‌آید [۵].

بر اساس گزارش داووس (۲۰۰۵) درباره طبقه‌بندی کشورها در فرایند توسعه پایدار، ایران بین ۱۴۶ کشور بررسی‌شده در رتبه ۱۳۲ قرار گرفته که عامل اصلی این رتبه مصرف بی‌رویه کودها و سموم کشاورزی است. مصرف سموم در ایران به‌طور متوسط ۱۲میلیون کیلوگرم در سال است. به‌طور متوسط در دنیا برای هر هکتار ۰/۸ کیلوگرم سم مصرف می‌شود که در ایران این میزان حدود ۷ کیلوگرم است [۶].

یکی از سمومی که در کشاورزی بیشتر مصرف می‌شود سموم فسفره است. این سموم اثرات حادّی دارد، ولی در غلظت‌های کم اثرات مزمنی مانند اختلال در تکلم، ضعف حافظه و بی‌خوابی را

* نویسنده مسئول:
دکتر احمد اله‌آبادی
نشانی: سبزوار، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی‌درمانی سبزوار، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط.
تلفن: ۱۷۱۳۴۲۴ (۹۱۵) ۹۸+
پست الکترونیکی: ahmad_health@yahoo.com

به همراه دارد [۷]. ازجمله سموم ارگانوفسفره مالاتیون است که از رایج‌ترین سموم دفع آفات در ایران و جهان به شمار می‌آید. نیمه عمر مالاتیون در آب ۸۰ روز است و اثرات حاد و مزمن مواجهه با آن برای انسان به اثبات رسیده است [۸].

این ترکیب و دیگر سموم فسفره در اثر خاک‌شویی وارد منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود و سبب افزایش این سم در آب‌های طبیعی می‌گردد، لذا به دلیل حفظ بهداشت آب و حفاظت انسان در برابر عوارض بهداشتی ناشی از این ترکیبات باید به روش مؤثر و مناسب این ترکیبات از فاضلاب‌ها و منابع آب حذف شوند. به منظور حذف این سموم یافتن روش مناسب تصفیه با عملکرد بالا و قابل اجرا ضروری است. مطالعات اخیر نشان داده‌اند روش‌های بیولوژیکی متداول برای حذف سموم کارایی کمتری دارند، به گونه‌ای که این میزان حذف حدود ۱۰ تا ۲۰درصد است [۹، ۱۰].

این ترکیبات نوپدید در آب نیاز به حذف کامل دارند و باید از روش‌های نوین تصفیه برای حذف آن‌ها استفاده شود [۱۱]. این روش‌ها شامل روش‌های جذب، اکسیداسیون شیمیایی، تجزیه زیستی، ممبران فیلتر و اسمز معکوس است [۱۲، ۱۳، ۱۴]. یکی از مؤثرترین روش‌های نوین برای حذف آلاینده‌های نوپدید در آب، استفاده از فرایندهای جذب و اکسیداسیون پیشرفته است. روش‌های جذب ساده و کاربردی هستند و محصولات فرعی سمی ندارند و کم‌هزینه هستند [۱۲].

بین جاذب‌های سطحی، کربن فعال به دلیل خلل و فرج بالای سطح مخصوص و ظرفیت جذب بسیار بالا بیشترین استفاده را برای حذف آلاینده‌های مواد آلی از آب‌های آلوده و فاضلاب‌ها دارد [۱۲]. اکسیداسیون پیشرفته شامل ترکیب دو یا چند روش VU، H_2O_2، O_3، فتوکاتالیست و معرف‌های فنتون است. از مزایای این روش‌ها در صورت انتخاب شرایط کاری بهینه تخریب کامل آلاینده‌های آلی به جای انتقال آن‌ها به فاز دیگر است [۱۳].

بین این روش‌ها، اخیراً فرایند مبتنی بر ازن برای حذف ترکیبات نوپدید توجه بیشتری را به خود معطوف کرده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد فرایند ازن‌زنی حدود ۳۰درصد از کل فرایندهای اکسیداسیون استفاده‌شده برای آلاینده‌های نوپدید را به خود اختصاص داده است [۱۲]. ازن اکسیدکننده‌ای قوی است که تحت شرایط خاص در آب رادیکال‌های هیدروکسیل (OH°) تولید می‌کند که این اکسیدان‌ها نسبت به ازن قابلیت اکسیداسیون بالاتری دارند [۱۲]. از دیگر مزایای ازن می‌توان به حذف طعم و بوی آب، کارآیی بالا در حذف مواد آلی در زمان کم، گندزدایی آب و تولید محصولات جانبی غیرسمی اشاره کرد [۱۵].

استفاده از ازن به تنهایی برای اکسیداسیون آلاینده‌های نوپدید در آب معایبی نیز دارد. این سیستم نیاز به انتقال مولکول‌های ازن از فاز گازی به فاز مایع دارد که به علت عملکرد پایین انحلال اتلاف زیاد دارد [۱۶]. میزان مصرف ازن به ازای واحد حجم آب نسبتاً زیاد است و این سبب افزایش قیمت استفاده از این روش می‌شود [۱۷]. ازن تحت تأثیر دیگر مواد آلی است و این سبب افزایش مصرف آن می‌شود [۱۷]. ازن شدیداً تحت تأثیر pH و درجه حرارت است و در pHهای بالا اثر مطلوب‌تری دارد [۱۸]. عملکرد حذف آن به تنهایی برای حذف سموم پایین است [۱۳].

به علت این معایب کاربرد ازن‌زنی تنها[1] برای حذف ترکیبات آلی با مشکل مواجه است. به عبارت دیگر برای استفاده از مزایای منحصربه‌فرد ازن و نیز برطرف‌کردن مشکلات مذکور، از کاتالیزور به همراه ازن‌زنی استفاده می‌شود. یکی از فرایندهای جدید اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر ازن، فرایند ازن‌زنی کاتالیستی[2] است. در این فرایند با استفاده از یک ماده جامد به عنوان کاتالیزور، سرعت تجزیه ازن در محیط آبی افزایش و درنتیجه سرعت تولید رادیکال‌های اکسیدکننده قوی به‌ویژه رادیکال هیدروکسیل تشدید می‌یابد [۱۹].

تاکنون مواد مختلفی به عنوان کاتالیزور در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی مطالعه شده‌اند. در این بین از کربن فعال به دلیل تخلخل و سطح ویژه و ظرفیت جذب بالا به عنوان پرکاربردترین و متداول‌ترین جاذب و کاتالیست برای حذف مواد آلی استفاده می‌شود [۱۲]. مطالعات نشان می‌دهد عملکرد فرایند ازن‌زنی کاتالیستی از خواص کاتالیست و نوع ترکیب آلاینده متأثر است [۲۰]. استفاده از کربن فعال در یک فرایند هم‌افزایی ازن و کربن فعال روش مؤثری برای افزایش کارایی سیستم اکسیداسیون پیشرفته است، زیرا کربن فعال به عنوان تقویت‌کننده‌ای برای تبدیل ازن به OH رادیکالی عمل می‌کند [۱۲، ۲۱].

مهم‌ترین مشکل کربن فعال هزینه بالای تولید و احیای آن است که سبب شده است استفاده از آن به عنوان جاذب مقرون‌به‌صرفه نباشد [۲۱]. برای تهیه کربن فعال با قابلیت جذب بالاتر و مشخصات سطحی مناسب‌تر و تشدید واکنش با ازن مطالعات بیشتری نیاز است تا علاوه بر افزایش عملکرد فرایند ازن‌زنی کاتالیستی، هزینه‌های طرح نیز کاهش یابد.

برای رفع این مشکل مطالعات مشابهی انجام شده است. موسوی و همکاران در پژوهشی پتانسیل کربن فعال‌شده با کلرید آمونیوم را به عنوان کاتالیست در تجزیه و معدنی‌سازی آنتی‌بیوتیک‌ها در فرایند ازن‌زنی بررسی کردند [۲۲]. احمد الهابادی و همکاران در پژوهشی به بررسی تصفیه‌پذیری فاضلاب گیت‌های گندزدایی گمرگ با فرایند ازن زنی کاتالیستی با استفاده از کربن فعال تولیدشده به عنوان کاتالیزور پرداختند و دریافتند تولید رادیکال‌ها

1. SOP
2. COP

توسط کربن افزایش یافته است [۲۳].

هدف مطالعه حاضر بررسی ارزیابی و مقایسه قابلیت جذب و کاتالیزوری کربن فعال‌شده با کلرید آمونیوم برای حذف سم مالاتیون به عنوان یکی از سموم فسفره است تا علاوه بر تأیید مطالعات قبلی، اثر روش ازن‌زنی کاتالیستی با کربن NAC در حذف سموم نیز مشخص شود. در این مطالعه اثر متغیرهای مهم عملکردی ازجمله pH، دُز ازن، دُز کربن فعال، زمان واکنش، غلظت سم در تجزیه مالاتیون در فرایند جذب، ازن‌زنی و ازن‌زنی کاتالیستی به صورت جداگانه بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش مالاتیون با درجه آزمایشگاهی از شرکت سیگما خریداری شد. مهم‌ترین خواص آن در جدول شماره ۱ آمده است. سپس مالاتیون در غلظت‌های مورد نیاز در آب‌مقطر خالص حل شد. مواد شیمیایی دیگر نیز با درجه آزمایشگاهی بودند. کربن فعال‌شده با کلرید آمونیوم از ضایعات چوب انار و با استفاده از فعال‌سازی شیمیایی با NH_4CL تهیه شد. روش تهیه و خواص آن در مطالعات قبلی بیان شده است[۲۱].

طرح سیستم آزمایشگاهی

آزمایش‌های ازن‌زنی در یک پایلوت شیشه‌ای انجام شد. پایلوت شیشه‌ای با ارتفاع ۲۱ سانتی‌متر، قطر ۳/۵سانتی‌متر و حجم ۲۰۰ سانتی‌متر مکعب با جریان رو به بالا با یک سینترگلاس برای پخش حباب‌های ازن ساخته شد. برای هر مرحله ۲۰۰ سی‌سی از نمونه در پایلوت ریخته شد. ازن با دستگاه ازن‌ساز مدل آردا فرانسه تولید و با پمپ به پایلوت تزریق شد. آزمایش‌ها در دو مرحله ازن‌زنی تنها و ازن‌زنی کاتالیستی طبق جدول شماره ۲ انجام شد.

در روش ازن‌زنی تنها، ازن‌زنی به فاضلاب سنتتیک در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در pHهای متفاوت و غلظت ازن متفاوت و زمان‌های مختلف انجام گرفت. در روش ازن‌زنی کاتالیستی کربن فعال در هاون ساییده و به صورت PAC مطابق جدول شماره ۲ توزین و به هر یک از نمونه‌ها اضافه شد. پس از ازن‌زنی نمونه‌های حاوی کربن فعال با کاغذ صافی استات سلولز ۰/۴۵ میکرون صاف شد و مالاتیون باقی‌مانده با دستگاه HPLC مدل KNAU-ER (۵×۴/۵×۲۵۰ با ستون C_{18}) با یک دتکتور UV اندازه‌گیری شد. متغیرهای این مرحله pH، تأثیر کربن فعال، زمان ازن‌زنی، غلظت ازن و غلظت کاتالیست بود. مقدار حذف آلاینده از فاضلاب با استفاده از ازن‌زنی کاتالیستی و ازن‌زنی تنها با درصد حذف مالاتیون به کمک معادله ۱ محاسبه شد.

معادله ۱.

$$\text{درصد حذف سم} = \frac{\text{غلظت اولیه سم} - \text{غلظت ثانویه سم}}{\text{غلظت اولیه سم}}$$

یافته‌ها

خواص کربن

کربن NAC از ضایعات چوب انار و با فعال‌سازی حرارتی پس از آغشته‌شدن با کلرید آمونیوم تهیه می‌شود. در تحقیقات قبلی خواص آن مشخص شده است [۲۱]. این کربن سطح مخصوص ۱۰۲۸، روزنه‌های مزوپور با حجم ۰/۶۳۳ دارد. متوسط قطر روزنه‌ها ۲/۴۶ و pH_{zpc} آن ۶/۶ است. اسپکترام FTIR آن باندهای جذب قوی در عدد موج‌های $1420cm^{-1}$ تا $1090cm^{-1}$ دارد که نشان‌دهنده عملکرد اکسیژن در کشش گروه‌های کربوکسیلیک و کربوکسیلات درسطح کربن فعال است. همچنین حضور گروه‌های هیدروکسیل روی سطح کربن مشهود است.

بررسی اثر pH در ازن‌زنی تنها

برای بررسی اثر pH در روش ازن‌زنی تنها طبق مرحله ۱ جدول شماره ۱ در pH ۲ تا ۱۰ و زمان ماند ۳۰ دقیقه به ۲۰۰ سی‌سی نمونه با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر سم مالاتیون در سیستم بر اساس ۱ میلی‌گرم در لیتر ازن تزریق شد. سپس

جدول ۱. خواص عمومی سم مالاتیون.

فرمول مولکولی	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$
وزن مولکولی	۳۳۰/۳۶
نقطه ذوب	۳/۲ تا ۷/۸ درجه سانتی‌گراد
نقطه جوش	۱۵۶ تا ۱۵۷ درجه سانتی‌گراد در ۱ میلی‌بار
ثبات	در محیطی خنثی و مایع پایدار است و در محیط‌های اسیدی و قلیایی تجزیه می‌شود
حلّالیت	۱۴۵ میلی‌گرم در لیتر حل می‌شود

نمونه‌ها برای تعیین مقدار مالاتیون باقی‌مانده تحلیل شدند که نتایج آن در تصویر شماره ۱ مشهود است. طبق تصویر شماره ۱ با افزایش pH میزان حذف مالاتیون افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که با افزایش pH از ۲ به ۱۰ عملکرد حذف نیز از ۴۱/۵درصد به ۵۵درصد افزایش می‌یابد. بنابراین pH معادل ۱۰ به عنوان pH بهینه انتخاب و آزمایش‌های دیگر در این pH انجام شد.

بررسی اثر زمان تماس در ازن‌زنی تنها و ازن‌زنی کاتالیستی

یکی از عوامل مؤثر در واکنش‌های شیمیایی زمان تماس است. به همین دلیل اثر زمان تماس در هر دو روش ازن‌زنی تنها و ازن‌زنی کاتالیستی در عملکرد حذف مالاتیون توسط ازن در pH بهینه حجم ۲۰۰ سی‌سی نمونه حاوی ۵۰ میلی‌گرم در لیتر مالاتیون در زمان‌های ۱۰ تا ۵۰ دقیقه بررسی شد. در آزمایش ازن‌زنی کاتالیستی غلظت کاتالیست ۰/۱ گرم در لیتر کربن NAC به صورت پودر بود. نتایج در تصویر شماره ۲ آمده است.

طبق تصویر شماره ۲ با افزایش زمان تماس در تمامی روش‌های ازن‌زنی تنها، ازن‌زنی کاتالیستی و جذب تنها میزان حذف سم افزایش می‌یابد، ولی این میزان حذف با افزایش زمان تماس از ۱۰ به ۵۰ دقیقه در ازن‌زنی تنها از ۳۱/۶درصد به ۶۲/۹درصد، در روش ازن‌زنی کاتالیستی از ۵۴/۳درصد به ۱۰۰درصد و در جذب تنها از ۱۱/۸درصد به ۲۲درصد افزایش می‌یابد. این نشان‌دهنده عملکرد حذف بالای روش COP/NAC است.

با استفاده از معادله ۲ معلوم شد که در فرایند COP/NAC، کاتالیست کربن توانسته است ۱۶/۲درصد از اثر هم‌افزایی (سینرژیست) را طبق معادله ۲ در زمان ۳۰ دقیقه ایجاد کند که به عنوان زمان تماس بهینه در روش COP/NAC انتخاب شد.

معادله ۲.

اثر هم‌افزایی = حذف در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی – (حذف در ازن‌زنی تنها + حذف در جذب تنها)

بررسی اثر غلظت کاتالیست در روش COP/NAC و جذب تنها

به منظور تعیین غلظت بهینه کربن به عنوان کاتالیست، ۲۰۰ سی‌سی از نمونه حاوی ۵۰ میلی‌گرم در لیتر از مالاتیون با غلظت‌های متغیر ۰/۰۲ تا ۰/۱۵ گرم در لیتر در pH معادل ۱۰ و زمان ۳۰ دقیقه با غلظت ازن ۱ میلی‌گرم در دقیقه ازن‌زنی شد و سپس در همین شرایط بدون ازن‌زنی آزمایش جذب تنها نیز انجام شد. نتایج آن در تصویر شماره ۳ آمده است.

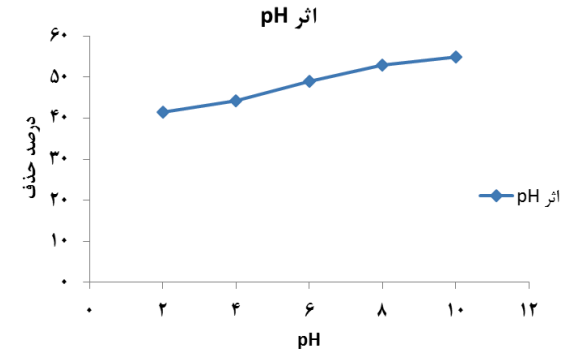
همان‌گونه که تصویر شماره ۳ نشان می‌دهد، با افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۰۲ به ۰/۱۵ عملکرد حذف در روش ازن‌زنی کاتالیستی از ۶۴درصد به ۱۰۰درصد و در روش جذب تنها از۳/۹درصد به ۲۶/۷درصد افزایش یافت. درحالی‌که در ازن‌زنی تنها در همین شرایط فقط ۵۵درصد حذف مشاهده شد. اثر هم‌افزایی نیز با توجه به معادله ۲ با افزایش غلظت کربن از ۰/۰۲ به ۰/۱ گرم در لیتر از ۳/۸درصد به ۱۶/۲درصد افزایش یافت. با توجه به مقایسه عملکرد حذف در غلظت‌های مختلف کاتالیست، غلظت ۰/۱ گرم در لیتر کربن به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد، زیرا از این غلظت به بعد با توجه به افزایش غلظت کربن درصد حذف سم و اثر هم‌افزایی افزایش زیادی ندارد و با افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۱ به ۰/۱۵ گرم در لیتر فقط ۹درصد افزایش حذف و۲/۱درصد افزایش اثر هم‌افزایی مشاهده شد.

بررسی نتایج اثر غلظت مالاتیون و زمان تماس در روش ازن‌زنی تنها

به منظور بررسی اثر غلظت مالاتیون در حذف آن با ازن، ۲۰۰ سی‌سی از نمونه در سه غلظت ۱۰ و ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر مالاتیون در زمان‌های ۱۰ تا ۵۰ دقیقه و pH معادل ۱۰ با ۱ میلی‌گرم در دقیقه ازن‌زنی شد. نتایج حاصل در تصویر شماره ۴ آمده است . همان‌گونه که در تصویر شماره ۴ مشهود است، با افزایش غلظت مالاتیون درصد حذف به شدت کاهش می‌یابد، به‌طوری‌که در زمان تماس ۱۰ دقیقه با افزایش غلظت مالاتیون

جدول ۲. مراحل و شرایط انجام آزمایش‌ها در روش ازن‌زنی تنها و ازن‌زنی کاتالیستی.

مرحله	نوع آزمایش	غلظت ازن mg/min	pH	غلظت کربن g/l	زمان min	درجه حرارت C°
۱	اثر pH در روش SOP	۱	۲–۱۰	۰	۵–۵۰	۲۰
۲	اثر زمان ازن‌زنی در روش SOP	۱	بهینه	۰	۵–۵۰	۲۰
۳	اثر غلظت ازن در روش SOP	۰/۶– ۱/۶	بهینه	۰	۲۰	۲۰
۴	اثر غلظت مالاتیون در روش SOP	۱۰–۱۰۰	بهینه	۰	۵–۵۰	۲۰
۵	اثر کربن فعال در روش COP	۱	بهینه	۰–۰/۲	۵–۵۰	۲۰
۶	اثر زمان ازن‌زنی در روش COP	۱	بهینه	۰/۱	۵–۵۰	۲۰
۷	اثر غلظت مالاتیون در روش COP	۱۰–۱۰۰	بهینه	۰/۱	۵–۵۰	۲۰

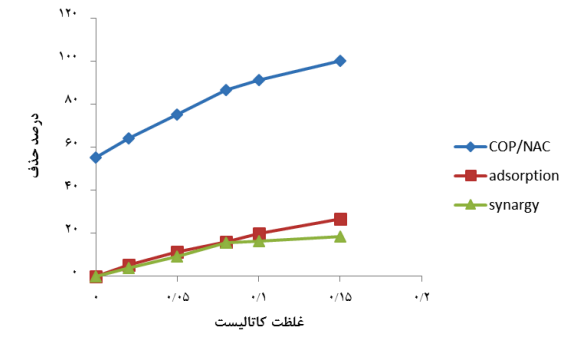


تصویر ۱. بررسی اثر pH در روش ازن زنی تنها در حذف مالاتیون از فاضلاب سنتتیک.

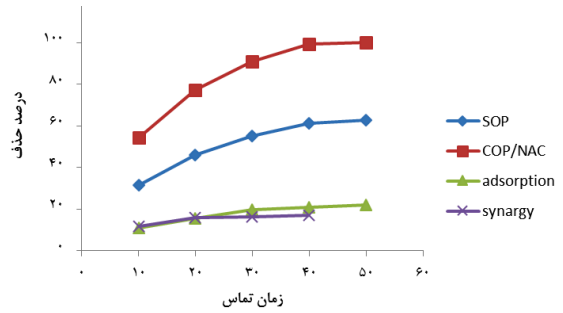
از ۱۰ به ۵۰ و۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر درصد حذف به ترتیب ۸۹ و ۳۱/۶ و ۲۱/۸درصد حاصل شد. با افزایش زمان تماس در هر سه غلظت عملکرد حذف افزایش یافت، به‌طوری‌که در زمان ۵۰ دقیقه به ترتیب در غلظت‌های ۱۰ و ۵۰ و۱۰۰ میلی‌گرم سم، ۹۵/۸، ۶۲ و۴۵درصد حذف مشاهده شد.

نتایج بررسی اثر غلظت ازن در دو روش ازن‌زنی تنها و ازن‌زنی کاتالیستی

به منظور بررسی اثر غلظت ازن در عملکرد حذف مالاتیون در غلظت‌های ۰/۸، ۱، ۱/۲، ۱/۶ و ۲ میلی‌گرم در دقیقه در pH ۱۰ و ۲۰۰ سی‌سی نمونه حاوی ۵۰ میلی‌گرم در دقیقه مالاتیون به مدت ۳۰ دقیقه ازن‌زنی شد. غلظت کاتالیست در روش ازن‌زنی کاتالیستی ۰/۱ گرم در لیتر بود. نتایج در تصویر شماره ۵ آمده است. همان‌گونه که تصویر شماره ۵ نشان می‌دهد، با افزایش غلظت ازن از ۰/۸ به ۲ میلی‌گرم در دقیقه در ازن‌زنی تنها میزان حذف مالاتیون از ۳۶/۴ به ۹۳درصد افزایش می‌یابد، ولی این افزایش حذف در روش ازن‌زنی کاتالیستی بسیار بیشتر است، به‌طوری‌که در غلظت ۰/۸ ازن ۸۲درصد و در غلظت ۱/۲ ازن ۱۰۰درصد حذف مالاتیون حاصل شد.



تصویر ۳. بررسی اثر غلظت کاتالیست در حذف سم مالاتیون از فاضلاب سنتتیک.



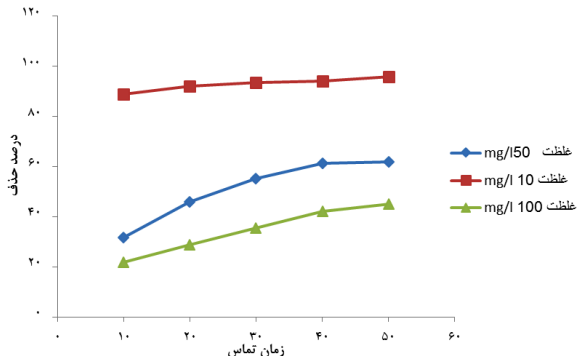
تصویر ۲. بررسی اثر زمان تماس در روش ازن زنی تنها در حذف مالاتیون از فاضلاب سنتتیک.

بحث

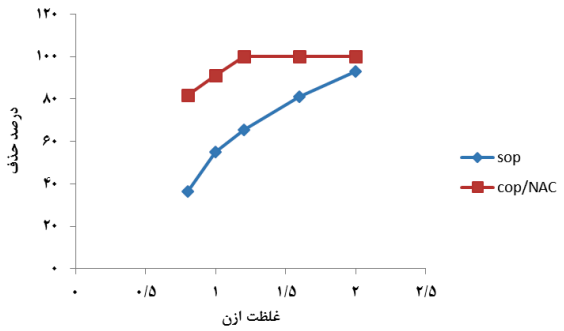
افزایش تجزیه مالاتیون با افزایش pH محلول می‌تواند این گونه توضیح داده شود که افزایش pH محلول سبب افزایش تولید یون‌های هیدروکسیل در محلول می‌شود که نتیجه آن سرعت‌بخشیدن به تجزیه ازن و تولید رادیکال‌های فعال خصوصاً HO° است [۲۴] که توانایی اکسیداسیون بیشتری نسبت به مولکول‌های ازن دارد، زیرا مولکول ازن به مولکول‌های آلاینده حمله غیرانتخابی دارد [۲۵].

مطالعات دیگر نیز افزایش حذف آلاینده‌ها را با افزایش pH در فرایندهای ازن‌زنی نشان می‌دهند. ارسلان آلاتون[3] و همکاران در مطالعه‌ای افزایش میزان حذف COD با افزایش pH از ۳ به ۱۱را گزارش کردند [۲۶]. همچنین کوایسا[4] در سال ۲۰۰۸ در چین، در زمینه ازناسیون اکسی‌تتراسایکلین نیز این نتایج را تأیید کرد، به طوری که با افزایش pH از ۳ به ۱۱ میزان حذف COD از ۲۲درصد به ۳۲درصد افزایش یافت. هر دو مطالعه ذکرشده، علت

3. Arslan-Alaton
4. Kuixiao



تصویر ۴. بررسی اثر غلظت مالاتیون و زمان تماس در حذف مالاتیون از فاضلاب سنتتیک توسط ازن.



تصویر ۵. بررسی اثر غلظت ازن در عملکرد حذف مالاتیون از فاضلاب سنتتیک در دو روش ازن زنی تنها و ازن زنی کاتالیستی.

افزایش عملکرد حذف را افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و جذب بیشتر ازن توسط محلول در pH بالا می‌دانند [۲۷].

در بررسی اثر زمان تماس با افزایش زمان، سرعت واکنش‌های شیمیایی تجزیه مالاتیون بیشتر می‌شود و عملکرد حذف افزایش می‌یابد، اما در پروسه ازن‌زنی کاتالیستی کربن سبب تجزیه بهتر مولکول ازن و تبدیل آن به رادیکال‌های فعال می‌شود. این رادیکال‌ها سبب تجزیه و معدنی‌سازی بیشتر آلاینده‌های آلی در مقایسه با ازن‌زنی تنها می‌شوند، به علاوه کربن فعال یک جاذب عالی است و سهم جذب در این فرایند قابل توجه است [۲]. این عمل سبب می‌شود تا زمان ماند کاهش یابد که درنتیجه حجم راکتور و مصرف ازن نیز کاهش می‌یابد. لذا قیمت تصفیه با این روش کاهش خواهد یافت [۲۸].

افزایش تجزیه مالاتیون در فرایندهای ازن‌زنی کاتالیستی انتخاب‌شده در شرایط یکسان با افزایش غلظت کاتالیست NAC می‌تواند به افزایش محل‌های در دسترس فعال در مقادیر بیشتر کاتالیست مربوط باشد و فعل‌وانفعال ازن با کاتالیست بیشتر و مقدار بیشتری HO° تولید شود. لذا در دُزهای ثابت ازن با افزایش غلظت کربن فعال، تجزیه ازن و تبدیل آن به HO° افزایش می‌یابد (افزایش نسبت HO° به ازن مولکولی) و این سبب افزایش میزان تجزیه می‌شود.

اثر هم‌افزایی بالای NAC نیز می‌تواند مربوط به تعداد زیاد عوامل سطحی فعال در سطح NAC باشد که در یک غلظت کم NAC محل‌های واکنش برای ازن تزریق‌شده به راکتور وجود دارد و سبب تکثیر زنجیره‌ای در واکنش‌های تولید رادیکال می‌شود. بنابراین NAC می‌تواند به عنوان یک کاتالیست مؤثر در حذف آلاینده‌های خطرناک از آب در فرایند ازن‌زنی استفاده شود. افزایش میزان تجزیه مالاتیون با افزایش غلظت ازن به‌کاررفته در راکتور می‌تواند با افزایش نسبت ازن به مالاتیون (با توجه به مقدار ثابت غلظت مالاتیون درآزمایش)توجیه شود. نتیجه آن افزایش میزان انتقال جرم ازن و سرعت‌بخشیدن به سینتیک واکنش است.

مطالعات قبلی این یافته‌ها را که بیان می‌کند میزان مصرف ازن در راکتور ازن‌زنی در روش ازن‌زنی کاتالیستی بیشتر از روش ازن‌زنی تنهاست، تأیید می‌کنند [۲۹]. بنابراین افزایش تجزیه مالاتیون در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی در مقایسه با ازن‌زنی تنها در هر یک از دُزهای ازن به‌کاررفته در غلظت اولیه می‌تواند به افزایش مصرف و تجزیه ازن به رادیکال HO° در راکتور در حضور کاتالیست مربوط باشد. لیو[5] و همکاران نیز در سال ۲۰۱۳ به حذف COD از فاضلاب‌های حاوی رنگ در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی با اکسید Fe-Cu اشاره کرده‌اند که منجر به افزایش ۳۴ تا ۵۳درصدی حذف با افزایش دُز ازن از ۳/۶ به ۳۰ میلی‌گرم در دقیقه شده است [۳۰].

در پژوهش‌های پیشین در زمینه ازن‌زنی کاتالیستی غلظت‌های بیشتری از دیگر کاتالیست‌ها برای حذف قابل قبول از آلاینده‌ها گزارش شده است؛ این نشان می‌دهد که NAC در غلظت کم یک کاتالیست مناسب و مؤثر برای ازن‌زنی کاتالیستی ترکیبات سمی است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار در سال ۱۳۹۴ است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار در مجموعه آزمایشگاه‌های بهداشت محیط دانشکده بهداشت اجرا شده است. بدین‌وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه، کمیته تحقیقات دانشجویی وکارشناس محترم مجموعه آزمایشگاهی بهداشت محیط تقدیر و تشکر می‌شود.

5. Liu

References

[1] Haji Sharafi GhH, Shokouhfar A. [Replacement of sugarcane herbicides to reduce the use of chemical pesticides and optimum use of agricultural institutions in the Sugarcane fields of Khuzestan (Persian)]. Crop Physiology Journal. 2010; 1(1):45-54.

[2] Moussavi GhR, Hosseini H, Alahabadi A. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH_4Cl-induced activated carbon. Chemical Engineering Journal. 2013; 214:172–179. doi: 10.1016/j.cej.2012.10.034

[3] Kamel F, Rowland AS, Park LP, Anger WK, Baird DD, Gladen BC, et al. Neurobehavioral performance and work experience in Florida farmworkers. Environmental Health Perspectives. 2003; 111(14):1765–72. doi: 10.1289/ehp.6341

[4] Firestone JA, Smith-Weller T, Franklin G, Swanson P, Longstreth WT, Checkoway H. Pesticides and risk of Parkinson disease. Archives of Neurology. 2005; 62(1):91. doi: 10.1001/archneur.62.1.91

[5] Alavanja MCR, Hoppin JA, Kamel F. Health effects of chronic pesticide exposure: Cancer and neurotoxicity. Annual Review of Public Health. 2004; 25(1):155–97. doi: 10.1146/annurev.publhealth.25.101802.123020

[6] Banam CH. [Analysis of the latest report of the environmental situation of the world (Persian)]. Paper presented at: The first national Congress of Healthy and Sustainable Agriculture Production; 2006 March 8. Tabriz, Iran.

[7] The first national festival of healthy and sustainable agriculture production 8 2006 Tabrez Iran

[8] Shayeghi M., Shayeghi S. [Effects of malathion insecticides on the function of cholinesterase enzyme among the agricultural sprayers (Persian)]. Armagan Danesh; 2003; 7(28):31-36.

[9] Dehghani MH, Godini K, Nasseri S, Shayeghi M, Alimohamadi M. [The Effectiveness of Eliminating Malathion from Water (Persian)]. Journal of Babol University of Medical Sciences; 14(1):7-13.

[10] Fadaei AM, Sadeghi M. [Efficacy study on advanced oxidation processes application for pesticides removal from water with emphasis on their cost aspects (Persian)]. Shahrekord University of Medical Sciences Journal. 2013; 15(5):80-89.

[11] Githinji LJM, Musey MK, Ankumah RO. Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater. Water, Air, & Soil Pollution. 2010; 219(1-4):191–201. doi: 10.1007/s11270-010-0697-1

[12] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Prados-Joya G, Ferro-García MA, Bautista-Toledo I. Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime. Journal of Hazardous Materials. 2010; 174(1-3):880–6. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.059

[13] Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environment International. 2009; 35(2):402–17. doi: 10.1016/j.envint.2008.07.009

[14] Kosutic K, Dolar D., Asperger D, Kunst B. Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes. Separation and Purification Technology, 2007; 53(3):244-249. doi: 10.1016/j.seppur.2006.07.015

[15] Kimura K, Hara H. Watanabe.Removal of pharmaceutical compounds by submerged Membrane Bioreactors (MBRs). Desalination. 2005; 178(1-3):135-140. doi: 10.1016/j.desal.2004.11.033

[16] Dantas, RF, Canterino M, Marotta R, Sans C, Esplugas S, Andreozzi R. Bezafibrate removal by means of ozonation: Primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment. Water Research. 2007; 41(12):2525-32. doi: 10.1016/j.watres.2007.03.011

[17] Britto JM, Carmo Ra. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. Química Nova. 2008; 31(1): 114-117. doi: 10.1590/s0100-40422008000100023

[18] Carballa M, Manterola G, Larrea L, Ternes T, Omil F, Lema JM. Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products. Chemosphere. 2007; 67(7): 1444-1452. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.004

[19] Irmak S, Erbatur O, Akgerman A. Degradation of 17β-estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. Journal of Hazardous Materials. 2005; 126(1-3):54–62. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.045

[20] Pocostales J, Alvarez P, Beltrán F. Kinetic modeling of powdered activated carbon ozonation of sulfamethoxazole in water. Chemical Engineering Journal. 2010; 164(1):70-76. doi: 10.1016/j.cej.2010.08.025

[21] Sánchez-Polo M, Salhi E, Rivera-Utrilla J, von Gunten U. Combination of ozone with activated carbon as an alternative to conventional advanced oxidation processes. Ozone: Science & Engineering. 2006; 28(4):237–45. doi: 10.1080/01919510600714170

[22] Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH_4Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. Chemical Engineering Journal. 2013; 217:119–28. doi: 10.1016/j.cej.2012.11.069

[23] Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K. Investigating the potential of carbon activated with NH_4Cl for catalyzing the degradation and mineralization of antibiotics in ozonation process. Chemical Engineering Research & Design. 2015; 97:91–9. doi: 10.1016/j.cherd.2015.03.011

[24] Moussavi G, Alahabadi A, Jalili Darbandi Y. [The study of wastewater treatment at the disinfection customs gates by catalytic ozonation process using activated carbon as the catalyst (Persian)]. Journal of Research in Environmental Health. 2015; 1(1):20-28. doi: 10.22038/jreh.2015.4216

[25] Faria PCC, Órfão JJM, Pereira MFR. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon. Water Research. 2005; 39(8):1461–70. doi: 10.1016/j.watres.2004.12.037

[26] Arslan-Alaton I, Caglayan AE. Ozonation of procaine penicillin G formulation effluent part I: Process optimization and kinetics. Chemosphere. 2005; 59(1):31–9. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.10.014

[27] Arslan-Alaton I, Dogruel S. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. Journal of Hazardous Materials. 2004; 112(1-2):105–13. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.04.009

[28] Li K, Yediler A, Yang M, Schulte-Hostede S, Wong MH. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. Chemosphere. 2008; 72(3):473–8. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.02.008

[29] Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozo-

nation with MgO nanocrystals. Chemical Engineering Journal. 2009; 152(1):1–7.doi: 10.1016/j.cej.2009.03.014

[30] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Prados-Joya G, Ferro-García MA, Bautista-Toledo I. Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime. Journal of Hazardous Materials. 2010; 174(1-3):880–6. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.059

[31] Liu X, Zhou Z, Jing G, Fang J. Catalytic ozonation of Acid Red B in aqueous solution over a Fe–Cu–O catalyst. Separation & Purification Technology. 2013; 115:129–35. doi: 10.1016/j.seppur.2013.05.005