

Sonochemical Oxidation of Phenol using Persulfate Activated by Zerovalent Iron Nanoparticles in Aqueous Environments

Shokouhi R, Poureshgh Y, Almasi H, Shabanloo A*

Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

* *Corresponding author.* Tel: +989186727757 Fax: +98811880509 E-mail:Shabanlo_a@yahoo.com

Received: 6 Oct, 2015 Accepted: 8 Dec, 2015

ABSTRACT

Background & objectives: Phenol is generally found in several industrial wastes and known as environmentally persistent compound. The aim of this study was to evaluate the efficiency of US/PS/nZVI processes to remove phenol from aqueous environments.

Methods: In this experimental study the effect of parameters such as: retention time, pH, persulfate (PS) and zero-valent iron nanoparticles (nZVI) concentrations on phenol removal were evaluated. In all samples the phenol concentration was constant and equal to 100 mg/L. Transmission Electron Microscope (TEM) image was used to determine the characteristics of synthesized nZVI.

Results: The results showed that solution pH to affect significantly phenol removal efficiency. Phenol removal efficiency decreased with increasing pH and after 30 min of the process, the respective removal efficiency at pH 3 and 11 was 89 and 45%.

Increasing PS concentration to >500 mg/l and nZVI concentration >150 mg/l decreased phenol removal efficiencies. The PS and nZVI concentration were optimized at 250 and 150 mg/l to remove 99% of phenol at pH 3 at the end of 30 min of reaction.

Conclusion: Sonochemical oxidation process using activated persulfate along with nZVI could be a promising process for phenol degradation and remediation from wastewater.

Keywords: Phenol; Sonochemical; Persulfate; nZVI.

اکسیداسیون سونوشیمیایی فنل در محیط‌های آبی با کاربرد پرسولفات فعال شده با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

رضا شکوهی^۱، یوسف پور عشق^۲، حلیمه الماسی^۳، امیر شعبانلو^{۲*}

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۸۶۷۲۷۷۵۷ فکس: ۰۸۱۱۸۳۸۰۵۰۹ ایمیل: Shabanlo_a@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: فنل به طور معمول در فاضلاب بسیاری از صنایع وجود دارد و ترکیبی مقاوم در محیط زیست محسوب می‌شود. هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرآیند US/PS/nZVI در حذف فنل از محیط‌های آبی بود. **روش کار:** در این مطالعه تجربی تاثیر پارامترهایی نظیر: تاثیر زمان ماند، pH محلول، غلظت پرسولفات (PS) و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI) در تجزیه فنل مورد بررسی قرار گرفت. غلظت فنل در تمامی نمونه‌ها ثابت و برابر ۱۰۰ mg/L بود. برای تعیین ویژگی nZVI سنتز شده از تصویر میکروسکوپ عبور الکترونی (TEM) استفاده شد. **یافته‌ها:** نتایج حاکی از تاثیر چشمگیر pH محلول در کارایی حذف فنل بود، با افزایش pH محلول کارایی حذف فنل کاهش یافت، به طوری که بعد از ۳۰ min از فرآیند؛ کارایی حذف فرآیند در pH برابر ۳ و ۱۱ به ترتیب ۸۹ و ۴۵ درصد بدست آمد. افزایش غلظت PS از ۵۰۰ mg/L و افزایش غلظت nZVI از ۱۵۰ mg/L سبب کاهش کارایی فرآیند گردید. برای حذف ۹۹ درصد فنل در pH برابر ۳ و در پایان ۳۰ min غلظت مورد نیاز PS و nZVI به ترتیب برابر ۲۵۰ و ۱۵۰ mg/L بود.

نتیجه گیری: فرآیند اکسیداسیون سونوشیمیایی با کاربرد پرسولفات فعال شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی می‌تواند یک فرآیند نویدبخش برای حذف فنل و تصفیه فاضلاب‌های صنعتی باشد.

واژه‌های کلیدی: فنل، سونوشیمیایی، پرسولفات، نانوذره آهن صفر

دریافت: ۹۴/۷/۱۴ پذیرش: ۹۴/۹/۱۷

مقدمه

سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا فنل را در گروه آلاینده‌های دارای الویت طبقه‌بندی کرده و خواستار کاهش غلظت آن به کمتر از ۱ mg/L در پساب خروجی از صنایع است (۴). روش‌های متنوعی جهت حذف فنل از آب و فاضلاب مطالعه شده است، که شامل روش‌های بیولوژیکی، استخراج، اکسیداسیون مرطوب (۵)، جذب با کربن فعال و اکسیداسیون شیمیایی است (۳). محدودیت‌ها و نواقص موجود در این فرآیندها و عملیات را می‌توان با کاربرد فناوری‌های جایگزین بهبود بخشید، در این میان، در چند سال اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته با

تصفیه فاضلاب‌های صنعتی یکی از نگرانی‌های رو به رشد جوامع امروزی، در بحث بهداشت محیط زیست محسوب می‌شود، در میان آلاینده‌های سمی فاضلاب‌های صنعتی، فاضلاب‌های حاوی فنل به دلیل قابلیت زیست تخریب پذیری کم و سمیت بالا از مشکلات جدی برای محیط زیست محسوب می‌شود (۱). صنایعی که به طور عمده این ترکیبات را وارد محیط زیست می‌کنند شامل صنایع تولید زغال کک، تهیه پلاستیک، کاغذ، پالایشگاه‌های نفت، سرامیک و فرآیندهای رزین و فولاد است (۲،۳). به همین دلیل

حباب‌ها خواهد شد (۱۱،۱۲). در این رابطه زآو^۲ و همکاران از فرآیند US/PS/Fe⁰ برای اکسیداسیون آنتی بیوتیک سولفادیازین استفاده کردند، در این مطالعه با افزایش نسبت PS به Fe⁰ از ۱ به ۱۰/۱ تا ۱ به ۱ کارایی حذف آنتی بیوتیک افزایش داشت، همچنین حداکثر کارایی در pH برابر ۳ بدست آمد (۱۳). با توجه به تحقیقات صورت گرفته در این زمینه هدف از پژوهش حاضر، بررسی کارایی فرآیند سونوشیمیایی US/PS/nZVI در حذف فنل از محیط‌های آبی بود. در تابش ثابت ۴۰ kH امواج US تاثیر پارامترهای موثر در فرآیند نظیر زمان ماند، pH محلول، غلظت پرسولفات (PS) و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی مطالعه شد.

روش کار

مواد و وسایل

فنل (خلوص ۹۹/۵٪)، هیدروکسید آمونیوم ۵ N، فری سیانید پتاسیم، ۴-آمینوآنتی پیرین، بافر فسفات، اسیدسولفوریک، سدیم هیدروکسید، سولفات فروس ۷ آبه، بورو هیدرید سدیم، نشاسته، اتانول و پتاسیم پرسولفات تهیه شده از شرکت مرک آلمان تهیه و مصرف شد، pH متر دیجیتالی ساخت شرکت HACH آلمان، اسپکتروفتومتر DR5000 ساخت شرکت HACH آلمان، دستگاه دیجیتالی همسوکننده جریان برق مدل PS-405.

مشخصات پیلوت و روش کار

این مطالعه تجربی در تابستان سال ۱۳۹۲ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. یک راکتور جریان منقطع از جنس پلکسی گلاس به حجم ۱۲۵۰ mL حاوی ۱۰۰۰ mL نمونه در داخل حمام امواج US با توانایی ایجاد فرکانس و قدرت به ترتیب ۴۰ و ۳۵۰ W مورد تابش قرار گرفت. در تمام آزمایشات محتویات داخل راکتور در دمای ۲۵ درجه

توجه به ویژگی‌های که دارند مورد توجه محققان قرار گرفته است (۲). آنیون پرسولفات (S₂O₈²⁻) یا PS با پتانسیل اکسیداسیون V ۲/۰۱ یکی از ترکیبات مورد استفاده در اکسیداسیون ترکیبات آلی است؛ ارزان بودن، اکسیداسیون غیرانتخابی، پایداری بالای رادیکال تولیدشده از آن در شرایط مختلف، حلالیت بالا، داشتن شکل جامد و در نتیجه سهولت در جابجایی و ذخیره‌سازی از مزایای این ماده نسبت به پراکسید هیدروژن (H₂O₂) است (۶). اما توانایی PS در تجزیه مواد آلی در دمای اتاق با سینتیک کند انجام می‌شود، لذا برای تسریع فرآیند لازم است PS را فعال کرد؛ در این میان حرارت، نور UV و انتقال الکترون توسط فلزات واسطه (Me²⁺) برای فعال سازی PS استفاده می‌شود، تولید رادیکال سولفات (SO₄⁻) با پتانسیل اکسیداسیون V ۲/۶ محصول نهایی فعال‌سازی PS است (۷،۸). واکنش ۱ فعال‌سازی شیمیایی PS با فلز واسطه را نشان می‌دهد:

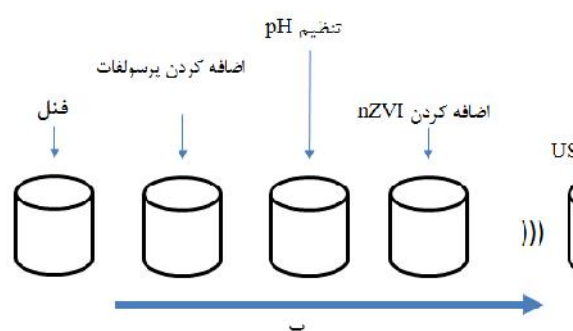
واکنش ۱: $S_2O_8^{2-} + Me^{2+} \rightarrow SO_4^{-} + Me^{3+} + SO_4^{2-}$
در میان فلزات بیشترین کاربرد مربوط به آهن دوز ظرفیتی (Fe²⁺) است که نیاز به مقادیر زیاد، تولید زیاد لجن و مصرف رادیکال‌های SO₄⁻ در غلظت‌های بالا از مشکلات اصلی این فعال‌ساز است (۹). به دلیل مشکلات مرتبط با کاربرد این فعال‌کننده در این مطالعه از nZVI^۱ یا (Fe⁰) استفاده شد که قادر است به عنوان منبع دائمی Fe²⁺ عمل کند و آهن را به طور پیوسته وارد واکنش کند. واکنش Fe⁰ با PS در غالب واکنش‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است (۱۰):

واکنش ۲: $S_2O_8^{2-} + Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-}$
واکنش ۳: $S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{-} + Fe^{3+} + SO_4^{2-}$
اکسیداسیون پیشرفته با امواج اولتراسونیک (US) بر مبنای کاویتاسیون صوتی سبب ایجاد میکروحباب‌هایی در آب شده که دارای دمایی معادل ۵۰۰۰ K⁰ و فشاری برابر ۱۰۰۰ atm است که در نهایت منجر به تشکیل رادیکال‌های .OOH، .OH، H و O در اطراف

² Zou

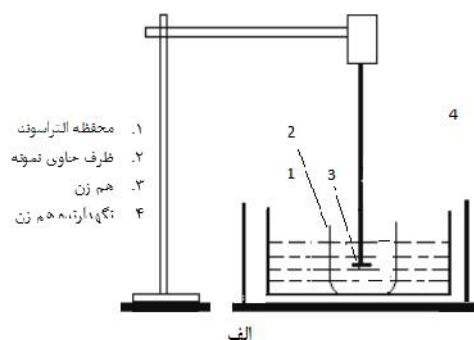
¹ Nano-Zero Valent Iron

و nZVI (۲۵ تا ۵۰۰ mg/L) در کارایی فرآیند بررسی شد. حجم نمونه برداشتی ۱۰ mL بود، قبل از آنالیز و به منظور رفع اثر سوء لخته‌ها در قرائت، نمونه‌ها به مدت ۳ min با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند. مقادیر جذب فنل باقی مانده در نمونه‌ها طبق دستورالعمل ۵۵۳۰D Standard Method با روش نورسنجی مستقیم توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج ۵۰۰ nm اندازه‌گیری شد (۱۴). برای تبدیل مقادیر جذب به غلظت بر مبنای mg/L: منحنی استاندارد غلظت- جذب تهیه شد؛ برای این منظور غلظت‌های معلوم ۱ تا ۱۰ mg/L فنل تهیه و میزان جذب آنها تعیین گردید. داده‌ها در نرم افزار Excel وارد و منحنی استاندارد رسم گردید.



شکل ۱. الف شماتیک طرح مورد مطالعه - ب نمایی از مراحل تهیه نمونه

سانتی‌گراد و در نور محیط توسط هم‌زن قائم با سرعت ۱۰۰ rpm هم زده شد. شماتیک راکتور مورد استفاده در این پژوهش و مراحل کار در شکل ۱ قسمت الف و ب نشان داده شده است. در تمام نمونه‌ها غلظت فنل برابر ۱۰۰ mg/L و از محلول استوک (۱ gr در ۱۰۰۰ mL آب مقطر) تهیه و استفاده شد، همچنین غلظت‌های مورد نیاز PS به صورت دستی و جریان منقطع وارد راکتور شد، برای تنظیم pH از اسید سولفوریک ۰/۱ M و سود ۰/۱ N استفاده شد. به منظور جلوگیری از لخته شدن آهن در نمونه‌ها اضافه کردن غلظت‌های مورد نیاز nZVI بعد از تنظیم pH صورت گرفت. در مرحله اول تاثیر زمان ماند (۵ min تا ۶۰) و سپس به ترتیب تاثیر pH در محدوده ۳ تا ۱۱، غلظت PS (۲۵ تا ۱۰۰۰ mg/L)



شد، nZVI به شدت در حضور اکسیژن به Fe^{3+} اکسید می‌شود، به همین دلیل سنتز و مصرف باید روزانه باشد یا از ترکیباتی نظیر نشاسته برای پوشش nZVI استفاده گردد. به منظور تایید ساختار نانو nZVI سنتز شده از آنالیز TEM (Hitachi H-800 Japan) استفاده شد (۱۵).

یافته‌ها

نتایج تصویر TEM از nZVI

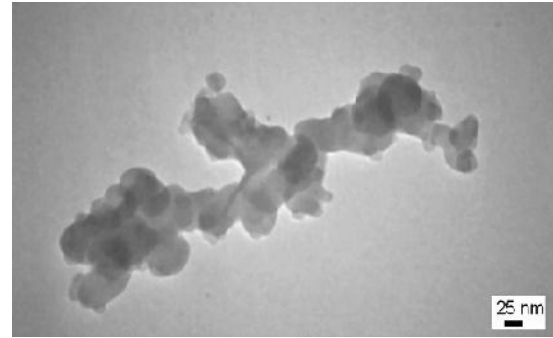
تصویر nZVI سنتز شده خالص در شکل ۲ قابل مشاهده است.

سنتز nZVI و تعیین ویژگی آن

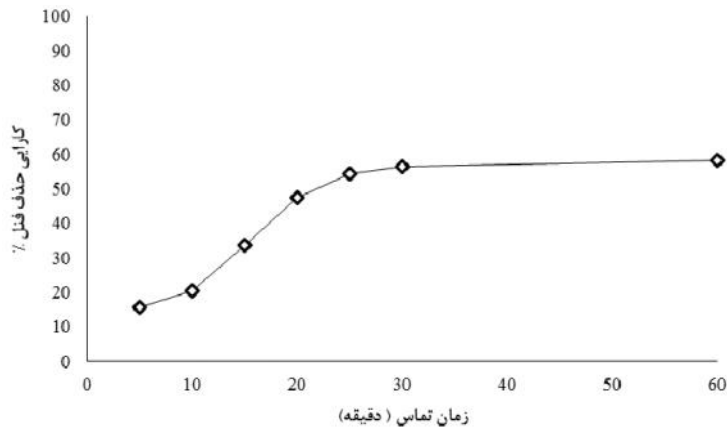
روش احیاء بورو هیدرید سدیم ($NaBH_4$) به منظور سنتز nZVI استفاده شد. طبق این روش در حدود ۱۰ gr از سولفات فرو ۷ آب به ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) در ۱۰۰ mL از مخلوط ۳۰٪ اتانول و ۷۰٪ آب مقطر حل شد، pH محلول روی ۶/۸ تنظیم شد. در حدود ۱/۸ gr از پودر $NaBH_4$ به صورت تدریجی به محلول در حال اختلاط اضافه شد. سپس اختلاط به مدت ۲۰ min انجام شد. در نهایت ذرات با سانتریفیوژ ۵۰۰ rpm از محلول جدا و چندین بار توسط اتانول و آب مقطر شستشو شد و سپس در دمای محیط خشک

بررسی تاثیر زمان ماند در کارایی حذف فنل در فرآیند US/PS/nZVI

شکل ۳ نتایج حاصل از تاثیر زمان ماند در کارایی حذف فنل در فرآیند مذکور را نشان می‌دهد. کارایی حذف فنل در بازه زمانی ۵ تا ۳۰ min دارای روند افزایشی بوده به طوری که در پایان ۳۰ min کارایی به حدود ۵۶٪ رسید. افزایش بیشتر زمان ماند به ۶۰ min کارایی را به حدود ۵۸٪ رسانید که در مقایسه با زمان ۳۰ min کارایی حذف فنل افزایش چندانی نداشت. لذا زمان ۳۰ min به عنوان زمان ماند بهینه با شرایط مفروض تعیین شد.



شکل ۲. تصویر TEM از nZVI

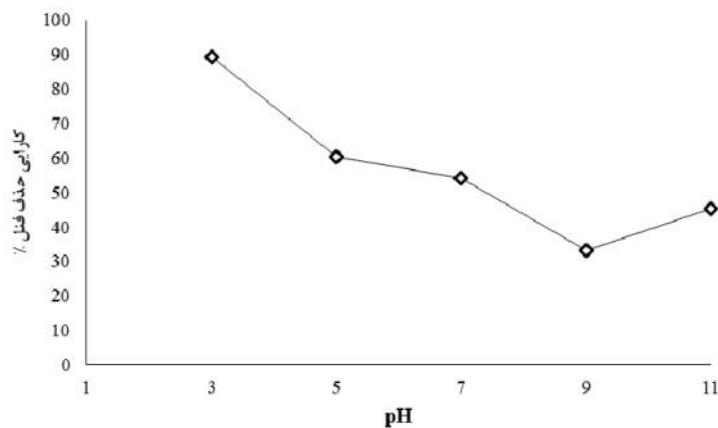


شکل ۳. بررسی تاثیر زمان ماند در کارایی حذف فنل در فرآیند US/PS/nZVI

(فنل برابر ۱۰۰ mg/L، فرکانس US برابر ۴۰ kHz، pH برابر ۷، PS برابر ۲۵۰ mg/L، nZVI برابر ۱۰۰ mg/L)

افزایش pH به ۵ و ۷ کارایی کاهش و به ترتیب به حدود ۵۴ و ۳۳٪ رسید. افزایش pH از ۹ به ۱۱ کارایی را تا حدودی افزایش و به حدود ۴۵٪ رسانید.

بررسی تاثیر pH در کارایی حذف فنل در فرآیند US/PS/nZVI
شکل ۴ بیانگر تاثیر مهم pH بر کارایی حذف فنل است، در pH برابر ۳ کارایی حذف فنل در حدود ۸۹٪ و با



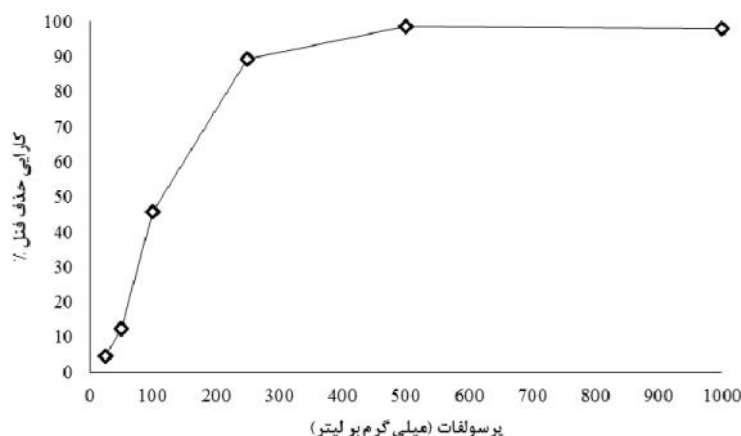
شکل ۴. بررسی تاثیر pH در کارایی حذف فنل در فرآیند US/PS/nZVI

(فنل برابر ۱۰۰ mg/L، فرکانس US برابر ۴۰ kHz، زمان برابر ۳۰ min، PS برابر ۲۵۰ mg/L، nZVI برابر ۱۰۰ mg/L)

بررسی تاثیر غلظت PS در کارایی حذف فنل در فرآیند US/PS/nZVI

حدود ۸۹٪ در غلظت ۲۵۰ mg/L و ۹۸٪ در غلظت ۵۰۰ رسید، این درحالی بود که در غلظت PS ۱۰۰۰ کارایی حذف فنل حدود ۹۸٪ مشاهده شد.

مطابق شکل ۵ با افزایش غلظت PS از ۲۵ تا ۵۰۰ mg/L کارایی حذف فنل افزایش یافت، به طوری که کارایی حذف از حدود ۵٪ در غلظت ۲۵ mg/L به

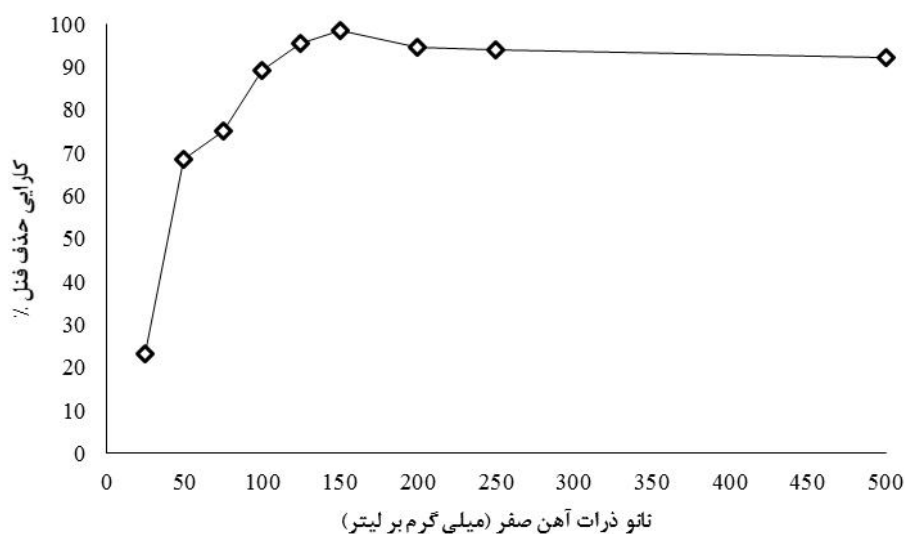


شکل ۵. بررسی تاثیر غلظت PS در کارایی حذف فنل در فرآیند US/PS/nZVI (فنل برابر ۱۰۰ mg/L، فرکانس US برابر ۴۰ kHz، زمان برابر ۳۰ min، pH برابر ۳، nZVI برابر ۱۰۰ mg/L)

بررسی تاثیر غلظت nZVI در کارایی حذف فنل در فرآیند US/PS/nZVI

برابر ۹۸٪ در غلظت ۱۵۰ mg/L nZVI مشاهده شد و با افزایش غلظت nZVI از ۱۵۰ به ۵۰۰ کارایی فرآیند کاهش و به حدود ۹۲٪ رسید.

نمودار ۶ نشان می‌دهد افزایش غلظت nZVI در نمونه‌ها سبب افزایش کارایی فرآیند US/PS/nZVI در حذف فنل می‌شود، بیشترین کارایی حذف فنل



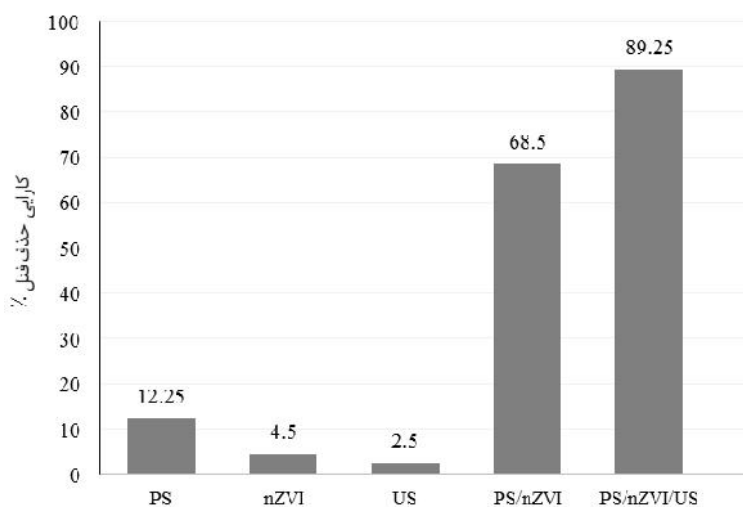
شکل ۶. بررسی تاثیر غلظت nZVI در کارایی حذف فنل در فرآیند US/PS/nZVI (فنل برابر ۱۰۰ mg/L، فرکانس US برابر ۴۰ kHz، زمان برابر ۳۰ min، pH برابر ۳، PS برابر ۲۵۰ mg/L)

بررسی تاثیر امواج US و کارایی اجزای شرکت کننده

در فرآیند به صورت مجزا

همانطور که از شکل ۷ مشخص است، کارایی حذف فنل در کاربرد مجزا PS در حدود ۱۲٪ می‌باشد، همچنین در کاربرد مجزا nZVI و امواج US کارایی حذف به ترتیب برابر ۴/۵ و ۲/۵٪ بود. این در حالی است که کاربرد هم زمان PS/nZVI کارایی را تا

۶۸/۵٪ رسانید، که این بدان معنی است که کاربرد هم زمان این دو ترکیب کارایی بیشتری از مجموع کارایی آنها به صورت مجزا دارد. همچنین همراه شدن امواج US در فرآیند US/PS/nZVI کارایی را تا حدود ۸۹٪ افزایش می‌دهد. نتایج به صورت نمودار ستونی شکل ۷ قابل مقایسه است.



شکل ۷. کارایی اجزای شرکت کننده در فرآیند به صورت مجزا

(فنل برابر ۱۰۰ mg/L، فرکانس US برابر ۴۰ kHz، زمان برابر ۳۰ min، pH برابر ۳، nZVI برابر ۱۰۰ mg/L، PS برابر ۲۵۰ mg/L)

بحث

تصویر TEM از nZVI سنتز شده ایجاد ساختار متراکم کروی با اتصال زنجیره مانند را نشان می‌دهد. با توجه به مقیاس تصویر TEM، قطر نانو ذرات سنتز شده در حدود ۱۲/۵ تا ۵۰ nm است. نتایج مربوط به آنالیز تصویر TEM با مطالعه پانگ پنگ^۱ در زمینه کاربرد ذرات نانو مقیاس آهن همراه با امواج میکروویو در حذف رنگ حلال آبی و راکتیو زرد (۱۶) و مطالعه پما^۲ در رابطه با جذب آنتیموان با nZVI دارای مطابقت است (۱۷).

pH محلول تاثیر گذارترین پارامتر در کارایی فرآیندهای شیمیایی می‌باشد، در فرآیند فعال سازی

PS با آهن، pH هم دارای تاثیر مستقیم بر گونه و حالت آهن مورد نیاز PS دارد و هم بر تعیین گونه غالب رادیکال تولیدی موثر است، در pHهای بالای ۴ یونهای Fe^{2+} به گونه Fe^{3+} تبدیل می‌شود، که توانایی کمی در فعال سازی PS و تولید رادیکال SO_4^- دارد، با افزایش بیشتر pH، یونهای Fe^{3+} به صورت هیدروکسید فریک در می‌آید و تولید لجن را افزایش می‌دهد، همچنین با افزایش pH آهن به فرم جامد و کلوئیدی ($FeOH^+$) در می‌آید که توانایی شرکت در فرآیند فعال سازی را ندارد، چرا که یونهای آهن تنها در حالت محلول قادر به فعال سازی PS هستند (واکنش ۴) (۱۱).



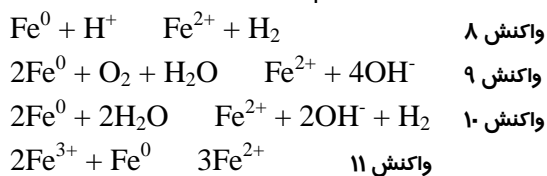
¹ Yanpeng

² Pema

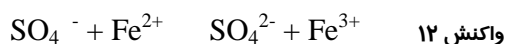
توان آن برابر ۱ KW بود. نتایج نشان داد کارایی حذف در شرایط اسیدی با pH برابر ۲/۵ تا ۴ بیشتر و سریعتر از شرایط قلیایی با pH برابر ۱۰ است. کارایی فرآیند ترکیبی $US/Na_2S_2O_8/FeSO_4$ برابر ۳۱/۵۷٪ بدست آمد (۲۲).

همچنین در راکتور سونولیز تحت شرایط اسیدی رادیکال سوپراکسید (O_2^-) موجود با یون‌های هیدروژن موجود در محلول واکنش داده و رادیکال پرهیدروکسیل (HO_2) تولید می‌کند (واکنش ۷) که در نهایت به تولید رادیکال OH ختم می‌شود (۲۳).

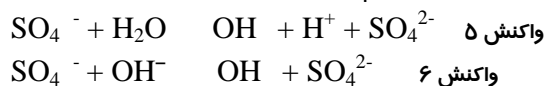
واکنش ۷ $O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2$
در واکنش بین nZVI، PS/nZVI قادر است به عنوان منبعی برای تولید آهسته و پیوسته یون‌های Fe^{2+} عمل کند، واکنش‌های ۹ تا ۱۱ تولید Fe^{2+} از nZVI را نشان می‌دهد، در بین این واکنش‌ها، واکنش ۹ تنها در شرایط اسیدی با pH حدود ۳ انجام می‌شود، مزیت دیگر nZVI این است که قادر است توسط واکنش ۱۱ Fe^{3+} را به Fe^{2+} احیاء و دوباره وارد چرخه فعال سازی کند و مصرف آهن را کم کند (۲۴، ۲۵).



در مطالعه‌ای که قوآج^۳ به بررسی کارایی فرآیند PS/ micrometric Fe^0 در حذف سولفامتازول پرداخت، غلظت بهینه Fe^0 برابر ۲/۲۳ mM بدست آمد، افزایش غلظت Fe^0 به ۴/۴۶، ۸/۹۲ و ۱۸/۸۵ سبب کاهش کارایی فرآیند گردید (۸). دلیل این کاهش کارایی با افزایش غلظت Fe^{2+} از مقادیر مشخص وقوع پدیده خود فرونشانی و جذب رادیکال‌های SO_4^- با Fe^{2+} توسط واکنش ۱۲ اشاره کرد (۱۰).



با افزایش بیشتر pH به بالای ۹، گونه‌های اوکسی هیدروکسیدهای فریک ($Fe(OH)^+$ ، $Fe(OH)_2$ ، $Fe(OH)_3$ و $Fe_2(OH)_3^{4+}$) تولید می‌گردد که این گونه از آهن توانایی بسیار اندکی در فعال سازی PS دارند (۱۸). همچنین با تغییر pH محصول فعال سازی PS با Fe^{2+} که به تولید رادیکال SO_4^- منجر می‌شود، می‌تواند تا تغییر کند و واکنش را به سمت تولید رادیکال هیدروکسیل (OH) سوق دهد امکان انجام این واکنش‌ها در شرایط قلیایی بیشتر است. طبق واکنش ۳ در pHهای زیر ۷ به خصوص ۳ تا ۵ برتری با واکنش تولید رادیکال SO_4^- است، مطابق واکنش ۵ هنگامی که pH بین ۷ تا ۹ باشد هر دو رادیکال در سیستم حضور دارند و در شرایط قلیایی به خصوص pHهای بالای ۱۲ همانطور که واکنش ۶ نشان می‌دهد رادیکال SO_4^- با یون‌های هیدروکسیل (OH^-) واکنش می‌دهد و OH تولید می‌گردد، لذا حضور رادیکال OH برتری خواهد داشت و از آنجایی که در شرایط قلیایی پتانسیل اکسیداسیون OH به شدت کاهش پیدا می‌کند کارایی فرآیند حتی در حضور غالب این رادیکال کم خواهد بود (۱۹).



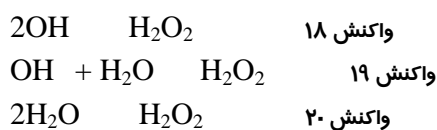
علی خان و همکاران در یک مطالعه مقایسه‌ای با عنوان اکسیداسیون تخریبی آتراین در محلول‌های آبی با فرآیندهای $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ ، $UV/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ و $UV/HSO_5^-/Fe^{2+}$ ؛ بهترین pH در فرآیند $UV/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ را ۳ بدست آوردند (۲۰). رآئو^۱ و همکاران با فرآیند PS/ Fe^{2+} به بررسی تجزیه carbamazepine پرداختند، pH بهینه در فرآیند برابر ۳ بدست آمد (۲۱). باگال^۲ و همکاران در پژوهشی به بررسی حذف ۲، ۴-دی نیتروفلن با فرآیندهای هیبریدی بر پایه امواج اولتراسوند پرداخت. شدت امواج اولتراسوند برابر ۲۵ KHz و

³ Ghauch

¹ Rao

² Bagal

در منابع آبی دارند نتایج مطالعات متعدد در چند سال اخیر نشان داد که کاربرد این امواج به تنهایی و به صورت مجزا به دلیل کارایی کم، نیاز به زمان و انرژی زیاد محدود و قابلیت استفاده در مقیاس‌های بزرگ را ندارد برای غلبه بر این مشکل فرآیند سونوشیمیایی به صورت ترکیبی با فرآیندهای دیگر نظیر US/O_3 ، US/H_2O_2 ، ترکیب با فرآیندهای الکتروشیمیایی مانند $US/Electro\ Fenton$ ، ترکیب با فرآیند فنتون، ترکیب با فرآیندهای نوری و فوتوکاتالیستی انجام می‌شود (۱۱).



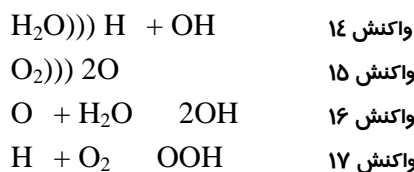
طبق مطالعه وانگ^۲ و همکاران در زمینه کاربرد فرآیند $US/PS/Fe^0$ برای اکسیداسیون رنگ اسید نارنجی ۷ در کاربرد مجزای امواج US ، PS و Fe^0 کارایی حذف مشاهده نشد، اما در فرآیند همزمان $US/PS/Fe^0$ در حدود ۹۰٪ رنگ در ۲۰ min حذف گردید (۳۰). در مطالعه‌ای لیو^۳ در زمینه کاربرد فرآیند $US/Fenton$ در تجزیه فاضلاب رنگریزی اسید قرمز روشن^۴ انجام داد کارایی فرآیند مجزای فنتون و US به ترتیب برابر ۴۰ و ۴ درصد بود، هم افزایی فرآیند ترکیب شده $US/Fenton$ بسیار چشمگیر و دارایی کارایی ۹۰ درصد بود (۳۱).

نتیجه گیری

نتایج حاکی از تاثیر چشم گیر pH محلول در کارایی حذف فنل بود، با افزایش pH محلول کارایی حذف فنل کاهش یافت، به طوری که بعد از ۳۰ min از فرآیند؛ کارایی حذف فرآیند در pH برابر ۳ و ۱۱ به ترتیب ۸۹ و ۴۵٪ بدست آمد. افزایش غلظت PS از ۵۰۰ mg/L و افزایش غلظت $nZVI$ از ۱۵۰ mg/L سبب کاهش کارایی فرآیند گردید. برای حذف ۹۹٪

افزایش غلظت PS به عنوان منبع اصلی تولید رادیکال SO_4^- سبب افزایش کارایی خواهد شد، هائو^۱ در مطالعه‌ای به بررسی اثر تشدید PS در تجزیه سونو شیمیایی آمونیوم پر فلورو اوکتانوات ($APFO$) که دارای ویژگی‌های چون مقاومت و قابلیت تجمع بیولوژیکی بود پرداخت. پارامترهای چون قدرت اولتراسونیک، غلظت PS ، pH و غلظت $APFO$ بررسی شد. در غلظت اولیه $APFO$ برابر $\mu\text{mol/L}$ ۴۶/۴ و زمان ۱۲۰ min و در عدم حضور PS کارایی برابر ۳۵/۵٪ بود، زمانی که $mmol/L$ ۱۰ از PS به واکنش اضافه شد، کارایی حذف به ۵۱/۲٪ رسید. افزایش غلظت PS از $mmol/L$ ۱۰ نه تنها کارایی را افزایش نداد بلکه سبب کاهش کارایی نیز گردید (۲۶). در رابطه با غلظت مصرفی PS افزایش غلظت این ماده از حد خاصی نه تنها کارایی حذف آلاینده مورد نظر را افزایش نمی‌دهد بلکه به عاملی برای ریبایش و مصرف رادیکال‌های SO_4^- موجود در محلول آبی شده که باعث کاهش کارایی فرآیند خواهد شد واکنش ۱۳ این پدیده را نشان می‌دهد (۲۷).

واکنش ۱۳
 $S_2O_8^{2-} + SO_4^- \rightarrow S_2O_8^- + SO_4^{2-}$
 در راکتور سونوشیمیایی تحت تاثیر مستقیم امواج US بر مولکول‌های آب و مولکول‌های اکسیژن طبق واکنش‌های ۱۴ و ۱۵ رادیکال‌های OH ، H و O ایجاد می‌گردد (۲۸). در ادامه طبق واکنش‌های ۱۶ و ۱۷ رادیکال‌های OOH ، OH ، تولید می‌شود (۲۹).



امواج US به دلیل توانایی در تولید مستقیم H_2O_2 در محلول می‌تواند کارایی فرآیند همزمان US و سایر فرآیندهای اکسیداسیون را افزایش دهد واکنش ۱۸ تا ۲۰ این فرآیند را تشریح می‌کند. علی رغم محاسن و کاربردهایی که امواج US در بحث تصفیه آلاینده‌ها

² Wang

³ Liu

⁴ Acid Scarlet

¹ Hao

فنل در pH برابر ۳ در پایان ۳۰ min غلظت مورد نیاز PS و nZVI به ترتیب برابر ۲۵۰ و ۱۵۰ mg/L بود.

References

- 1- Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of hazardous materials*. 2008;160(2):265-88.
- 2- Babuponnusami A, Muthukumar K. Degradation of Phenol in Aqueous Solution by Fenton, Sono-Fenton and Sono-photo-Fenton Methods. *CLEAN-Soil, Air, Water*. 2011;39(2):142-7.
- 3- Abdelwahab O, Amin N, El-Ashtoukhy E. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of hazardous materials*. 2009;163(2):711-6.
- 4- Kermani M, Gholami M, Gholizade A, Farzadkia M, Esrafil A. Effectiveness of Rice Husk Ash in Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions, Equilibrium and Kinetics Studies. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;5(1):107-20. (in Persian)
- 5- Santos A, Yustos P, Gomis S, Ruiz G, Garcia-Ochoa F. Reaction network and kinetic modeling of wet oxidation of phenol catalyzed by activated carbon. *Chemical engineering science*. 2006;61(8):2457-67.
- 6- Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Separation and Purification Technology*. 2012;84(0):147-52.
- 7- Oh S-Y, Kang S-G, Kim D-W, Chiu PC. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides. *Chemical Engineering Journal*. 2011;172(2-3):641-6.
- 8- Ghauch A, Ayoub G, Naim S. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe⁰ in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2013;228(0):1168-81.
- 9- Oh S-Y, Kang S-G, Chiu PC. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. *Science of The Total Environment*. 2010;408(16):3464-8.
- 10- Rodriguez S, Vasquez L, Costa D, Romero A, Santos A. Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere*. 2014;101:86-92.
- 11- Li Y, Hsieh W-P, Mahmudov R, Wei X, Huang C. Combined ultrasound and Fenton (US-Fenton) process for the treatment of ammunition wastewater. *Journal of hazardous materials. Journal of Hazardous Materials*. 2012; 244-245(0): 403-411
- 12- Ioan I, Wilson S, Lundanes E, Neculai A. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;142(1):559-63.
- 13- Zou X, Zhou T, Mao J, Wu X. Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced Fe⁰/persulfate Fenton-like system. *Chemical Engineering Journal*. 2014; 257(0):36-44.
- 14- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters*. 21std. Washington, DC: American Public Health Association (APHA); 2005.
- 15- Arjunan B, Karuppan M. Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron. *Separation and Purification Technology*. 2012; 98:130-5.
- 16- Yanpeng M, Zhenqian X, Wenlong W, Chunyuan M, Qinyan Y. Kinetics of Solvent Blue and Reactive Yellow removal using microwave radiation in combination with nanoscale zero-valent iron. *Journal of Environmental Sciences*. 2015; 30:164-172.
- 17- Pema D, Dulasiri A, Baoshan X. Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): Ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (IC- ICP-MS) study. *Microchemical Journal*. 2014;116:15-23.
- 18- Zhou L, Zheng W, Ji Y, Zhang J, Zeng C, Zhang Y. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;263, Part 2(0):422-30.
- 19- Romero A, Santos A, Vicente F, González C. Diuron abatement using activated persulfate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. *Chemical Engineering Journal*. 2010;162(1):257-65.

- 20- Khan JA, He X, Khan HM, Shah NS, Dionysiou DD. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ and UV/HSO₅⁻/Fe²⁺ processes: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 218(0):376-83.
- 21- Rao YF, Qu L, Yang H, Chu W. Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process. *Journal of Hazardous Materials* 2014; 268:23-32.
- 22- Bagal MV, Lele BJ, Gogate PR. Removal of 2,4-dinitrophenol using hybrid methods based on ultrasound at an operating capacity of 7 L. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013; 20:1217-25.
- 23- Thongkrua S, Ratanatamskul C. Simultaneous Removal of Lignin and 2, 4-Dichlorophenol in Pulp and Paper Mill Wastewater Using a Supervibration-photocatalytic Reactor. *Modern Applied Science*, 2011;5:92-100.
- 24- Taha M.R, Ibrahim A.H. Characterization of nano zero-valent iron (nZVI) and its application in sono-Fenton process to remove COD in palm oil mill effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.2014; 2:1-8.
- 25- Deng J, Shao Y, Gao N, Deng Y, Tan C, Zhou S. Zero-valent iron/persulfate(Fe⁰/PS) oxidation acetaminophen in water. *Int J Environ Sci Technol*. 2014; 11:881-90.
- 26- Hao F, Guo W, Wang A, Leng Y, Li H. Intensification of sonochemical degradation of ammonium perfluorooctanoate by persulfate oxidant. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014; 21:554-8.
- 27- Liang C, Wang Z-S, Bruell CJ. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*. 2007; 66(1):106-13.
- 28- Chen F, Li Y, Cai W, Zhang J. Preparation and sono-Fenton performance of 4A-zeolite supported -Fe₂O₃. *Journal of hazardous materials*. 2010; 177(1):743-9.
- 29- Naddeo V, Belgiorno V, Kassinos D, Mantzavinos D, Meric S. Ultrasonic degradation, mineralization and detoxification of diclofenac in water: optimization of operating parameters. *Ultrasonics sonochemistry*. 2010; 17(1):179-85.
- 30- Wang X, Wang L, Li J, Qiu J, Cai C, Zhang H. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Separation and Purification Technology*. 2014; 122(0):41-6.
- 31- Liu T, He FW, Zhang YQ. Synergistic Degradation of Acid Scarlet Dyeing Wastewater by the Ultrasound/Fenton Method. *Applied Mechanics and Materials*. 2014; 448:34-7.